

Səbət

**M.R.BAYRAMOV, M.M.HACIYEV,
M.R.MİRZƏYEVA, İ.Q.MƏMMƏDOV**

**NEFT KİMYASI VƏ
NEFT-KİMYA SİNTEZİNDƏN
PRAKTİKUM**

Ali məktəb tələbələri üçün dərs vəsaiti

*Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi
Elmi-Metodik Şurası «Kimya və kimya
texnologiyası» bölməsinin 03.10.2006-cı il
tarixli 35 sayılı protokolu ilə dərs vəsaiti kimi
təsdiq olunmuşdur.*

BAKI –2007

662H
* N 34

RƏYÇİLƏR:

- *kimya elmləri doktoru, prof. M.M.Mövsumzadə*
- *kimya elmləri doktoru, prof. M.A.Allahverdiyev*

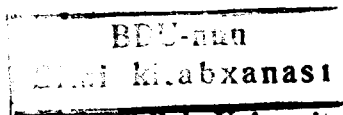
ELMİ REDAKTORU:

kimya elmləri doktoru, prof. O.H.Əkbərov

Bayramov M.R., Hacıyev M.M., Mirzəyeva M.R., Məmmədov İ.Q. Neft kimyası və neft-kimya sintezindən praktikum. Dərs vəsaiti. Bakı, Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2007, 359s.

Dərs vəsaiti Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin təsdiq etdiyi proqram əsasında yazılmış, neft kimyası və neft-kimyəvi sintezdən laboratoriya məşğələlərinin müasir səviyyədə qoyuluşundan və tədrisindən bəhs edir. Kitabda neft kimyasından və neft-kimyəvi sintezdən oxunan mühazirə materialları laboratoriya məşğələləri ilə sıx surətdə əlaqələndirilir və hərtərəfli, tələbələrin asan qavraması səviyyəsində verilir.

Dərs vəsaiti ali məktəblərin kimya və kimya texnologiyası fakültələrinin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Vəsait neft-kimya sənayesində işləyən mühəndis-texniki işçilər və aspirantlar üçün də faydalı ola bilər.



© Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2007

MÜNDƏRİCAT

səh.

Giriş..... 9

I fəsil. Kimya laboratoriyalarında iş zamanı təhlükəsizlik texnikası.....	11
1.1. Ümumi qaydalar	12
1.2. Təhlükə mənbəyi və iş zamanı təhlükəsizlik tədbirləri... ..	15
1.3. Laboratoriyada iş zamanı yanğın təhlükəsi və yanğının söndürülmə yolları	
1.4. Elektrik cərəyanı ilə işləyən zaman təhlükəsizlik tədbirləri	17
1.5. Aşındırıcı və zəhərli maddələr	19
1.6. İlk yardımın göstərilməsi	20

II fəsil. Neft nümunələrinin götürülməsi, tədqiqata hazırlanması və analiz üsulları	22
2.1. Nümunənin neft çənlərindən götürülməsi	22
2.2. Nümunənin boru kəmərlərindən götürülməsi	25
2.3. Neftdə həll olmuş qazların analizi	26
2.4. Neft və neft məhsullarında suyun təyini.....	28
2.5. Neft və neft məhsullarında suyun çirəltiyə görə vəsfi təyini	30
2.6. Din və Stark üsulu ilə suyun miqdarı təyini	31
2.7. Xromatoqrafiya üsulu ilə suyun miqdarı təyini	33
2.8. Neftin susuzlaşdırılması	35
2.9. Neftlərdə duzlar.....	36
2.9.1. İndikatorlu titrləmə üsulu ilə xloridlərin təyini.....	37
2.10. Neft və neft məhsullarında mexaniki qarışıqlar.....	42

III fəsil. Neft və neft məhsullarının əsas xassələrinin

və tərkibinin təyini	45
3.1. Neft və neft məhsullarının fraksiya tərkibi	45
3.1.1. ARN-2 (11011-85) aparatında fraksiya tərkibinin təyini	46
3.2. Özlülük	51
3.2.1. Özlülüğün təyini üsulları	60
3.2.2. Şərti özlülüğün təyini	62
3.2.3. Viskozimetrin su ədədinin təyini	64
3.2.4. Neft məhsulları qarışığının özlülüğünün təyini	67
3.3. Neftin element tərkibi	69
3.3.1. Karbon və hidrogenin təyini	69
3.4. Sıxlıq	71
3.4.1. Sıxlığın areometr (neftedensimetr) vasitəsilə təyini	75
3.4.2. Sıxlığın piknometr vasitəsilə təyini	78
3.5. Neftin mikroelementləri	81
3.5.1. Atom-absorbsiya (AAM) spektrometriya metodu ilə metalların miqdarı təyini	84
3.6. Şüasındırma əmsalı	88
3.6.1. Şüasındırma əmsalının İRF-454 refraktometri ilə təyini ..	90
3.7. Molekul kütləsi	91
3.7.1. Termistordan istifadə etməklə molekul kütləsinin təyini	94
3.8. Donma temperaturu	98
3.8.1. Donma temperaturunun təyini (standart üsul)	99
3.9. Alışma, alovlanma, öz-özünə alışma temperaturları və təyin üsulları	101
3.9.1. Alışma və alovlanma temperaturunun təyini	104
Qapalı tipli cihazlarda alışma temperaturunun təyini	105
3.9.2. Abel-Pensk cihazında alışma temperaturunun təyini	105
3.9.3. Martens-Pensk cihazında alışma temperaturunun təyini	106
3.9.4. Brenken cihazında alışma temperaturunun təyini (açıq tipli)	108

Neft məhsulları təyini

3.10. Kokslaşma	110
3.10.1. Kondradson üsulu ilə koksun təyini.....	111
3.11. Neftlərdə azot və onun təyini.....	114
3.11.1. Keldal üsulu ilə azotun miqdarı təyini.....	119
3.11.2. Metalporfirinlər və onların miqdarı təyini.....	123
3.11.3. Spektral analiz üsulu ilə vanadil- və nikelporfirinlərin təyini.....	126
3.11.4. Vanadil- və nikelporfirinlərin qatılığının spektrofotometriya üsulu ilə təyini	127
3.12. Neftlərdə kükürd və onun təyini.....	128
3.12.1. Sərbəst kükürd və hidrogen-sulfid.....	129
3.12.2. Merkaptanlar.....	130
3.12.3. Sulfidlər və disulfidlər	132
3.12.4. Bitsiklik, tritsiklik və politsiklik sulfidlər.....	135
3.12.5. Kükürlü birləşmələrin analiz üsulları	137
3.12.6. Mis nümunə üsulu	138
3.12.7. Civə üsulu.....	139
3.12.8. Hidrogen-sulfidin vəsfi təyini.....	139
3.12.9. Tiofen və onun homoloqlarının vəsfi təyini	140
3.12.10. Kükürlü birləşmələrin miqdarı təyini üsulları	140
3.12.11. Lampa üsulu ilə kükürdün miqdarı təyini.....	141
3.12.12. Kükürdün sürətləndirilmiş üsul ilə miqdarı təyini	143
3.12.13. Tünd rəngli neft məhsullarında kükürdün ümumi miqdarının təyini üsulları	146
3.12.14. Eşk üsulu.....	147
3.12.15. Neft məhsullarında kükürlü birləşmələrin qrup halında təyini	149
3.12.16. Hidrogen-sulfidin təyini	150
3.12.17. Kükürdün təyini.....	150
3.12.18. Merkaptanların təyini	151
3.12.19. Disulfidlərin təyini	151
3.12.20. Sulfidlərin təyini	152
3.12.21. Kükürlü birləşmələrin neft məhsullarından ayrılması üsulları	152

3.12.22.	Qatı sulfat turşusu vasitəsilə kükürlü birləşmələrin ayrılması	154
3.12.23.	Xromatoqrafik adsorbsiya üsulu	155
3.12.24.	Ekstraksiya üsulu.....	155
3.12.25.	Kompleks əmələgətirmə.....	156
3.13.	Qatran-asfaltın maddələr	159
3.13.1.	Qatran və asfaltın miqdarının təyini	164
3.13.2.	Karben və karboidlərin təyini	167
3.13.3.	Silikagel qatranlarının təyini	167
3.14.	Neftlərdə oksigen və onun təyini.....	169
3.14.1.	Benzin, liqroin, kerosin və qazoyl distillatlarında birbaşa titrləmə yolu ilə turşuluğun təyini.....	177
3.14.2.	Birbaşa titrləmə yolu ilə yağ fraksiyalarında turşu ədədinin təyini.....	178
3.15.	Benzinin karbohidrogen qrup tərkibinin təyini.....	180
3.15.1.	Anilin nöqtəsi üsulu ilə benzinlərdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı təyini	181
3.15.2.	Düz distillə benzinlərinin tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşma üsulu ilə ayrılması.....	187
3.15.3.	Düz distillə benzinlərində olan aromatik karbohidrogenlərin xromatoqrafik adsorbsiya üsulu ilə ayrılması.....	188
3.16.	Doymamış karbohidrogenlərin miqdarı təyini üsulları... ..	193
3.16.1.	Yod ədədinin təyini üsulları.....	194
3.16.2.	Marqoşes üsulu	194
3.16.3.	Hübl üsulu.....	198
3.16.4.	Hübl-Valler üsulu	200
3.16.5.	Qalle və Bom üsulu	201
3.16.6.	Viys üsulu	202
3.17.	Brom ədədinin təyin üsulları	203
3.17.1.	Kaufman-Qalpern üsulu ilə brom ədədinin təyini	203
3.17.2.	Təkmilləşmiş üsul ilə brom ədədinin təyini.....	205
3.18.	Fraksiyaların doymamış karbohidrogenlərdən yarımxlorlu kükürd (S_2Cl_2) vasitəsilə təmizlənməsi	207

3.19.	Naften və parafin karbohidrogenlərin miqdarı təyini	209
3.20.	Benzinlərin karbohidrogen qrupu tərkibinin FİA metodu ilə təyini.....	214
3.21.	Kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının analiz üsulları.....	218
3.22.	Neftin ağır fraksiyalarında normal parafinlərin adsorbsiya metodu ilə təyini	224
3.23.	Karbamidlə kompleksmələğətirmə metodu ilə kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarında normal quruluşlu parafinlərin təyini.....	225
3.24.	Struktur analizi	228
3.24.1.	n- ρ -M metodu ilə fraksiyanın struktur-qrup tərkibinin təyini.....	230
IV fəsil.	Neft fraksiyaları tərkibinin müasir analiz üsulları ilə tədqiqi.....	237
4.1.	Neft və neft məhsullarının tərkibinin xromatoqrafik üsulla tədqiqi	237
4.1.1.	Benzin fraksiyası tərkibinin tədqiqi üsulları.....	238
4.1.2.	Termiki və termokatalitik çevrilmədən alınan benzin fraksiyasının (q.b.-180°C) fərdi karbohidrogen tərkibinin təyini	255
4.2.	İQ-spektroskopiya	258
4.3.	UB-spektroskopiya	263
4.4.	Kütlə- və xromato-kütlə spektroskopiyası.....	266
4.5.	Nüvə Maqnit Rezonansı (NMR) spektroskopiyası	274
V fəsil.	Neft-kimyəvi sintezdən laboratoriya məşğələləri	284
5.1.	Alkilleşmə reaksiyaları	284
5.1.1.	Benzolun etilen və ya propilenlə alkilleşməsi	284
5.1.2.	Fenolun KU-2 kationiti üzərində izobutilen (və ya izobutil spirti) ilə alkilleşməsi	289
5.1.3.	Alkilleşmə üçün KU-2 kationitinin hazırlanması	293
5.2.	Dehidrogenləşmə reaksiyaları.....	295
5.2.1.	Dehidrogenləşmə reaksiyalarının təsnifatı	296

5.2.2. Katalitik dehidrogenləşmənin mexanizmi	299
5.2.3. Etilbenzolun dehidrogenləşməsi	301
5.3. Səthi-aktiv maddələr və onlar əsasında sintetik yuyucu vasitələrin alınması.....	305
5.3.1. Alkilbenzosulfoturşunun neytrallaşdırılması	310
5.3.2. Sintetik yuyucu maddələrin analizi.....	311
5.3.3. Suyun miqdarı təyini	311
5.3.4. Sulfolaşmış birləşmələrin miqdarının təyini	312
5.3.5. Natrium-sulfatın miqdarının təyini	313
5.3.6. Aktiv maddənin təyini.....	313
5.3.7. Sulfanolun pH-nın təyini	314
5.3.8. Köpüyün əmələgəlməsinin, onun davamlılığının və islatma qabiliyyətinin təyini.....	314
5.4. Karbohidrogenlərin oksidləşməsi	315
5.4.1. Parafinlərin oksidləşməsindən yağ turşularının alınması.....	316
5.4.2. Ali yağ spirtlərinin normal parafin karbohidrogen- lərinin oksidləşməsindən alınması.....	324
5.4.3. İzopropilbenzolun fenol və asetona oksidləşməsi	330
5.4.4. İzopropilbenzolun oksidləşməsi.....	333
5.4.5. İzopropilbenzolun hidroperoksidinin parçalanması.....	334
5.5. Adipin turşusunun alınması.....	345
5.6. Asetilenin alınması	350
5.7. Asetaldehidin alınması	351
Ədəbiyyat	357

GİRİŞ

Neft kimyası və neft-kimya sintezi bu günkü kimya sənayesinin və digər sənaye sahələrinin hərtərəfli tələbatını təmin edən sahələrindən biridir.

Neft kimyası neftin emalı üzrə mühəndis-texnoloqların hazırlanması üçün mühüm fənlərdən biri olmaqla bərabər, müxtəlif tərkibli və quruluşlu neft karbohidrogenləri əsasında xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində istifadə olunan yeni növ monomer və polimerlərin sintez olunmasına böyük imkanlar yaradır.

Neft kimyası və neft-kimya sintezindən təcrübə məşğələlərinin qoyuluşu, gedişinin izahı, metodik yanaşmaların sadə şəkildə tələbələrin dərk edə biləcəyi səviyyədə işıqlandırılması böyük əhəmiyyət kəsb edir.

İndiyə qədər neft kimyasından təcrübə məşğələlərinə dair bir neçə kitab nəşr olunub. 1964-ci ildə Ş.T.Əhmədov, B.M.Mirzəyevin «Neft kimyasından təcrübə məşğələləri» və B.S.Şıxəlizadənin «Neft kimyasından təcrübə məşğələləri» kitabları çapdan çıxmışdır. Bundan başqa Azərbaycan dilində neft kimyasının ayrı-ayrı bölmələrinə aid metodik göstərişlər nəşr olunmuşdur.

Müəlliflərin bu kitabı yazmaqda əsas məqsədi bu günkü günə qədər mövcud olan neft kimyasından laboratoriya məşğələlərinə aid olan bütün materialları ümumiləşdirib müasir səviyyəyə cavab verən, respublika müstəqillik əldə etdikdən sonra tərtib edilmiş yeni proqramı əhatə edən və neft kimyası ixtisası alan ali məktəb tələbələrinin Azərbaycan dilində yazılan dərslərsəhəsinə ehtiyacını ödəməkdən ibarətdir.

Dərs vəsaitində neft və neft məhsullarının fiziki-kimyəvi xassələri, neftin tərkibi və quruluşunun öyrənilməsi üçün mövcud olan müasir analiz üsulları, bu üsulların nəzəri əsasları, laboratoriya məşğələlərinin gedişi ətraflı işıqlandırılmışdır.

Dərs vəsaiti neft kimyası sahəsində işləyən mütəxəssislər və neft kimyası ixtisasını alan ali məktəb tələbələri, elmi-tədqiqat laboratoriyalarında işləyən əməkdaşlar üçün nəzərdə

tutulmuşdur.

Müəlliflər bu dərs vəsaitinin hazırlanmasında böyük əməyi olan kitabın elmi redaktoru prof. O.Q.Əkbərova, kitaba rəy vermiş professorlar M.Ə.Allahverdiyevə, M.M.Mövsumzadəyə dərin təşəkkürünü bildirməklə yanaşı, təklif və qeydlərini göndərəcək oxuculara əvvəlcədən minnətdarlığını bildirir.

KİMYA LABORATORİYALARINDA İŞ ZAMANI TƏHLÜKƏSİZLİK TEXNİKASI

1.1. Ümumi qaydalar

Kimya laboratoriyalarında iş zamanı aşağıdakı qaydalara eməl edilməlidir.

1. İş vaxtı laboratoriyada təmizliyə, sakitliyə, nizam-intizama, dəqiqliyə və təhlükəsizlik texnikası qaydalarına riayət edilməlidir.

İntizamsızlıq, təhlükəsizlik, laqeyidlik əksər hallarda işin yenidən təkrar edilməsinə, hətta ağır nəticəli bədbəxt hadisələrə səbəb olur. Ona görə də laboratoriyada işləyən tələbələrin yanında kənar şəxslərin olması qadağan edilir.

2. Laboratoriyada siqaret çəkmək qadağandır.

3. Qaza və elektrik enerjisinə qənaət edilməli, reaktivlərdən normadan artıq istifadə edilməməlidir. Qaz lampalarından və elektrik cihazlarından yersiz istifadə olunmamalıdır.

4. Qaz, su və elektrik enerjisi ilə iş qurtardıqdan sonra dərhal kranlar bağlanmalı, elektrik cihazları söndürülməlidir.

5. Turşu, qələvi, sulfidli birləşmələrin və yanan mayələrin qalığını kanalizasiyaya tökməməli, onlar üçün ayrılmış şüşə qablardan istifadə edilməli və vaxtaşırı binadan kənarı boşaldılıb zərərsizləşdirilməlidir.

6. Kağız, qum və başqa bərk maddələri kanalizasiyaya atmaq qadağan edilir.

7. Elektrik naqillərinin, qaz və su xətlərinin, laboratoriya avadanlığının, cihazların, analitik tərəzinin vakuum nasosun, sorucu şkafin və s. xarab olduğunu aşkar etdikdə laboratoriya növbətçisinə və ya qrup müəlliminə xəbər verilməlidir.

8. Hər bir işə müəllimin icazəsi ilə başlamalı. İş planı işçi jurnalında qeyd edilməli və müəllimin imzası ilə təsdiq edilməlidir. Laboratoriyaya aid olmayan kənar işin laboratoriyada yerinə yetirilməsi qadağandır.

9. Hər bir əməliyyatı aparmazdan əvvəl cihaz və avadanlığın düzgün yığıldığını kimyəvi reaktivlərin düzgün hazırlandığı yoxlanılmalıdır.

10. Ağzı bağlı halda qızdırılması mümkün olan qurğulardan başqa heç bir kolba və avadanlığı ağzı bağlı qızdırmaq olmaz.

11. Sınaq şüşüsində və ya kolbada maddə qızdırılan zaman sınaq şüşəsinin və ya kolbanın ağzını özünüzə və ya yoldaşlarınıza tərəf tutmaq olmaz. Şüşə və ya kolbaya ağzı açıq yerindən baxılmamalıdır. Çünki qızdırılan maddə üzə və gözə sıçrayıb bədbəxt hadisə törədə bilər.

12. Ağzı bağlanmış ampulları peçdən tam soyuduqdan sonra qoruyucu mufta ilə çıxarmaq lazımdır.

13. İş yerini təmiz və səliqəli saxlamalı, kağız, avadanlıq və başqa materiallarla doldurmaq məsləhət görülmür.

14. Laborant olmadan laboratoriyada iş aparmağa icazə verilmir.

15. Laboratoriyada tək işləmək qəti qadağandır.

16. Laboratoriyadan getməzdən əvvəl qazın, suyun və elektrik enerjisinin söndürüldüyünə tam əmin olmaq lazımdır.

1.2. Təhlükə mənbəyi və iş zamanı təhlükəsizlik tədbirləri

Partlayış qorxusu olan qaz qarışığı. Qaz halında bəzi maddələrin (asetilen, dem qazı, etilen-oksit) hava ilə qarışığı xaricdən hər hansı bir təsir göstərildikdə (alov, qığılcım, qızdırılma, zərbə nəticəsində) partlayış əmələ gətirir. Belə hadisələrin qarşısını almaq üçün ehtiyat tədbirləri görülməlidir. Reaksiya zamanı partlayıcı qarışığın əmələgəlmə ehtimalı xəbərdarlıq edilməli, vaxtında belə qazların əmələ gəlməsinin qarşısı alınmalı, bunun üçün qurğuda əmələ gələn qazlar inert və işçi qazlarla sıxışdırılıb çıxarılmalıdır.

Qazometrə uzun müddət qazları saxladıqda hava partlayıcı qarışıq əmələ gələ bilməsini nəzərə almaq lazımdır. Qazometri yüngül qazlarla doldurarkən və boşaldarkən xüsusilə

ehtiyatlı olmaq lazımdır. Çünki qazometrde qalan qaz hava ilə peroksid birləşmələr əmələ gətirə bilər ki, bu da partlayışa səbəb olar. Ona görə də qazometrə təzə qaz yığarkən köhnədən qalmış qazları hökmən su ilə sıxışdırıb çıxarmaq lazımdır.

Cihazlarda yüksək qızma temperaturuna malik partlayış təhlükəli qarışıqların yaranması imkanının qarşısının alınmasına xüsusi diqqət yetilir. Qazın müxtəlif səbəblərdən otağa axması da partlayışa səbəb ola bilər. Ona görə də otağa daxil olarkən əgər qaz iyi hiss olunarsa elektrik işıqlandırıcılarını və elektrik cihazlarını işə salmaq olmaz. Belə halda ümumi qaz kranı bağlanmalı, otağın havası dəyişməli, yalnız bundan sonra qazın sızma yeri tapılaraq qarşısı dərhal alınmalıdır.

Peroksid birləşmələri. Peroksid birləşmələri (benzoilperoksid, kalium persulfat və s.) davamsız birləşmələr olub partlayış əmələ gətirmək xüsusiyyətinə malikdir. Partlayış cüzi (yüngül silkələnmədən, azacıq qızmadan və s.) ola bilər. Ona görə də peroksidlə işləyən zaman silkələnməyə, zərbəyə, qızdırmaya yol vermək olmaz. Mütləq qalın rezin əlcək geymək, üzvi şüşədən hazırlanmış qoruyucu ekran və s. kimi vasitələrdən istifadə etmək lazımdır. Nəzərə alınmalıdır ki, kimyəvi reaktivlərdə öz-özünə əmələ gələn peroksidlər daha çox təhlükəlidir.

Asetilenin törəmələri – divinilasetilen və asetilenildivinil oksigenə qarşı çox həssas olub, onunla peroksidlər əmələ gətirə bilər. Onların turşulaşmış məhsulları kiçik təkan və zərbə nəticəsində partlayır. Buna görə də peroksid birləşmələrinin olma ehtimalı olan bütün qarışıqları dərhal məhv etmək lazımdır. Cihazları isə həlledicilərlə (xlorbenzol, ksilol) təmiz yumaq lazımdır. Peroksidli birləşmələr piperilenlə, sadə efirlərlə, tetrahidrofuranla işləyən zaman da əmələ gələ bilər. Partlayış təhlükəsi olan birləşmələrin distilləsini axıra qədər aparmaq olmaz. Distillə olunan mayenin 1/4, 1/5 hissəsi kolbanın dibində saxlanılmalıdır. Distillə qurğusunu elə yerdə quraşdırmaq lazımdır ki, partlayış olduğu təqdirdə sıçrayan şüşə qəlpələr otaqdakı şəxslərə xəsarət yetirməsin. Bunun üçün distillə qurğusunu qoruyucu ekranla örtmək lazımdır.

Verilmiş maddələrdə peroksidin varlığını yoxlamaq üçün ondan sınaq şüşəsində 3-4 ml götürüb üzərinə dəmir 2-sulfat və bir neçə ml ammonium-rodanid məhlulu əlavə etmək lazımdır. Cəhrayi rəngin əmələ gəlməsi peroksidin olmasını göstərir.

Əgər maddənin içərisində peroksid birləşməsi aşkar olunarsa, onu qələvi ilə peroksiddən azad etmək lazımdır.

Təzyiq altında işləyən şüşə cihazlar. Laboratoriya qurğularında işləyən zaman onlarda yaranan təzyiğin atmosfer təzyiqindən kəskin fərqlənməsi cihazın partlaması təhlükəsini yarada bilər. Buna görə də yanacaq təhlükəsinin qarşısını almaq üçün həmin işlər qoruyucu eynəklər və xüsusi lövhələr arxasında aparılmalıdır. Hətta az miqdarda mayeləşdirilmiş karbohidrogenlərin saxlanması kip bağlanmış, lehimlənmiş ampulalarda sərin və oddan kənar yerlərdə həyata keçirilməlidir. Mayeləşdirilmiş karbohidrogenlər yerləşdirilmiş butulka və ampulaları zərbədən qorumaq üçün metal gilzlər içərisində saxlamaq lazımdır. Mayeləşmiş qazların (butan, divinil) saxlanması üçün qalın divarlı butulkalardan istifadə etmək olar. Şampan butulkası 50 kq/m^2 təzyiqlə davamlı olub, bu məqsədlə tez-tez işlədilir. Reaksiya aparmaq üçün maddələr töküləndə ampulun qızması hiss olunarsa, onu əldə saxlamaq qəti qadağandır. Ampulu əvvəlcədən dəsmal və ya metal tora bükükdən sonra silkələmək olar. İçərisində reaksiya gedən ampulu isti-isti peçdəki gilzin içindən çıxarmaq olmaz.

Vakuumda işləyən zaman eynək və ya örtükdən istifadə etmək lazımdır. Cihazın partlama qorxusu onun həcmnin böyüməsi və eləcə də sferik formanın dəyişməsi nəticəsində yaranır. Böyük həcmli, qalın divarlı cihazlara xaricdən təsir etdikdə də partlayış baş verə bilər. Vakuum altında nazik divarlı, düz oturacaq cihazlardan istifadə etmək olmaz. Reaksiya gedərkən partlayış zamanı şüşə qırıntılarının kənara atılmaması üçün üzvi şüşə lövhədən və ya metal tor örtüyündən istifadə etmək lazımdır. Cihazın digər hissəsini isə istiliyi keçirməyən parça ilə kip sarımaq lazımdır. Ümumiyyətlə, içərisində reaksiya gedən cihazlara qarşı həmişə ehtiyatlı olmaq lazımdır.

Maye qaynatmaq üçün atılan xırda farfor qırıntıları parça kise içərisində qoyulmalıdır. Düar şüşə qabı müəyyən metal, taxta və ya plastik qablarda yerləşdirilir. Düar qabların doldurulması səliqəli, silkələnmədən ehtiyatla aparılmalıdır. Düar qabları xarici təsirə həssas olduqları üçün onları bir qat pambıqla sarımaq lazımdır. Soyuq mayeni düar qabın qırağı ilə tökmək olmaz. Belə olduqda qab partlaya bilər.

1.3. Laboratoriyada iş zamanı yanğın təhlükəsi və yanğının söndürülmə yolları

Laboratoriyada iş vaxtı yanğın baş verməsi yanğın təhlükəsizliyi qaydalarına riayət edilməməsindən, diqqətsizlik və ehtiyatsızlıqdan irəli gəlir. İşə başlayan zaman laboratoriyada yanğın söndürmə vasitələrinin harada yerləşməsini bilmək və onlardan istifadə etməyi bacarmaq lazımdır. Asan alışı bilən mayelərin qaz və ya elektrik qazdırıcıları ilə qızdırılmasına yol verilmir. Mayelərin qaynadılması zamanı onların qeyri-bərabər qaynamasının qarşısını almaq üçün farfor və şüşə qırıntıları ilə yanaşı bir ucu lehimlənmiş diametri 0,2-0,4mm olan şüşə borulardan da istifadə edilir.

Qaynama temperaturu 50-60°C-ə qədər olan mayelərin (yüngül uçucu mayelər) distilləsi zamanı qəbuledicini buzlu su hamamına yerləşdirmək lazımdır.

Distillə mütlək yumru dibli kolbalarda aparılmalıdır. Şüşə detallar ştativə ümidedicini bərk bağlanmalı, artıq qüvvə sərf edilməməli, metal tutacaqdan istifadə edilməlidir. Cihazın şüşə detalları ştativəyə elə bərkidilir ki, onlarda gərginlik yaranmasın. Maddə buxarlarının otağa dolması, reaksiyanın sürətlə getməsi və ya soyuducudan suyun kəsilməsi ilə baş verə bilər. Bunun qarşısını almaq üçün reaksiyanı başlamazdan əvvəl onun aparılma qaydaları ilə tanış olmaq lazımdır. İşləyən qurğunu baxımsız qoymaq olmaz. Elektrik qızdırıcısını ağac materialların və stolun üzərinə qoymaq olmaz. Bunun üçün oda davamlı dayaqlardan, asbestdən hazırlanmış materiallardan və s. istifadə etmək lazımdır.

Yağ hamamında təcrübə apararkən çox ehtiyatlı olmalı, hamam yağın alışma temperaturundan 40-50°C aşağı qızdırılmalıdır. Yağdan istifadə etməzdən əvvəl onu sudan, uçucu maddələrdən azad etmək üçün sorucu şkafda bir az qızdırmaq lazımdır. Reaksiyanın gedişi zamanı temperatura çox ciddi nəzarət etmək lazımdır.

Natrium metalı ilə ehtiyatlı işləmədikdə yanğın baş verə bilər. Ona görə də onunla işlədikdə çox ehtiyatlı olmalı, natriumu su və başqa sulu maddələrlə toxunmaqdan qoruyub kerosin içərisində saxlamaq lazımdır. Natriumun artıq qalan xırda qırıntılarını tez kerosin olan şüşə qaba atmaq və ya spirtlə yox etmək lazımdır. Natriumla işlədikdə (bıçaq, nəqqaş, natriumu çıxartmaq üçün lazım olan əşyalar) işdən sonra tez spirtli əski ilə silmək və quru əski ilə qurutmaq lazımdır. Natrium metalını açıq şəkildə saxlamaq olmaz. İçərisində natrium olan qabın xüsusi ayrılmış yerdə və ya metal seyflərdə saxlamaq lazımdır. Natrium metalı üzərindən həlledici qovularsa yağ hamamından və ya elektrik qızdırıcısından istifadə edilməlidir. Ən çox yanğın təhlükəsi olan və öz-özünə alışan maddələri (silanlar, litium və alüminium üzvi birləşmələr, karbon-sulfid, ağ fosfor və s.) saxlamaq üçün xüsusi qablardan istifadə edilir.

Qırmızı fosforun öz-özünə alışma xassəsi olmasa da yanğın təhlükəsi yaradır. O, özündə ağ fosforun bəzi hissələrini saxlaya bilər. Ona görə qırmızı fosforun hətta lazımsız qalıqlarını zibil qabına atmaq olmaz.

Məişət qazı yanğın təhlükəsinə və partlayışlara səbəb olur, ona görə də laboratoriya işlərini qurtardıqdan sonra bütün qaz kranlarını bağlamaq lazımdır.

Hər bir laboratoriyada yanğın söndürmə vasitələri əl altında olmalıdır. Kiçik yanğınları söndürmək üçün yanan maddənin xarakterindən və konkret vəziyyətindən asılı olaraq asbest və ya keçədən, quru qumdan və turşulu OU-2, OU-5 yanğın söndürənlərdən istifadə edilir. Daha təhlükəli hadisələr zamanı OP-1, OP-3 köpüklü yanğınsöndürənlərdən və yanğın söndürmə kranlarından istifadə olunur.

Yanğın söndürülən zaman hər bir konkret vəziyyətdə han-

sı yangın söndürmə vasitəsindən istifadə etməyi bilmək lazımdır. Əgər yanan maddə su ilə yaxşı qarışırsa və ya yana bilən məhlullarla təmasda olursa, onda su və ya köpüklü yangınsöndürənlərdən istifadə etmək olmaz. Belə maddələrə qələvi metalları (Li, Na, K, Mg), metal hidrokksidlərini, metal üzvi birləşmələri, kalsium-karbidi və s. misal göstərmək olar. Bu zaman yangın örtüklə, quru qumla, yaxud turşulu yangınsöndürənlərlə söndürmək və havanın yangın mənbəyi ilə arasını kəsmək lazımdır. Su ilə qarışmayan maye üzvi maddələr də yandıqda su ilə söndürmək olmaz; belə hallarda asbest və yun örtüklərdən, qumdan və odsöndürənlərdən istifadə edilir.

Elektrik cihazları və elektrik naqilləri yanan zamanı köpüklü yangınsöndürənlərdən deyil, quru karbon qazı yangınsöndürənlərdən istifadə edilir. Çünki əks tədqirdə köpük axını cərəyanı keçirərək yangınsöndürən üçün təhlükə yaradır. Köpüklü yangın söndürənlərdən istifadə etməzdən əvvəl ümumi cərəyanı mənbədən ayırmaq lazımdır.

Yağ hamamının yangınını söndürmək üçün asbest kardonndan istifadə edilir. Yağ ilə havanın təması qurtardıqda yangının sönməsi asan olur. Yangının tezliklə söndürülməsi üçün yangınsöndürəndən cəld və düzgün istifadə edilməli, yangın başlayan kimi onun qarşısı təcili alınmalıdır. Əgər alovlanma sorucu şkafda baş vermişsə, onda tezliklə sorucu şkafın pəncərəsini bağlayıb onu söndürmək lazımdır. Əks halda sorucu şkafda alov sorularaq yuxarı mərtəbələrə ötürülə bilər. Əgər tələbənin paltarı alovlanarsa, belə hallarda o laboratoriyadan qaçmamalıdır. Əks halda yangın daha da çoxala bilər. Əgər yanan paltar dərhal çıxartmaq mümkün olmazsa, onda döşəmə üzərində yuvarlanaraq odu söndürməyə çalışmaq və ya döşəməyə yığılaraq üzərini keçə ilə örtmək lazımdır.

1.4. Elektrik cərəyanı ilə işləyən zaman təhlükəsizlik tədbirləri

Elektrik cihazlarından istifadə etdikdə cərəyanın təhlükəli olduğunu aydın təsəvvür etmək lazımdır.

Elektrik cərəyanının yanğın təhlükəsi. Elektrik qızdırıcı cihazlarından istifadə etdikdə mütləq onların altına odadavamlı oturacaqlar qoymaq lazımdır. Qısaqapanma, qızdırıcı cihazın həddən artıq qızması, naqilin cihaza boş birləşməsi və qılgılcım verməsi yanğın təhlükəsi törədir. Ona görə də istifadə edilən naqil yaxşı izolə olunmalı, cihaza naqil diqqətlə və bərk birləşdirilməlidir. Pambıq sapla izolə edilmiş elektrik naqilləri cihaza birləşən yerdə sintetik borularla və ya izolentlə bağlanmalıdır.

Laboratoriyalarda işlənən reostatlarda qısaqapanma zamanı həddindən çox qızma nəticəsində yanğın təhlükəsi yarana bilər. Reostatlardan istifadə etmək üçün onları əvvəlcə odadavamlı oturacaqların üstünə qoyub (asbest, karton və s.), sonra işə qoşmaq lazımdır.

İnsan orqanizminə elektrik cərəyanının təsiri. İnsan orqanizmindən keçən elektrik cərəyanı onun həyatı üçün təhlükəlidir. O, insan orqanizmindən keçərək, ağır yanıq əmələ gətirə bilər. Elektrik cərəyanı həmçinin insan orqanizmi üçün lazım orqanlara (ürək, beyin və s.) mənfi təsir göstərə bilər. Məlumdur ki, güc elektrik şəbəkəsində 12-24 Vt, işıqlandırıcı elektrik şəbəkəsində isə 127-220 V cərəyan olan hallar insan həyatı üçün qorxulu hesab edilir, onun ölümünə səbəb olur. Elektrik cərəyanı ilə bağlı olan bütün işlər çox diqqətli və ehtiyatlı görülməlidir. Kimya laboratoriyalarında elektrik cərəyanı ilə təhlükəsiz işləmək üçün aşağıdakı qaydalara əməl edilməlidir.

1. Yalnız saz cihazlardan istifadə edilməlidir. Birləşdirici məftil xaricdən izolə olunmalıdır. Çox damarlı məftili cihaza birləşdirmək üçün xüsusi başlıqlar yaxşı yumrulanmış, cillanmış olmalıdır. İp mağaralarının tökülməməsi üçün məftilin axırı izolə lenti ilə işlənəlməlidir. Bütün birləşmələr möhkəm olmalı və işləyərkən elektrik cərəyanı xətlərinin toqquşması aradan qaldırılmalıdır.

2. Metal korpuslu bütün elektrik cihazları (mufel sobası, termostatlar, elektrik motorları və s.) mütləq yerlə əlaqələndirilməlidir. Metal korpusları yerlə birləşdirən cərəyan xətti

məftilin üzərində hər hansı bir deffekti tez bir zamanda aşkar etmək üçün onun izolə olunmaması məsləhətdir.

3. Bütün montaj işləri – cərəyan xətlərinin açılması və qapanması ümumi elektrik şəbəkəsi söndürüləndən sonra görülməlidir.

4. Yığılmış elektrik sxemini müəllimə göstərmək və ondan icazə aldıqdan sonra işə başlamaq olar.

5. Güclü cərəyan olan elektrik şitlərində tələbəninin tək başına təcrübə aparmasına icazə verilmir.

1.5. Aşındırıcı və zəhərli maddələr

Laboratoriyalarda aşındırıcı və zəhərli maddələrdən (əsaslar, turşular, brom və s.) tez-tez istifadə etmək lazım gəlir. Belə maddələrdən ehtiyatsız istifadə etdikdə ağır və gec sağalan yanıqlar əmələ gəlir. Bunların gözə düşməsi çox qorxuludur. Aşındırıcı maddələrlə işləyərkən onların gözə və əllərə tökülməsi və sıçramasından mütləq qorunmaq lazımdır. Ona görə də qoruyucu eynək və rezin əlcəklərdən istifadə edərək, məhlul tökülən şüşə qabları əldə saxlamayıb, onları stolun üstünə qoymaq və ya ştativə bərkitmək lazımdır. Bromla sorucu şkafda işləmək lazımdır. Yeyici və zəhərli mayeləri pipetka ilə götürərkən ağızla sormaq qadağandır. Bunun üçün armudvari rezindən və su nasosundan istifadə edilməlidir. Kimyəvi maddələrin buxarları insan orqanizminə zəhərli təsir göstərir. Üzvi maddələrdən isə ilk növbədə benzolu və digər aromatik karbohidrogenləri misal göstərmək olar. Metil spirti və dixloretan güclü zəhərləyicidir.

Brom buxarı bir çox hallarda insanın tənəffüs orqanlarını qıcıqlandırır. Ona görə də brom ilə bütün işlər sorucu şkaflarda aparılmalıdır.

Civə ilə işləyərkən onun buxarlarının təsirinin insan həyatı üçün təhlükəli olduğunu yadda saxlamaq lazımdır. Civə buxarlarının təsirindən xroniki zəhərlənmə əmələ gələ bilər. Yəni tökülən civənin kiçik damcısı böyük səthə malik olur. Civənin buxarları havada tezliklə yayılır, insan bədənində tez keçir,

parçalara, ağaclara, suvağa hopur və havanı zəhərləyir. Civə ilə xüsusi ayrılmış otaqlarda işlənməlidir. Az miqdar civəsi olan cihazlar müəyyən qaydada saxlanmalıdır. Yerə dağılmış civə o dəqiqə hökmən təmizlənməlidir. İri civə damcılarını yığmaq üçün müəyyən tutacaqdan, mis amalqaması və ya tunc lövhədən istifadə edilməlidir. Kiçik civə damcılarını kapilyar ucu olan şüşə borunun köməyi ilə təmizləmək olar. Civəni topladıqdan sonra qalın divarlı şüşə qaba töküüb, üzərinə örtük əmələ gətirənə qədər su və ya qliserin əlavə edib, tıxacla kəp bağlamaq lazımdır. Civə dağılmış yer təmizləndikdən sonra, onun izlərini zərərsizləşdirmək üçün 3%-li $KMnO_4$, natriumpolisulfid məhlulu və ya kükürd tozundan istifadə olunur. Civə insan orqanizminə dəridən və ya yeyinti məhsulları ilə keçə bilər. Buna görə də civəyə əl vurmaq, qida maddələrini həmin otaqda saxlamaq qadağandır.

1.6. İlk yardımın göstərilməsi

Bədbəxt hadisələr baş verdikdə xəstənin ağrılarını azaltmaq üçün ilk yardım göstərilməsi vacibdir. Bu məqsəd üçün laboratoriyada balaca apteklər olmalıdır. Tələbə ilk yardımın bütün qaydalarını bilməlidir. İlk yardım heç vaxt həkimi əvəz etmir, ona görə də ciddi hadisələrdə ilk yardım göstərildikdən sonra xəstə mütləq həkimə göstərilməlidir. Laboratoriyalarda işləyənlər aşağıdakı yardım qaydalarını bilməlidir.

1. Turşu yandırdıqda yanmış yeri su ilə yumaq, sonra sodalı su ilə neytrallaşdırmaq lazımdır. Qələvilərlə yandıqda isə su ilə yuduqdan sonra, sirkə turşusu məhlulu ilə neytrallaşdırılmalıdır.

2. Turşu və qələvilər gözə düşdükdə tezliklə çoxlu su ilə yumalı, neytrallaşdırmaq üçün heç bir maddədən istifadə edilməməlidir. Belə hallarda ilk yardımdan sonra xəstəni həkimə göstərmək lazımdır.

3. Bromla yandıqda yanmış yerin su ilə və ya spirtlə tez yumaq, sonra 1%-li fenol məhlulu ilə tənzifi isladib, yanığı yerinə qoymaq lazımdır.

4. Brom və xlorun buxarı ilə güclü zəhərləndikdə ammonyak məhlulunun buxarı ilə nəfəs almaq, sonra isə təmiz havaya çıxmaq lazımdır.

5. Termiki yanıqlar zamanı yanan yerə etil spirti ilə və ya $KMnO_4$ məhlulu ilə isladılmış tənzif qoyulmalı, sonra yanığı üçün olan məlhəm çəkmək lazımdır.

6. Elektrik cərəyanı ilə zədələnmə zamanı xəsarət alanı cərəyan şiddətindən azad etmək, rubilniki söndürmək, sonra lazım gələrsə həkim gəlincə süni nəfəs vermək lazımdır.

ÇALIŞMALAR

1. Kimya laboratoriyalarında iş zamanı hansı ümumi qaydalara əməl olunmalıdır?
2. Kimya laboratoriyalarında partlayış və yanğın təhlükəsinin yaranmasının səbəblərini göstərin.
3. Partlayış qorxusu olan qazlardan və yüksək təzyiqliq altında işləyən cihazlardan qorunmaq üçün hansı vasitələrdən istifadə olunmalıdır?
4. Kimya laboratoriyalarında yanğın təhlükəsi olarsa, hansı vasitələrdən istifadə edilir?
5. Aşındırıcı və zəhərli maddələrdən zərər çəkənlərə ilk yardım necə göstərilir?
6. Laboratoriyalarda bədbəxt hadisələr baş verdikdə, ilk yardım göstərilməsi qaydalarını şərh edin.

NEFT NÜMUNƏLƏRİNİN GÖTÜRÜLMƏSİ, TƏDQIQATA HAZIRLANMASI VƏ ANALİZ ÜSULLARI

İstənilən neft yerdən çıxarıldıqdan sonra tədqiq olunmalıdır. Neftin tədqiq olunması üçün isə nümunənin götürülməsi ən vacib məsələdir. Neftin tədqiqi üçün nümunə elə şəraitdə götürülməlidir ki, analizdən alınan nəticələr həmin neftin real tərkibinə uyğun olsun.

Neft və ya neft məhsullarının tədqiqi üçün nümunə neft çənlərindən və ya borulardan götürülür.

2.1. Nümunənin neft çənlərindən götürülməsi

Çənlərdə olan neft və ya neft məhsullarının bircinsliyinə təsir edən amillər stabil olarsa, onda neft və ya neft məhsulu olan çənin istənilən yerindən nümunə götürmək olar.

Lakin istənilən yerdə 24 saat ərzində çəni əhatə edən mühitin temperaturu dəyişir. Eyni zamanda neft və neft məhsulları emala verilməzdən əvvəl bəzi əməliyyatlar (qızdırma, soyutma) bilavasitə çənlərdə aparılır. Buna görə də çənlərdə olan neft və ya neft məhsulları bircinsli olmur, yəni çənin yuxarı və aşağı hissələrində olan neft və ya neft məhsullarının tərkibi bir-birindən fərqlənir. Bunu nəzərə alaraq, nümunə, çəndə olan neftin həcmi boyu orta temperatur müşahidə olunan yerdən götürülməlidir.

Neft və ya neft məhsulları saxlanılan çənlər izotermiki şəraitdə saxlanılsa belə, çox hallarda onlar tərkibinə görə bircinsli olmurlar. Bunun səbəbi birinci növbədə neftin tərkibində suyun və mexaniki qarışıqların olmasıdır. Məlum olduğu kimi, neftlə birlikdə çıxan suyun əsas hissəsi çökmə yolu ilə ayrılır. Lakin suyun bir hissəsi isə neftlə davamlı emulsiya əmələ gətirir. Neftin çənlərdə saxlanması davam etdikcə ola bilsin ki, əmələ gələn emulsiya tədricən parçalansın və nəticədə ayrılan

su çənin dibinə çöksün. Şübhəsiz ki, çökən su özü ilə birlikdə mexaniki qarışıqlar və duzları da aşağı aparır. Beləliklə, çəndə olan neftin bircinsliyi pozulmuş olur. Ümumiyyətlə, çəndə olan neftin bircinsliyinə bir çox amillərin - temperatur, su, mexaniki qarışıqlar, saxlanma müddəti, neftin özlülüyü və s. təsiri vardır.

Neft çənlərində saxlanılan neft və ya neft məhsullarının əsas göstəricilərini təyin etmək üçün çənin müxtəlif yerlərindən nümunə götürülərək analiz edilir və alınmış nəticələrə görə orta qiymət tapılır.

Neft sənayesində neft və ya neft məhsulları üçün əsas göstəricilərin orta qiymətini tapmaq üçün ya neft çənlərinin müxtəlif səviyyələrindən götürülən nümunələrin sabitləri təyin edilərək orta qiymət tapılır, ya da həmin nümunələr müəyyən nisbətlərdə qarışdırılaraq bu göstəricilər təyin edilir.

Neft və neft məhsullarından nümunə götürmə metodları standartlaşdırılmışdır. Standarta görə neft nümunələri silindrişəkilli şaquli və düzbucaqlı çənlərin yuxarı, orta və aşağı (bölgü şərtidir) səviyyələrindən nümunəgötürücü vasitə ilə götürülür.

Neft və neft məhsulları səthindən 200 mm aşağıda yerləşən səviyyə yuxarı, neft çəninin şablona görə orta hissəsi orta, neft çəninin dibindən 250 mm yuxarı hissə isə aşağı səviyyə kimi qəbul olunur.

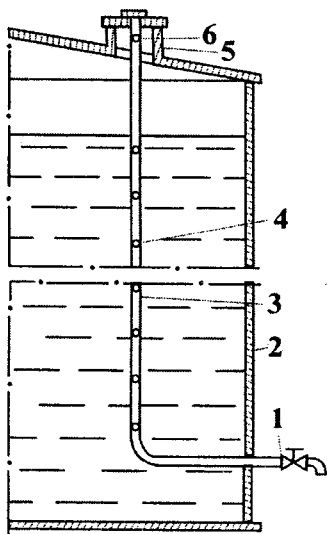
Analiz zərərli hər üç səviyyədən nümunə götürülür (yuxarı, orta və aşağı) və uyğun olaraq 1:6:1 nisbətlərində qarışdırılır, bu zaman ortaqlaşdırılmış nümunə alınır.

Çənlərdən neft və neft məhsulları nümunələri stasionar və daşınan nümunəgötürücülər vasitəsilə götürülür. Stasionar nümunəgötürücülərin müxtəlif növləri vardır.

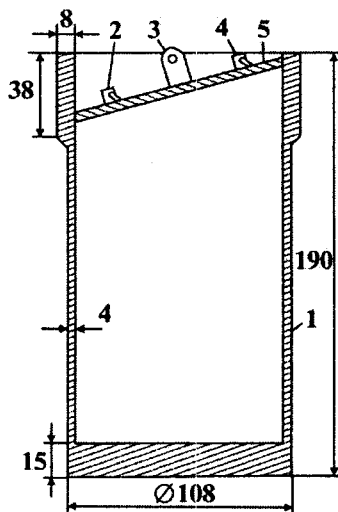
Boru növlü stasionar nümunəgötürücülərdən daha geniş istifadə olunur (şəkil 1).

Belə nümunəgötürücü çənin (2) üst hissəsində lyuka (5) birləşdirilmiş şaquli borudan (3) ibarətdir. Borunun aşağı ucu çənin divarından kənara çıxıb nümunəgötürülən kranla (1) tamamlanır. (6) deşiyi nümunəgötürücünün boşluğunu çənin qaz

sahəsi ilə əlaqələndirmək üçündür. (3) borusunda eyni məsafələrdə (4) deşikləri açılmışdır.



Şəkil 1. Boru tipli nümunəgötürücüsü. 1-Nümunəgötürücü kran; 2-Çən; 3-Deşikli boru; 4-6-Deşiklər; 5-Lyuk.



Şəkil 2. Daşınan nümunəgötürücüsü. 1-polad stəkan; 2,4-burazın bərkidilməsi üçün halqalar; 3-oyuq; 5-nümunəgötürücüsünün qapağı.

Daşınan nümunəgötürücülərin fərdi, inteqral və izotermiki növləri də vardır. Şəkil 2-də verilmiş daşınan nümunəgötürücüdən geniş istifadə olunur.

Daşınan nümunəgötürücü qalın dibli polad (1) stəkandan ibarətdir. Qapaq (5) oval formada olub oxa maili, qapağın kənarları isə silindrin divarlarına birləşdirilmişdir.

Nümunə götürüldükdə qapaq (2) və (4) halqalarına birləşən buraz vasitəsilə idarə olunur. Tıxac (3) götürülən nümunənin səviyyəsini müəyyən edən ölçü lentini bərkitmək üçündür. Bu nümunəgötürücünün həcmi 1,3 l-dir.

Nümunəgötürücü (2) halqasına birləşmiş buraz vasitəsilə neft çəninə salınır, lazımı səviyyəyə çatdıqdan sonra (2) halqasına birləşmiş burazın sonu boşaldılır və nümunəgötürücü (4)

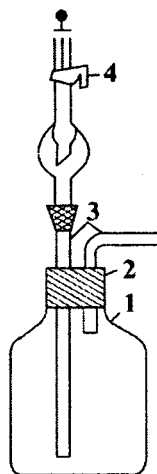
halqasında asılı vəziyyətdə qalır, bu isə (5) qapağının açılmasına və nümunəgötürücünün dolmasına imkan yaradır. Nümunəgötürücü (2) halqasına birləşmiş burazın qurtaracağından tutmaqla qaldırılır.

2.2. Nümunənin boru kəmərlərindən götürülməsi

Neft və neft məhsulları nümunələrinin boru kəmərlərindən götürülməsi üçün istifadə olunan nümunəgötürücü şəkil 3-də verilmişdir. Bu nümunəgötürücüdən az özlü neft və neft məhsullarından nümunə götürülməsində istifadə olunur. Belə nümunəgötürücünü laboratoriyada asanlıqla qurmaq mümkündür.

Nümunəgötürücü iki şüşə boru (3) keçirilmiş rezin tıxacla (2) təchiz olunmuş şüşə qabdan (1) ibarətdir. Rezin boru vasitəsilə uzun şüşə borunun yuxarı qurtaracağı neft kəmərinin ştuserinə birləşdirilir. Götürülən nümunənin miqdarı kran (4) və ya rezin boruya geydirilmiş vintli sıxac vasitəsilə tənzim olunur.

Əgər nümunə dərəcələnməmiş şüşə borusu olan çəndən götürülsə onda əvvəlcə onu yumaq lazımdır. Bu məqsədlə borunu çənlə birləşdirən kranı bağlayıb sonra dərəcələnməmiş şüşə borusundakı nümunəni drenaj qıfına buraxırlar. Bundan sonra dərəcəli şüşəni çənlə birləşdirən borunu yumaq üçün aşağı kran yenidən açılır (çənlə birləşdirmək üçün) və müəyyən miqdar neft və ya neft məhsulu drenaj qıfına axıdılır. Yuyulmadan sonra nümunə götürülür və kranlar vasitəsilə dərəcəli şüşə yenidən həcmə birləşdirilir.



Şəkil 3. Az özlü neft və neft məhsullarından nümunəgötürücü qurğu: 1-Şüşə qab, 2-Rezin tıxac, 3-Şüşə boru, 4-Kran

2.3. Neftdə həll olmuş qazların analizi

Analiz üçün götürülən istənilən neftin tərkibində müəyyən miqdarda həll olmuş qazlar, su, mexaniki qarışıqlar və duzlar olur. Göstərilən qarışıqların miqdarını bilmək və onları ayırmaq analiz üçün götürülən neftin tədqiqində ən vacib məsələ hesab olunur. Əks halda neftin emalı zamanı qurğularda partlayışlar, metal səthlərin korroziyası, istilik mübadiləsinin pisləşməsi və s. kimi hadisələr baş verə bilər.

Neftin tərkibində həll olmuş qazların tərkibinin fərdi analizi üçün mövcud olan metodlar içərisində qaz-maye xromatoqrafiyadan daha çox istifadə olunur. Xromatoqrafik analiz metodu daha dəqiqdir, analizə az vaxt sərf olunur, həssaslıq çox yüksəkdir, analiz üçün az miqdar nümunə tələb olunur və s. Xromatoqrafların müxtəlif növləri vardır. Bu bərdə irəlində (IV fəsil) ətraflı məlumat veriləcəkdir. Burada isə yalnız $C_1 - C_5$ karbohidrogenlərinin xromatoqrafik üsulla miqdarca analizinin gedişi verilir.

Analiz üçün lazım olan avadanlıq və reaktivlər: nümunə götürmək üçün qab; katarometrli xromatoqraf; mikroşpris; n-heksan; dodekan; üzərinə vazelin yağı hopdurulmuş alüminium-oksidi; yumşaq rezin tıxac; nazik məftil; 15-20ml-lik şüşə kolba; süzgəc kağızı.

Analiz metodu neftdə həll olmuş $C_1 - C_5$ karbohidrogenlərinin qaz-maye xromatoqrafda ayrılmasına və ayrılan hər bir komponentin katarometrdən keçərkən istilik tutumları fərqinə görə özü yazan aparatda qeyd olunmalarına əsaslanır. Karbohidrogenləri ayırmaq üçün xromatoqrafın kalonuna sorbent kimi vazelin yağı hopdurulmuş alüminium-oksidi doldurulur. Analiz olunan neftdə qatran-asfaltlı birləşmələri tutmaq üçün xromatoqrafın kalonunun boş ucuna 60 mm süzgəc kağızından düzəldilmiş borucuq yerləşdirilir.

Metal qabın içərisinə analiz olunacaq nümunə doldurulur və şaquli vəziyyətdə saxlamaqla xüsusi sisteme kip bağlanılır. Həmin sistemdən şpris vasitəsilə nümunə götürülür, analitik tərəzidə 0,0002q dəqiqliklə çəkilir və xromatoqrafa verilir.

Şpris xromatoqrafın buxarlandırıcısına elə daxil edilir ki, onun ucu süzgəc kağız borucuğuna çata bilsin. Nümunə xromatoqrafa verildikdən sonra şpris dərhal çıxarılaraq yenidən analitik tərəzidə çəkilir. Çəkilər fərqinə görə xromatoqrafa verilən nümunənin çəkisi müəyyən edilir.

Xromatoqrafa daxil edilən qarışıq qaz-daşıyıcı vasitəsilə kalona keçir və nümunədə olan komponentlər bərk faza üzərinə hopdurulmuş qeyri-mütəhərrik fazada həll olmasına və uçuculuğuna görə kalon boyu paylanaraq zonalar əmələ gətirirlər. Bu komponentlər müxtəlif vaxtlarda (tutulma müddətlərinə və qaynama temperaturuna görə) kalondan çıxaraq detektora daxil olur. Detektora daxil olan komponentlərin miqdarına uyğun özü yazan cihaz fırlanan kağız lent üzərində piklər yazır. Həmin piklərin sahələrinə əsasən qarışıqda olan hər bir komponentin miqdarı hesablanır.

Analiz olunan neft nümunəsinin tərkibində olan hər bir komponentin kütlə payı (X_i) aşağıdakı düsturla hesablanır.

$$X_i = \frac{S_i \cdot A}{m_2} \cdot 100,$$

burada S_i – karbohidrogenin pikinin götürülmüş sahəsi, mm^2 ; A – normal heksana görə dərəcə əmsalı, q/mm^2 ; m_2 – nümunənin kütləsi, q .

Dərəcə əmsalını tapmaq üçün n-heksan və dodekan qarışığı hazırlanır. Qarışıqda n-heksanın həcmi 2,5-3% olmalıdır. Qarışıq şüşə kolbada hazırlanır; qab bir neçə dəfə şpris ilə nümunə götürməyə davam gətirən yumşaq rezin qapaqla kipi bağlanır. Kipliyi təmin etmək üçün qapaq nazik məftillə qabın boğazına bərkidilir. Sonra nümunə 0,0002 q dəqiqliklə analitik tərəzidə çəkilir. Şprisə 10 ml dodekan çəkilərək həmin şüşə qaba boşaldılır və yenidən analitik tərəzidə (0,0002 q dəqiqliklə) çəkilir. Çəkilərin fərqinə görə şüşə qaba verilmiş dodekanın kütləsi müəyyən edilir. Həmin qayda ilə qaba 0,3 ml n-heksan əlavə edilərək çəkilir və çəkilər fərqinə görə onun da

kütlesi təyin edilir. Nəhayət hazırlanmış qarışıqdan analiz üçün xromatoqrafa verilir. Alınmış xromatoqrammaya əsasən n-heksana görə aşağıdakı düsturla dərəcə əmsali (A) hesablanır.

$$X_i = \frac{m_1 \cdot X}{S} \cdot 100.$$

Burada m_1 – hazırlanmış nümunədən xromatoqrafa verilmiş qarışığın kütləsi, q ; X – həmin nümunədə n-heksanın kütlə payı, %; S – n-heksanın pikinin sahəsi, mm^2 .

İstər neft nümunəsinin və istərsə də hazırlanmış qarışığın paralel aparılmış xromatoqrafik analizinin nəticələrinin hesablanmasından alınan cavabların cəbri cəminin orta qiyməti götürülür.

ÇALIŞMALAR

1. Xam neftin tərkibində hansı qarışıqlar olur?
2. Neftin tərkibində olan qarışıqlar (xüsusilə su) ayrılmazsa nə kimi hadisələr baş verə bilər?
3. Neftin tərkibində həll olmuş qazların analizi üçün hansı metoddan daha çox istifadə olunur?
4. Neftdə həll olmuş qazların xromatoqrafik analizi nəyə əsaslanır?
5. Xromatoqrafın kalonuna süzgəc kağızı nə üçün yerləşdirilir?
6. Analiz zamanı detektorun funksiyası nədən ibarətdir?
7. Analiz zamanı komponentlərin kütlə payı hansı düsturla hesablanır?
8. Dərəcə əmsali necə tapılır?

2.4. Neft və neft məhsullarında suyun təyini

Neft laylardan çıxarıldığında həmişə onunla birlikdə su da çıxır. Suyun neftlərdə miqdarı geniş həddə dəyişib 60%-ə qədər və daha çox olur. Bu sulara buruq (lay) suları deyilir.

Neftlərdə su həll olmuş, emulsiya və sərbəst halda ola bilər. Neftlərdə suyun həll olmuş halda olmasına əsas etibarilə kimyəvi tərkib və temperaturun mühüm təsiri vardır.

Temperaturun artması ilə suyun bütün karbohidrogenlərdə həll olması artır.

Neftlərdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı nə qədər çox olursa, onun tərkibində həll olmuş suyun miqdarı da artar. Aşağı temperaturlarda (+15°C-dən başlayaraq) həll olma azalır və temperaturun azalması ilə su dispers (kiçik hissəciklər) şəklində ayrılaraq neft-su emulsiyasını əmələ gətirir.

Su neftlərdə emulsiya şəklində də olur. Neft emulsiyaları hidrofob emulsiyalardır. Emulsiyaları əmələ gətirən və möhkəmləndirən maddələrə emulqatorlar deyilir. Neft emulsiyalarını əmələ gətirən maddələr içərisində əsas yeri səthi aktiv maddələr tutur. Bu maddələrə müxtəlif neft turşularının (karbon və naften turşularının) duzları, qatranlı birləşmələr daxildir.

Son zamanlar neft emulsiyalarının əmələ gəlməsi və möhkəmlənməsində səthi aktiv maddələrlə yanaşı, dispers halında həll olmayan bərk maddələrin, porfirin komplekslərinin də rol oynaması müəyyənləşdirilmişdir. Bu maddələrə bərk parafinlər (serezinlər), asfaltenlər, dəmir-sulfid və mexaniki qarışıqların mikrokristalları da daxildir. Göstərilən maddələr su damlları səthində adsorbsiya olunaraq mexaniki möhkəm təbəqə əmələ gətirirlər.

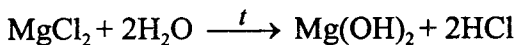
Neft emulsiyaları çox davamlı olurlar, yəni uzun müddət parçalanmırlar. Belə ki, neft emulsiyaları bir neçə saniyədən bir neçə aya (ilə) qədər davamlı şəkildə qala bilirlər.

Emulsiyaların davamlılığına fraksiya tərkibinin təsiri vardır. Neftlərdə yüngül fraksiyaların miqdarı artdıqca emulsiya davamsız olur. Bu, su ilə neftin sıxlıqları arasında fərqi artmasından irəli gəlir. Çox özlü neftlərdə emulsiyalar davamlı olurlar. Lay sularında duzların qatılığının artması da emulsiyaların möhkəmliyini azaldır, çünki bu zaman neft ilə suyun sıxlıqları arasında fərq böyüyür.

Neftlərdə suyun miqdarı neft məhsullarındakı suyun miqdarından çoxdur. Bu neftin emalı zamanı emulsiyanı əmələ gətirən maddələrin neftin tərkibindən ayrılması ilə əlaqədardır.

Neft və neft məhsullarında suyun olması arzu edilməz haldır. Çünki neftin emalına onun tərkibindəki su mənfi təsir gös-

tərir. Belə ki, neftin distilləsi zamanı qurğuda təzyiq artır, bu isə partlayışa səbəb ola bilər. Emal zamanı suda olan duzlar erp şəklində qurğu hissələri üzərinə çökür və yerli korroziyaya səbəb olur. Digər tərəfdən lay sularındakı bəzi duzlar, xüsusilə xloridlər temperaturun təsiri ilə hidrolizə uğrayır və alınan hidrogen-xlorid qurğunun hissələrini korroziyaya uğradır.



Nəhayət duzlar mazut və qudronda toplanaraq onların keyfiyyətini pisləşdirir.

Motör yanacaqları və sürtgü yağlarının tərkibində suyun olması təhlükəlidir. Yağlar aşağı temperaturalarda istismar olunan zaman onların tərkibindəki su xırda kristallar şəklində ayrılır və normal yağlanma pozulur. Digər tərəfdən su metalla təmasda olur və nəticədə onun korroziyasına imkan yaradır.

Motor yanacaqlarının tərkibində su olduqda aşağı temperaturlarda xırda kristallar şəklində ayrılır, yanacaq verilən süzgeçləri tutur və yanacağın verilməsinə mane olur.

Neft və neft məhsullarında suyun təyini üçün mövcud olan üsulları iki qrupa (vəsfı və miqdari) bölmək olar.

Neft və neft məhsullarında suyu vəsfı təyin etmək üçün məlum olan metodlar içərisində (şəffaflığa görə, Klifford üsulu, çırıltilya görə, reaktiv kağıza görə və s.) ən geniş yayılanı çırıltilya görə təyin üsuludur.

Suyun miqdari təyini isə birbaşa və dolayı təyinat üsulları ilə aparılır. Birbaşa üsullara Din və Stark üsulu; Fişer reaktivi ilə titrləmə, kalsium hidridlə təyinat, sentrafuqa üsulu və s. daxildir. Dolayı yolla suyun miqdari təyini üsullarına infraqırmızı spektrometriya, spektrofotometriya, konduktometriya, kalorimetriya və digər üsullar daxildir.

2.5. Neft və neft məhsullarında suyun çırıltilya görə vəsfı təyini

İşin yerinə yetirilməsi üçün lazım olan cihazlar: diametri

10-15 və hündürlüyü 120-150 mm olan sınaq şüşəsi; termometr; termostat.

Neft və neft məhsullarında olan suyu təyin etmək üçün tədqiq olunan nümunə 150°C temperatürə qədər qızdırılır. Suyun qaynaması, köpüyün əmələ gəlməsi, çırtıltı səsinin eşidilməsi əlamətləri nümunədə suyun olduğunu göstərir.

İşin aparılması. Ölçülü sınaq şüşəsinə 80-90 mm hündürlüyə qədər yoxlanılan nümunə tökülür. Sonra sınaq şüşəsi termometrlə təchiz olunmuş və əmələ gələn buxarların çıxması üçün deşiyi olan tıxacla bağlanılır. Termometrin küresi sınaq şüşəsinin dibindən 20-30 mm hündürlükdə olmalıdır. Sonra içərisində nümunə olan sınaq şüşəsi temperaturu 170°C olan termostata şaquli vəziyyətdə yerləşdirilir və nümunənin temperaturu 150°C-yə çatana qədər gözlənilir. Sınaq şüşəsində tədqiq olunan nümunədə köpüyün əmələ gəlməsi və çırtıltının eşidilməsi suyun olmasını göstərir. Çırtıltı iki dəfədən az olmayaraq eşidilməlidir. Əks halda təyinat təkrar olunur.

2.6. Din və Stark üsulu ilə suyun miqdarı təyini

Din və Stark üsulu ilə neft və neft məhsullarında suyun miqdarı təyini çox geniş yayılmışdır və həm də dəqiq üsuldür. Bu üsul neft və neft məhsulları nümunəsinin azeotrop distilləsinə əsaslanır.

İşin yerinə yetirilməsi üçün tələb olunan cihaz, reaktiv və materiallar: kolba qızdırıcısı, qəbuledici, əks soyuducu, 0,5 l-lik yumrudibli kolba, həcmi 1 l olan ölçülü silindr, BR-1 markalı benzin, pemza, farfor və ya kapilyar borucuqlar.

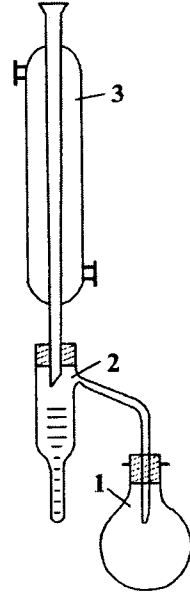
Analizə hazırlıq. Din və Stark üsulu ilə suyun miqdarını təyin etmək üçün qurğu 4-cü şəkildə göstərildiyi kimi yığılır. Həlləyici olaraq tərkibində 3% aromatik karbohidrogenlər olan 80-120°C intervalında qaynayan BR-1 markalı benzindən istifadə olunur. İşə başlamazdan əvvəl neft nümunəsi şüşə qabda 5 dəqiqə müddətində çalxalanaraq qarışdırılır. Çox özlü neft məhsulları 50°C temperatürə qədər qızdırılmalıdır.

Sonra neft nümunəsindən boş çəkisi məlum olan quru şüşə kolbaya (1) 100 q tökülür və üzərinə 100 ml həlledici əlavə olunur. Təyinat üçün az özlü neft məhsullarını həcmə də götürmək olar. Buna görə yoxlanılan məhsuldan 100 ml götürülərək kolbaya (1) tökülür. Sonra həmin menzurkada həlledici ölçülür və kolbadakı nümunə üzərinə əlavə olunur, qaynamanı tənzimləmək üçün kolbaya bir neçə kiçik farfor qırıntıları salınır. Kolba şlif vasitəsilə qəbuledicinin aparıcı borusuna (2), qəbuledicinin yuxarı hissəsi isə şlifli əks soyuducu (3) ilə birləşdirilir.

Havadakı su buxarının soyuducu tərəfindən kondensləşməsinin qarşısını almaq üçün soyuducunun yuxarı ucu pambıqla örtülməlidir.

İşin gedişi. İçərisində yoxlanılan məhsul və həlledici olan kolba elektrik sobası üzərində qızdırılır. Qızdırılma hər dəqiqə qəbulediciyə 2-4 damcı su düşmək şərti ilə aparılmalıdır. Əməliyyat qəbuledicidə suyun həcmi sabit qalana və həlledicidəki suyun yuxarı səviyyəsi şəffaflaşana qədər davam etdirilir. Distillenin müddəti 30 dəqiqədən az, 60 dəqiqədən çox olmamalıdır. Əgər soyuducuda su damlları müşahidə olunursa həmin damlları düzgün nəticə alınması üçün şüşə çubuqla qəbulediciyə salmaq lazımdır. Yoxlanılan məhsul otaq temperaturuna qədər soyudulur və cihazın hissələri ayrılır, qəbuledicidəki həlledici bulanıq olarsa, onda qəbuledicini 20-30 dəqiqə isti su içərisində saxlamaq lazımdır. Sonra qəbuledici soyudulur və ayrılan suyun həcmi müəyyən edilir.

Suyun nümunədəki həcmi A aşağıdakı düstur ilə müəyyən



Şəkil 4. Din və Stark üsulu ilə suyun miqdarı təyini qurğusu

olunur:

$$A = \frac{100 \cdot V}{C},$$

burada, V – ayrılan suyun həcmi, ml ; C – yoxlanılan neft və ya neft məhsulu nümunəsinin çəkisi, g .

Qəbuledicidə suyun $0,03$ ml və ya ondan az olması nümunədə suyun izlərinin olması deməkdir.

Təyinat iki dəfə aparılır, fərq isə qəbuledicidəki bir bölgü-dən artıq olmamalıdır. ✓

2.7. Xromatoqrafiya üsulu ilə suyun miqdarı təyini

Neft və neft məhsullarında suyu qaz xromatoqrafiya üsulu ilə miqdarı olaraq təyin etmək olar. Sorbent kimi polisorb-1 polimerindən istifadə olunur.

Lazım olan cihaz, reaktiv və materiallar: detektorlu xromatoqraf; mikroşpris; rektifikat-etil spirti; helium; polisorb-1; rezin tıxac.

Analizə hazırlıq. Xromatoqraf cərəyan şəbəkəsinə birləşdirilir və kipliyi yoxlanılır. Xromatoqrafın kalonuna (kalonun daxili diametri 4 mm və uzunluğu 4 m) təzə hazırlanmış adsorbent doldurulur və $200^{\circ}C$ -də $10-12$ saat müddətində kalon 3 $l/saat$ sürətlə helium ilə üfürülür. Neftin analizi xromatoqrafda aşağıdakı şəraitdə aparılır:

Kalonun temperaturu, $^{\circ}C$	70
Detektorun temperaturu, $^{\circ}C$	125-150
Buxarlandırıcının temperaturu, $^{\circ}C$	280
həssaslığı, mV	2
Heliumun sürəti, $l/saat$	6
Diaqram lentinin sürəti, $m/saat$	360
Analiz olunan nümunənin həcmi, ml	0,05-0,2

Analizin aparılması. Neftdə suyun miqdarını təyin etmək üçün mütləq kalibrlemə üsulundan istifadə olunur. Analizin

aparılması üçün əvvəlcə xromatoqrafda lazım olan şərait yaradılır, sonra buxarlandırıcıya mikroşpris vasitəsilə 1 mkl kalibr-lənmə qarışığı verilir. Qarışıq kimi tərkibində 0,1%-dən 6%-ə qədər su olan rektifikat - etil spirtindən istifadə olunur. Təyinat zamanı alınmış xromatoqramların hesablanması zamanı etil spirti və su üçün aşağıdakı əmsallardan istifadə olunur:

$$\frac{1}{K_{su}} = 1,256; \quad \frac{1}{K_{et.sp.}} = 0,936$$

Kalibr-lənmə qarışığında suyun miqdarını təyin etmək üçün 3-4 paralel yoxlama aparılır və orta qiymət götürülür.

Sonra neft nümunəsindəki suyun miqdarı təyin edilir. Buna görə neft nümunəsi möhkəm çalxalanmaqla qarışdırılır və mikroşprisə 0,05-0,2 ml nümunədən götürülür. Kiplik yaratmaq məqsədilə şprisin iynəsinə rezin tıxacın kiçik parçası keçirilir və analitik tərəzidə kütləsi müəyyən olunur. Şprisin iynə-sindən rezin tıxac parçası çıxarılır, nümunə buxarlandırıcıya verilir, yenidən tıxac parçası şprisin ucuna taxılır və çəkilir. Çəki fərqlərinə görə kalona verilən nümunənin kütləsi tapılır. Xromatoqrammada suya uyğun gələn pik görüldükdən sonra kalonun əks üfürülməsi həyata keçirilir.

Mütləq kalibr-lənmə ilə suyun kütlə payı $X(\%)$ aşağıdakı düstura görə hesablanır:

$$X = \frac{SV_k \cdot g\rho}{M \cdot S_k \cdot 1000}$$

Burada S – analiz olunan nümunənin xromatoqrammasında su pikinin sahəsi, mm^2 ; V_k – analiz üçün istifadə olunan kalibr-lənmə qarışığının həcmi, sm^3 ; g – kalibr-lənmə qarışığında suyun kütlə payı, $\%$; ρ – kalibr-lənmə qarışığının sıxlığı, q/sm^3 ; S_k – kalibr-lənmə qarışığında su pikinin sahəsi, mm^2 ; M – analiz olunan nümunənin kütləsi, g .

2.8. Neftin susuzlaşdırılması

Neft və neft məhsulları nümunələrində suyun olması tədqiqatı çətinləşdirir. Ona görə də tədqiqatdan əvvəl analizə götürülən nümunədən su kənar olunmalıdır. Bu məqsədlə müxtəlif susuzlaşdırılma metodlarından istifadə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, suyun çıxarılması zamanı nümunədəki suyun miqdarı və hansı formada (həll olmuş, emulsiya) olması nəzərə alınmalıdır.

Əgər neft nümunəsində suyun miqdarı çox olarsa, onda əvvəlcə nümunə ayırıcı qıfa tökülür və sakit buraxılır, bir müddətdən sonra qıfın kranı açılmaqla ayrılan su axıdılır. Suyun qalan hissəsini ayırmaq üçün təzə közərdilmiş və soyudulmuş CaCl_2 neft nümunəsi içərisinə daxil edilir. Yüngül neftlərin tərkibindəki suyu çıxarmaq üçün nümunəyə CaCl_2 əlavə olunur və 2-3 gün saxlanılır. Bu zaman su 97%-ə qədər kənar olur. Ağır neftlərdən suyu ayırmaq üçün neft əks soyuducu ilə təchiz olunmuş yumru dibli kolbada su hamamında qızdırılır, susuzlaşmanın effektivliyini artırmaq üçün kolbaya CaCl_2 əlavə olunur, bu zaman ayrılan su kolbanın yuxarı hissəsində kondensləşir. Kolba soyuduqdan sonra ayrılan su damlalarını süzgəc kağızı ilə götürmək lazımdır. Bu əməliyyatı su damlalarının kondensləşməsi müşahidə olunmayana qədər davam etdirmək lazımdır.

Son zamanlar neft laboratoriyalarında susuzlaşdırma prosesini aparmaq üçün avtoklavlardan da istifadə olunur. Avtoklav - monometr, termocüt (XA) və potensiometrle təchiz olunmuş silindr şəkilli polad qabdan ibarətdir. Avtoklavda təzyiq 1 MPa, temperatur maksimum 200-220°C olmalıdır. Avtoklavdakı temperaturun təsirindən neft emulsiyası dağılır.

Proses zamanı hər 10 dəqiqədən bir temperatur və təzyiq aşağıdakı forma üzrə dəftərə qeyd olunur.

Vaxt, dəq	Temperatur		Təzyiq, MPa (kq·s/sm ²)
	Potensiometrin göstərişi	°C	

1 MPa təzyiqdə (10 kq·s/sm²) temperatur 2 saat müddətində sabit saxlanıldıqdan sonra qızdırılma dayandırılır. Suyun ayrılması üçün avtoklav bir gecə saxlanılır, sonra avtoklavın qapağı açılır, neft və su ayırıcı qıfa boşaldılır və 24 saat sakit buraxılır, ayrılan su qıfdan axıdılır.

Proses zamanı suyun neft nümunəsindən tam ayrılması eşidilən cırtıltı səslərinin itməsinə görə təyin edilir.

ÇALIŞMALAR

1. Neftlərdə su hansı hallarda ola bilər və suyun olmasına təsir edən əsas amillər hansılardır?
2. Neft emulsiyaları hansı növ emulsiyalara aiddir? Emulsiyaların əmələ gəlməsində emulqator rolunu oynayan maddələrə misallar göstərin.
3. Neft emulsiyalarının əsas göstəricisi nədir? Onların davamlılığına təsir edən amillər hansılardır?
4. Lay sularında hansı kation və anionlar var və onlardan hansıları çoxluq təşkil edir?
5. Neft və neft məhsullarında suyun olması arzu edilmir. Səbəbini açıqlayın.
6. Neftlərdəki su və onda həll olmuş duzlar hansı mürəkkəbləşmələrə səbəb ola bilərlər?
7. Neft emulsiyalarını parçalamaq üçün hansı üsullardan istifadə olunur?
8. Neftlə çıxan sudan hansı maddələri almaq mümkündür?
9. Neftin susuzlaşdırılması necə aparılır?

2.9. Neftlərdə duzlar

Lay sularında olan duzların hesabına bu suların minerallığı dəniz və okean sularının minerallığından çox olur. Müxtəlif yataqlardan çıxan lay sularının tərkibində duzların miqdarı da müxtəlifdir. Məsələn, Qroznı yatağı lay sularının tərkibində duzların miqdarı 6,3%, Balaxanı (Bakı) lay sularında 17%, ikinci Bakı lay sularında 20-25%, Pensilvaniyanın bəzi lay sularında 26%-ə çatır. Duzlar lay sularının tərkibində Na⁺, Ca⁺ və Mg²⁺, çox cüzi miqdarda Fe²⁺, K⁺ kationları və Cl⁻, Br⁻, J⁻,

HCO_3^- anionları şəklində olur. Onlardan Na^+ , Cl^- çoxluq təşkil edir.

Neftlərdə duzlar neft və neft məhsullarının emalı və istismarına mənfi təsir göstərir. Belə ki, emal zamanı duzlar qurğuların daxili səthlərinə ərp şəklində çökərək, boruların diametrinin kiçilməsinə, istilik mübadiləsinin pozulmasına, hissələrin korroziyasına və sıradan çıxmasına səbəb olur. Ona görə də emala, nəqlə və istismara hazırlanan neft və neft məhsulları üçün duzlar normalaşdırılmışdır. Neftlər tərkibindəki duzların miqdarına görə üç qrupa bölünür:

- 1) 300 mq/l-ə qədər;
- 2) 1800 mq/l-ə qədər;
- 3) 3000 mq/l-ə qədər.

Neft və neft məhsullarında duzlar müxtəlif fiziki və kimyəvi üsullarla təyin edilir.

Kimyəvi üsullar – xloridlərin neftlərdən su ilə çıxarılmasına və sulu məhlulda onların indikatorlu və ya potensiometik titrlənməsinə əsaslanır.

Potensiometik üsulun iki növü vardır. Üsulun birinci növündə indikatorlu titrləmədə olduğu kimi duzların ekstraksiyası distillə suyu ilə aparılır. İkinci növündə isə neft nümunəsi üzvi həlledicidə həll edilir. Hər iki halda titrləmə gümüş 2-nitrat məhlulu ilə aparılır. İstər indikatorlu, istərsə də potensiometik titrləmə üsulunun dəqiqliyi təxminən eynidir.

Fiziki üsullar içərisində əsas yeri *konduktometrik* və *spektral* üsullar tutur.

Konduktometrik üsul elektrik keçiriciliyinin həm sabit və həm də dəyişən cərəyanla ölçülməsinə əsaslanır. Cihazlar iki yerə bölünür: kontakt və kontaktsız konduktometrlər.

Spektral üsullardan atom-adsorbsion üsul qeyd edilə bilər. Bu üsuldan neftlərdə olan duzların miqdarını təyin etmək üçün laboratoriya tədqiqatlarında geniş istifadə olunur.

2.9.1. İndikatorlu titrləmə üsulu ilə xloridlərin təyini
Tələb olunan reaktiv və avadanlıq: toluol və ksilol; difenilkarbazidin spirtə 1%-li məhlulu; civə 2-nitratın 0.01n məhlulu; deemulqator, 2%-li sulu məhlulu; 6 M sulfat turşusu məhlulu;

5%-li natrium-hidroksid məhlulu; 0,2 M nitrat turşusu; distillə suyu; 500 ml-lik ayırıcı qıf, qarışdırıcı ilə; 10, 25, 50 və 100 ml-lik pipetlər; 500 və 1000 ml-lik ölçülü qablar; konusvari şüşə qıflar; qurğuşun-asetat hopdurulmuş süzgəc kağızı; xlor ionu olmayan süzgəc kağızı; lakmus kağızı.

Xloridlərin təyini onların sulu məhlulunun civə 2-nitratla titrlənməsinə əsaslanır.

Şüşə qabın 2/3 hissəsinə (həcmə) qədər doldurulmuş neft nümunəsi 10 dəqiqə müddətində çalxalanmaqla qarışdırılır və ondan dərhal analiz üçün pipet ilə aşağıda göstərilən miqdar götürülür:

Xloridlərin miqdarı, mq/l	50-yə qədər	50-100	100-200	> 200
Neftin həcmi, ml	100	50	25	10
Nümunənin kütləsi, q	100	50	25	10
Xəta, ml və ya q-la, artıq olmamalı	0,1	0,05	0,02	0,01

Emulsiya halında və yüksək qatranlı neftlər üçün nümunə kütlə (q-la) ilə götürülür və onun sıxlığına görə həcmi hesablanır.

Analiz olunan neft nümunəsi qarışdırıcısı olan ayırıcı qıfa tökülür. Həllədicini aşağıda göstərilən həcmdə götürülməlidir:

Neftin həcmi, ml	10-25	25-50	50-100
Həllədicinin həcmi, ml	20	40	80-100

Ayırıcı qıfda olan məhlul 1-2 dəqiqə qarışdırıcı ilə qarışdırılır, sonra üzərinə 100 ml isti distillə suyu əlavə edilir və 10 dəqiqə müddətində qarışdırılır, bu zaman xloridlər ekstraksiya olunur.

Əgər duzların ekstraksiyası zamanı emulsiya əmələ gələrsə, onu dağıtmaq üçün üzərinə 5-7 damla 2%-li deemulqator məhlulu əlavə olunur. Ekstraksiyadan sonra su təbəqəsi süzgəc kığızından süzülür. Süzgəc kağızı konusvari şüşə qıfa, qıf isə öz növbəsində yastı dibli konusvari kolbaya qoyulur. Süzgəc

10-15 ml isti distillə suyu ilə yuyulur. Yuyulma prosesinə cəmi 50 ml su sərf olunmalıdır.

Xloridlərin tam çıxarılmasını yoxlamaq üçün bir neçə sulu məhlul (duzları ekstraksiya etməklə) hazırlanır, hər ekstraksiya 5 dəqiqədən az aparılmamalıdır.

Alınan sulu məhlul (ekstrakt) 10 damcı difenilkarbazid məhlulu və 2 ml nitrat turşusu (0,2 M) iştirakında civə 2-nitrat məhlulu ilə titrlənir.

Alınan ekstrakta və eyni vaxtda aparılan yoxlama təcrübəsinə titrləmədə sərf olunan civə 2-nitratın miqdarının bərabər olması xloridlərin neft nümunəsindən tam ekstraksiyasını göstərir.

Əgər xloridlərin ekstraksiyasından alınan sulu məhlulda hidrogen-sulfid olarsa onda analizin nəticəsi düzgün olmayacaq. Hidrogen-sulfidin olmasını yoxlamaq üçün sulu məhlulun buxarlarına qurğuşun-asetat məhlulu ilə isladılmış süzgəc kağızı daxil edilir. Süzgəc kağızında qara ləkənin əmələ gəlməsi məhlulda hidrogen-sulfidin varlığını göstərir. Bu halda sulu məhlul 5-10 dəqiqə müddətində qızdırılır və əmələ gələn buxarlar içərisinə daxil edilmiş qurğuşun-asetat məhlulu ilə isladılmış süzgəc kağızı rəngsizləşənə qədər proses davam etdirilir.

Əgər qızdırılmaqla hidrogen-sulfid tam ayrılmırsa, onda sulu məhlula 1 ml sulfat turşusu (6 M) əlavə olunur və qaynadılır. Hidrogen-sulfidin tam ayrılması yuxarıda göstərilən qayda ilə yenidən yoxlanılır. Sonra xloridli sulu məhlul 5%-li natrium-hidroksid məhlulu ilə neytrallaşdırılır (mühit lakmus kağızı ilə yoxlanılır) və otaq temperaturuna qədər soyudulur, məhlulda olan xloridlərin miqdarına əsasən titrləməyə hazırlıq aparılır.

**Xloridlərin
miqdarı, mq/l**

500-ə qədər
500-2000

Titrləməyə hazırlıq

Titrləməyə məhlulun hamısı götürülür.
Sulu məhlul həcmi 500 ml olan ölçü kolbasına tökülür və üzərinə distillə suyu əlavə

- etməklə kolba nişan xəttinə qədər doldurulur. Kolbadakı məhlul qarışdırılır və pipet ilə ondan 100 ml götürülərək həcmi 250 ml olan yastı dibli kolbaya tökülür.
- 2000-5000 Sulu məhlul həcmi 500 ml olan ölçü kolbasına keçirilir və üzərinə nişan xəttinə qədər distillə suyu əlavə olunur və qarışdırılır. Həmin məhluldan 50 ml götürülərək yastı dibli kolbaya tökülür və üzərinə 50 ml distillə suyu əlavə edilir.
- >5000 Sulu məhlul 1 l-lik ölçü kolbasına keçirilir və distillə suyu ilə həcm 1 l-ə çatdırılır. Məhlul qarışdırılır. Pipet vasitəsilə ondan 10 ml götürülür, konusvari kolbaya tökülərək üzərinə 90 ml distillə suyu əlavə olunur.

Titrlənməyə hazırlanan kolbadakı sulu məhlulun pH-ı 4-ə çatana qədər üzərinə nitrat turşusu (0,2 M) və 10 damcı difenilkarbazid əlavə olunaraq, civə 2-nitrat (0,005 mol/l) məhlulu ilə açıq çəhrayı rəng alınana qədər titrlənir. Rəng bir dəqiqə müddətində dəyişilməməlidir.

Analiz olunan məhlulun rəngi distillə suyunun rəngi ilə müqayisə olunur.

Yoxlama təcrübəsində konusvari kolbaya 150 ml distillə suyu, 2 ml nitrat turşusu (0,2 M) məhlulu, 10 damcı difenilkarbazid məhlulu tökülür və civə 2-nitrat məhlulu ilə açıq çəhrayı rəng alınana qədər titrlənir.

Xloridlərin miqdarı X_1 , mq/l-lə (natrium-xloridə görə) aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000 \cdot A}{V_3},$$

burada V_1 – sulu məhlulun titrlənməsinə sərf olunan civə 2-

nitrat məhlulunun (0,005 M) həcmi, *ml*; V_2 – yoxlama təcrübəsindəki məhlulun titrlənməsinə sərf olunan civə 2-nitrat məhlulunun (0,005 M) həcmi, *ml*; V_3 – analizə götürülən neftin həcmi, *ml*; T – civə 2-nitrat məhlulunun titri; 1000 – bir litr neftdə olan xloridlərin hesablanması üçün əmsal; A – neftin ekstraksiyasından alınan durulaşdırılmamış məhlulun həcmnin ölçü kolbasından titrləmə üçün götürülən durulaşdırılmış məhlulun həcminə olan nisbətini ifadə edən əmsaldır.

Neftlərdə xloridlərin kütlə payı X_2 , %-lə (NaCl-ə görə) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{BC\rho}$$

Burada X_1 – neftdə olan xloridlərin miqdarı, 1 ml neftdə olan NaCl-un mq-la miqdarı; B və C – litrin ml-ə (1000) və mq-a (1000) çevrilmə əmsalları; ρ – analiz olunan neftin sıxlığı, q/sm^3 .

Analizin nəticəsi kimi iki paralel təcrübədən alınan nəticələrin orta qiyməti qəbul olunur. Fərq cədvəldə göstəriləndən artıq olmamalıdır.

Xloridlərin miqdarı, <i>mq/l</i>	Analizin xətası, <i>mq/l</i>
10-a qədər	1,5
10-50	3,0
50-200	6,0
200-1000	25,0
1000	4,0

ÇALIŞMALAR

1. Neftlərdəki duzların əsas mənbəyi nədir? Neftlərdə olan duzlarda hansı kation və anionlar vardır, onlardan ən çox üstünlük təşkil edən hansılardır?
2. Neft və neft məhsullarındakı duzların təyininə hansı üsullardan istifadə olunur? Üsullar içərisində ən geniş yayılanı

hansılardır?

3. Neft və neft məhsullarında duzların olması nə üçün arzu olunmur və onları kənar etmək üçün hansı üsullar məlumdur?

2.10. Neft və neft məhsullarında mexaniki qarışıqlar

Neft laylardan çıxarıldıqda onunla birlikdə qum, gilli minerallar, müxtəlif duzlar, dəmir ovuntuları və s. çıxır. Bunlara mexaniki qarışıqlar deyilir və onlar xam neftdə asılıqan halda olurlar.

Mexaniki qarışıqlar neft və neft məhsullarının tərkibinə onların nəqli, emalı, saxlanması zamanı, boru kəmərlərinin, reaktorların, çənlərin korroziyasından əmələ gələn məhsullar, həmçinin katalizator tozları şəklində də daxil ola bilər.

Neftlərin tərkibində mexaniki qarışıqların həddindən çox olması onun tədqiqinə mənfi təsir göstərir. Belə ki, neftin əsas parametrlərindən olan sıxlığın, molekul kütləsinin, kükürdün, azotun, asfalt-qatran birləşmələrin, koksun və mikroelementlərin təyini zamanı alınan nəticələr düzgün olmur. Ona görə də analizə başlamazdan əvvəl çökdürmə və ya süzmə yolu ilə neft mexaniki qarışıqlardan təmizlənməlidir.

Yanacaqlarda mexaniki qarışıqlar yanacaq kəmərlərinin, yanacaq verilən süzgəclərin tutulmasına, yanacaq qurğularının köhnəlməsinin sürətlənməsinə, mühərrikin qidalanmasının pozulmasına, yağ və sürtkülərdə isə yağ borularının tutulmasına, metal səthlərin cızılmasına və s. səbəb olur.

Mexaniki qarışıqlardan ən təhlükəlisi metal səthlərini cıza bilən qum və digər bərk hissəciklərdir.

Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq neft və neft məhsullarının təmizliyi standartlaşdırılmışdır. Standarta görə bərk qarışıqların ümumi miqdarı təyin edilir.

Mexaniki qarışıqların miqdarının ümumi təyini üsulları neftin bütün üzvi birləşmələrinin üzvi həlledicidə həll olmasına əsaslanır. Neft və neft məhsulları süzülərkən süzgedə qa-

lan həll olmayan qalıq mexaniki qarışıq hesab olunur.

Çeki üsulu ilə mexaniki qarışıqların təyini

Lazım olan reaktivlər, laboratoriya qabları və ləvazimatlar: benzol və ya B-70; BR-1 markalı benzin; rektifikat – etil spirti; etil spirti və etil efiri qarışığı – 4:1 (həcmə); qapağı olan kiçik stəkan (büks); hündür stəkan; şüşə qf; bir tərəfi əridilmiş şüşə çubuq; külsüz süzgəç kağızı.

İşin gedişi. Süzgəç kağızı kiçik stəkanda 105-110°C temperaturda sabit kütləyə qədər qurudulur. Nümunə götürmək üçün əvvəlcədən neft 5 dəqiqə çalxalanmaqla qarışdırılır. Neft çox özlü olduqda onu su hamamında 40-80°C-ə qədər qızdırmaq lazımdır. Nümunənin kütləsi və həlledici: neft nisbəti neftin özlülüyündən asılı olaraq aşağıdakı kimi götürülür.

100°C temperaturda neftin özlülüğü, mm^2/san	20-yə qədər	>20
Nümunənin kütləsi, q	100	25
Kütlə nisbəti ilə, həlledici: neft	2÷4	4÷6

Nümunə 0,05 q dəqiqliklə çəkilir və su hamamı üzərində qızdırılmış həlledici ilə durulaşdırılır. İsti nümunə məhlulu qurudulmuş və sabit kütləyə gətirilmiş süzgəcdən süzülür. Məhlul süzgəcə şüşə çubuq vasitəsilə axıdılır. Sonra stəkana (içerisində məhlul olan) isti həlledici ilə yaxalayıb, süzgəcə tökmək lazımdır. Süzülmə başa çatdıqdan sonra süzgəç həlledici ilə yuyulur. Əməliyyat süzgəcdə neft izləri itənə qədər davam etdirilir. Sonra süzgəç kağızı təmiz stəkana yerləşdirilir, 105-110°C temperaturda bir saat müddətində qurudulur. Sonra stəkan qapaq ilə bağlanılır və eksikatora 30 dəqiqə müddətində saxlanılır, 0,0002 q dəqiqliklə çəkilir. Son iki çeki arasındakı fərq 0,0004 q-dan çox olmamalıdır. Əks halda əməliyyatı davam etdirmək lazımdır.

Mexaniki qarışıqların kütlə payı aşağıdakı düstura əsasən hesablanır.

$$M = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100$$

m_1 – nümunəni süzdükdən sonra süzgeclə birlikdə stəkanın kütləsi, q ; m_2 – təmiz süzgeclə birlikdə stəkanın kütləsi, q ; m_3 – neft nümunəsinin kütləsi, q .

İki paralel təyinatdan alınan nəticələrin orta cəbri cəmi nümunədəki qarışıqın faizlə miqdarını göstərir.

Əgər alınan ədəd 0,005% -dən çox deyilsə, bu mexaniki qarışıqların olmaması kimi qəbul edilir.

ÇALIŞMALAR

1. Xam neftlərdə mexaniki qarışıqlar hansılardır və hansı halda olurlar?
2. Mexaniki qarışıqların neft və onun məhsullarında olması onların hansı fiziki sabitlərinin təyində səhvlərə səbəb ola bilər?
3. Mexaniki qarışıqlar neft və neft məhsullarına bir sıra səbəblərlə əlaqədar daxil ola bilər, bu səbəblər hansılardır və yağ, yanacaqların istismarına nə kimi mənfi təsirlər göstərə bilər?
4. Mexaniki qarışıqlar içərisində ən təhlükəliləri hansılardır?
5. Çəki üsulu ilə neft və onun məhsullarında mexaniki qarışıqların təyini nəyə əsaslanır?

III FƏSİL

NEFT VƏ NEFT MƏHSULLARININ ƏSAS XASSƏLƏRİNİN VƏ TƏRKİBİNİN TƏYİNİ

3.1. Neft və neft məhsullarının fraksiya tərkibi

Neft və neft məhsullarını distillə və rektifikasiya etməklə onların fraksiya tərkibini təyin etmək olar.

Distillə prosesi fiziki ayrılma metodu olub, mayenin buxarlanmasına və aşağı temperaturda qaynayan komponentlərlə zənginləşən buxarların kondensləşməsinə (maye hala keçməsinə) əsaslanır. Distillə prosesinin tarixi çox qədimdir. Qədim dövrlərdə insanlar distillə prosesindən istifadə etməklə dəniz suyundan təmiz içməli su, gül və efir yağları, içkilər almışlar. Müasir neft emalına da ilk dəfə olaraq distillədən başlanmış və bu üsulla lampa kerosini alınmışdır. Sonralar isə kub batareyaları və borulu qurğulardan istifadə edərək neft distillə edilmişdir. Hal-hazırda neft atmosfer təzyiqində və vakuumda fasiləli və fasiləsiz distillə edilir. Fasiləli distillədə götürülən məhsulun bir hissəsi və yaxud hamısı distillə edilir. Belə distillədə maye və buxar fazaların tərkibi, həmçinin sistemdən ayrılan buxarların temperaturu daimi dəyişir. Fasiləsiz distillədə isə məhsul sistemə arası kəsilmədən verilir.

Distillə etməklə qaynama temperaturları ilə 50°C -dən çox fərqlənən komponentlər qarışığını müəyyən dərəcədə ayırmaq olar.

Rektifikasiya da fiziki ayrılma metodu olub adi distillədən xeyli fərqlənir. Rektifikasiyada kalon boyu aşağıdan yuxarı hərəkət edən buxar faza ilə yuxarıdan aşağı hərəkət edən maye faza dəfələrlə görüşür və bu zaman istilik mübadiləsi gedir. Nəticədə buxar faza aşağı temperaturda, maye faza isə yüksək temperaturda qaynayan komponentlərlə zənginləşir. Rektifikasiya atmosfer təzyiqində və vakuumda aparıla bilər.

Rektifikasiya vasitəsi ilə qaynama temperaturları 0,5 də-

rəcə fərqlənən komponentlər qarışığını ayırmaq olar.

Neftlərin fraksiya tərkibi Dövlət standartına (11011-85) və Qroznı ETİ-nin işləyib hazırladığı metodlarla təyin edilir.

3.1.1. ARN-2 (11011-85) aparatında fraksiya tərkibinin təyini. ARN-2 aparatında neft və neft məhsulu fasiləli rektifikasiya edilir, həqiqi qaynama temperaturlarına görə fraksiya tərkibi və fraksiyanın miqdarı təyin edilir. Nəticədə tərkib və xassələrini öyrənmək üçün fraksiyalar toplanaraq ayrılır.

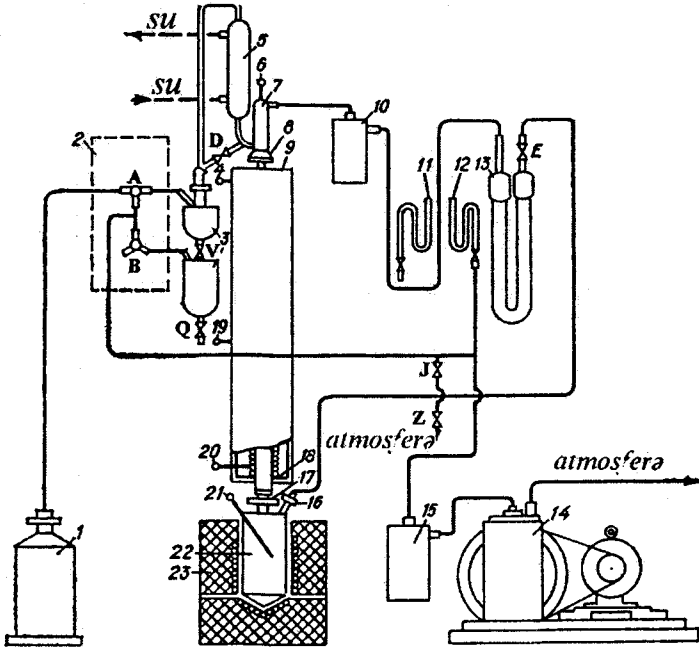
ARN-2 aparatının sxemi 5-ci şəkildə verilmişdir. Aparat tutumu 1,9 və 3,0 l-lik iki distillə kubundan, diametri 50 və hündürlüyü 1016 mm olan poladdan hazırlanmış rektifikasiya kalonundan ibarətdir. Rektifikasiya kalonunun içərisinə boşqablar əvəzi (nasadka) kimi nixrom məftildən hazırlanmış spiral doldurulur. Kalona doldurulmuş spiral 20 nəzəri boşqaba uyğun gəlir. ARN-2 aparatında həm adi atmosfer və həm də qalıq təzyiqdə distillə aparılır.

Atmosfer təzyiqində distillə. Distilləyə başlamazdan əvvəl qurğuda hazırlıq işləri aparılır. Birinci növbədə sistemdə olan bütün şüşə kranlar vakuum yağı ilə yağlanır, vakuum nasosun işə yararlı olması yoxlanılır, buz əldə edilir və bütün sistem nəzərdən keçirilir.

Elektrik sobası (23) aşağı buraxıldıqdan sonra kub (22) rektifikasiya kalonundan açılır. Tutumu 1,9 və ya 3,0 l olan bu və ya digər kubun çəkisi müəyyən edilir və onun içərisinə neft (neft məhsulu) tökülərək yenidən çəkilir. Distillə üçün götürülən neftin (neft məhsulu) içərisində suyun miqdarı 0,5 %-dən çox olmamalıdır. Kub yenidən rektifikasiya kalonuna birləşdirilir və möhkəm sıxılır. Boru (16) differensial monometrlə (13) birləşdirilir. Kubun içərisində olan girintiye (cibə) termocüt (21) taxılır.

Proses zamanı istilik itkisinin qarşısını almaq üçün kubun kalona, sonuncunun kondensatora birləşdiyi yerlər şüşə parça ilə örtülür. Sonra isə aparatın adi atmosfer və yaxud qalıq təzyiqdə fraksiyaların yığılmasını təmin edən hissəsində (şəkil 5.1) kranların vəziyyəti düzəldilir. Həmin hissədə A kranı 1, 2, 4, B kranı isə 5,7 vəziyyətlərində qoyulur. V kranı açılır, Q

kranı bağlanır, J kranı və Z kran-sıxacı açılır. Qəbuledicilərin (3) köynəyinə xırdalanmış buz doldurulur. Əks soyuducudan (5) temperaturu 25°C -dən yüksək olmayan su axıdılır.



Şəkil 5. Neftin distilləsi üçün ARN-2 aparatı. 1-bufer tutumu; 2-aparatın fraksiyalar toplanan hissəsi (manifold); Manifoldun açıq sxemi şəkil 5.1-də verilir; 3-qəbuledicilər; 4,6,19,20,21-termocütlər; 5-əks soyuducu; 7-kondensator; 8,17-bağlayıcı vint; 9-rektifikasiya kalonu; 10,15-tutucular; 11,12-civə manometrleri; 13-differensial manometr; 14-vakuum nasos; 16-boru; 18-tor; 22-kub; 23-peç (soba); A-üç yollu kran; B-aypara şəkilli kran; V, Q, D, J, E-iki yollu kranlar; Z-kran-sıxac.

Elektrik peçini yuxarı qaldırmaq üçün aparat elektrik şəbəkəsi ilə birləşdirilir. Potensiometr peçin dibinin qızdırıcısı və kalon elektrik şəbəkəsi ilə birləşdirilir. Peçin divarları yalnız yüksək qatranlı neftlərin distilləsi zamanı qızdırılır. Peçin divarlarının qızdırılması distillənin başlanğıcından (30-40 dəq.)

əvvəl aparılır. Məqsəd isə məhsulun bərabər qızdırılmasını təmin etməkdir.

Peçin qızdırılması elə aparılmalıdır ki, distillə 1,5-2 saatdan sonra başlasın. Kalonda tarazlıq yaranana kimi D kranı bağlı saxlanılır. Tarazlığın yaranması isə buxarın temperaturunun və eyni zamanda diferensial monometr ilə təyin olunan təzyiğin artıb-azalmasının stabilləşməsi ilə təyin olunur. Sistemdə yuxarıda göstərilən nəticələr əldə edildikdən sonra D kranı açılaraq fraksiya toplanır. İşin gedişində lazımi nəticələrin əldə edilməsində distillə sürətinin də böyük əhəmiyyəti vardır. Əgər distillə üçün 3 l neft götürülsə onda proses elə aparılmalıdır ki, qəbulediciyə dəqiqədə 3-4 ml; 1,9 l götürüldükdə isə 2-2,5 ml fraksiya toplansın. Fraksiyanın toplanma sürəti D kranı, elektrik peçi ilə tənzim edilir. Əgər qurğu normal işləyirsə onda benzin fraksiyası toplanarkən kalonun buxarlarının temperaturu ilə kubda olan mayenin temperaturu arasındakı fərq 100°C-dən yüksək olmalıdır.

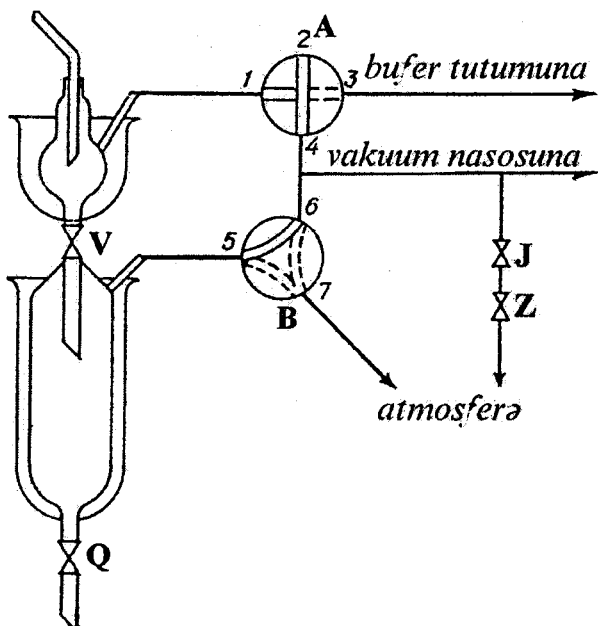
Adi atmosfer distilləsi zamanı fraksiya (bezin) 200°C-ə, yüksək kükürlü və qatranlı neftlərdə isə fraksiya 180°C-ə qədər toplanır.

Birinci fraksiyanın toplanması başa çatdıqdan sonra distillə prosesi dayandırılır. Peç, kalon, potensiometr elektrik şəbəkəsindən ayrılır və suyun soyuducuya verilməsi dayandırılır. Elektrik peçi aşağı salınır. Q kranı açılaraq toplanmış fraksiya çəkisi məlum yastı dibli kolbaya tökülür və çəkilir. Çəkilər fərqiənə əsasən toplanmış fraksiyanın miqdarı təyin olunur. Kubda qalan hissə vakuumda distillə edilir.

Vakuumba distillə. Kubun temperaturu 180-200°C-ə qədər soyuduqdan sonra vakuumda distilləyə başlamaq olar. Prosesə başlamazdan əvvəl yenə də hazırlıq işləri aparılır. Yəni A kranı 1,3,4, B kranı 5,6 vəziyyətlərdə qoyulur. Q kranı bağlanır, V kranı açılır, J kranı və Z kran-sıxacı tam açılır (şəkil 5.1).

Cihaz elektrik şəbəkəsinə birləşdirilərək peç yuxarı qaldırılır və potensiometr işə salınır. Z kran-sıxacı təcridcən bağlanaraq qalıq təzyiq 10 mm c.st.(0,0013 MPa) çatdırılır. Qızdırılma elə aparılır ki, distillə 2,0-2,5 saatdan sonra başlasın. Kalonda

tarazlıq yaranana qədər D kranı bağlı saxlanılır.

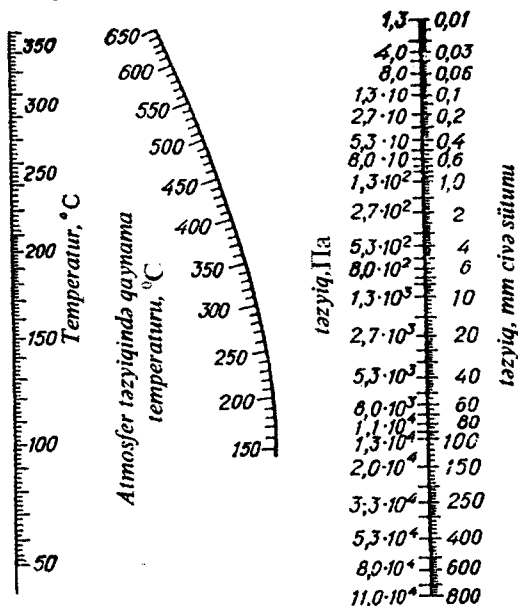


Şəkil 5.1. Fraksiyalar toplanan hissənin (manifold) açıq sxemi

ARN-2 aparatı normal iş vəziyyəti aldıqda kubdakı maye ilə kondensatordakı buxarın temperatur fərqi kerosin fraksiyası üçün 80-100°C, dizel və yağ fraksiyaları üçün isə 40-80°C olur. Kerosin-qazoyl və yağ fraksiyaları üçün diferensial manometrin göstəricisi 100 mm-dən yuxarı olmamalıdır. Fərqi 100 mm-dən çox olması kub və kalonun qızdırılma balansının pozulmasını göstərir. Bu halda kubun temperaturunu artırmaq olmaz və yaxud kalonu tədricən qızdırmaq lazım gəlir.

Proses zamanı 320°C temperatura qədər qaynayan fraksiya 10-12 mm c. st. (0,00013-0,0016 MPa), 320°C-dən yuxarı qaynayan fraksiya isə 1-2 mm c.st. (0,00013-0,00026 MPa) təzyiqdə toplanır. Nomoqrammadan (şəkil 6) istifadə etməklə qalıt təzyiqdəki temperatur adi təzyiqdəki (0,1 MPa, 760 mm c.st.)

temperatura keçirilir.



Şəkil 6. Qalıq təzyiqdəki temperaturu adi təzyiqdəki temperatürə keçirmək üçün nomogramma.

Kalonda tarazlıq yarandıqdan sonra D kranı açılır və fraksiya toplanır. Fraksiyanı dəyişmək lazım gəldikdə V kranı bağlanır, qəbuledicinin aşağı qıfını atmosferlə (hava) əlaqələndirmək üçün B kranı tədricən 5,7 vəziyyətinə keçirilir, sonra Q kranını açmaqla toplanmış fraksiya çəkisi məlum qəbulediciyə tökülür. Q kranı yenidən bağlanır, A kranı 1, 2, 3 vəziyyətinə, aşağı qıfdakı havanı çıxarmaq üçün B kranı isə 5, 6 vəziyyətinə keçirilir. Aşağı qıfda və bütün sistemdə qalıq təzyiq eyni olduqdan sonra V kranı açılır, A kranı isə 1, 3, 4 vəziyyətinə gətirilir və distillə davam etdirilir.

Kalonda buxarların temperaturu 320°C-ə çatdıqda kubu qızdıran peç və kalon elektrik şəbəkəsindən ayrılır. Kondensatora suyun verilməsi dayandırılır, qəbuledicinin köynəklərinə isti su tökülür. 5-7 dəqiqədən sonra qızdırıcı peç və kalon elektrik şə-

bəkəsi ilə birləşdirilir və J kranı tədricən bağlanır, qalıq təzyiq 1-2 mm c.st. (0,00013-0,00026 MPa) çatdırılır. Bu təzyiqdə fraksiyanın dəyişilməsi yuxarıda göstərilən qaydada aparılır.

Distillə prosesi sona çatdıqdan sonra peç aşağı salınır və elektrik şəbəkəsindən ayrılır. A kranı 1,2,3, B kranı isə 6,7 vəziyyətinə keçirilir. Bundan sonra vakuüm nasos dayandırılır. Beləliklə, bütün sistem vakuüm altında qalır. Kub və kalon otaq temperaturuna qədər soyuduqdan sonra B kranı 5,7, A kranı 1,3,4 vəziyyətinə gətirilir və sistem atmosferlə əlaqələndirilir. Sonra kub kalondan açılaraq qalıqla birlikdə çəkilir. Kubda olan qalıq tökülür və çəkilər fərqiə əsasən onun miqdarı təyin edilir.

Toplanan fraksiyaların hər birinin miqdarı müəyyən edilir. Sonra isə distilləyə götürülmüş neftə və ya neft məhsuluna görə fraksiyaların çıxımı (%-lə) hesablanır.

Aparılmış paralel distillədən alınan nəticələrdə 320°C temperatura qədər toplanan fraksiyada fərq 1%, 320°C temperaturdan yuxarıda toplanan fraksiyalarda isə fərq 1,5%-dən çox olmamalıdır.

3.2. Özlülük

Neft məhsullarının, xüsusilə sürtkü yağlarının əmtəə keyfiyyətini və eləcə də istismar şəraitini müəyyən etmək üçün onların özlülüyünü bilmək lazımdır. Yağların özlülüyü temperaturdan asılı olaraq dəyişdiyinə görə istənilən mexanizm üçün tətbiq olunan yağın özlülüyü müəyyən temperaturda əvvəlcədən təyin edilməlidir. Xarici qüvvənin təsiri altında maye təbəqələrinin bir-birinə qarşı hərəkətinə göstərilən müqavimətə daxili sürtünmə və ya özlülük deyilir. Özlülüyn aşağıdakı növləri məlumdur: dinamik, kinematik və şerti özlülük.

Dinamiki özlülük. Dinamiki özlülüyn qısaca ifadəsi ilk dəfə olaraq 1842-ci ildə həkim Puazeyl tərəfindən verilmişdir. O, nazik kapilyarlarda qanın hərəkətini öyrənən zaman aşağıdakı nəticəyə gəlmişdir: vahid zamanda kapilyardan axan mayenin miqdarı təzyiq, kapilyarın radiusunun dördüncü dərəcəsi

ilə düz, uzunluğu və axan mayenin həcmi ilə tərs mütənasibdir. Bu qanunauyğunluq aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$\eta = \frac{\pi Pr^4 t}{8VL},$$

burada η – dinamik özlülüğü, P – maye axan zaman yaranan təzyiqi, τ – V həcmdəki mayenin axma müddətini, L – kapilyarın uzunluğunu, r – kapilyarın radiusunu göstərir.

Dinamik özlülüğün ölçü vahidi – Pa·s (paskal saniyə), təcrübədə isə adətən mPa·s-dən (millipaskal saniyə) istifadə olunur.

İstənilən temperatur üçün dinamik özlülük η , kimi göstərilir.

20°C temperaturda suyun dinamik özlülüğü mPa·s-yə bərabərdir (dəqiq qiyməti $\eta_{20}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,0087$ mPa·s). Dinamik özlülüğün tərs qiyməti axıcılıq adlanır və ψ ilə işarə edilir.

Axıcılığın ölçüsü: $\Psi = \frac{\text{sm} \cdot \text{san}}{q}$.

Kinematik özlülük. Dinamik özlülükdən az istifadə olunur. Bunun səbəbi təyinat zamanı maye səthi üzərində lazım olan təzyiqin yaradılmasının bir sıra çətinliklərlə əlaqədar olmasıdır. Ona görə də təcrübədə əsasən kinematik və şərti özlülüklər təyin edilir.

Mayenin dinamik özlülüğünün həmin temperaturdakı sıxlığına olan nisbətine *kinematik özlülük* deyilir. Kinematik özlülük aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$v = \frac{\eta}{\rho},$$

burada v – kinematik özlülük; η – dinamik özlülük; ρ – sıxlıqdır.

Kinematik özlülüğün vahidi *stoksdur* (st).

Sıxlığı 1 q/ml, aralarındakı məsafə 1 sm, səthi 1 sm² olan, 1 dn-lıq xarici qüvvənin təsiri altında 1 sm/san sürətlə hərəkət edən maye təbəqələrinin özlülüyünə *stoks* deyilir. Stoksun ölçü vahidi m²/s ilə ifadə olunur. Təcrübədə mm²/san-dən istifadə olunur.

Müxtəlif neft yataqlarından çıxarılan neftlərin kinematik özlülüyü 20°C temperaturda 2-300 m²/s arasında dəyişir.

Kinematik özlülük əsas etibarilə Ostvald, Ostvald-Pinkeviç və Ostvald-Fensk-Pinkeviç viskozimetrləri ilə təyin edilir.

Şərti özlülük. Əksər neft məhsulları üçün şərti özlülük normallaşdırılmışdır.

200 ml tədqiq olunan neft məhsulunun standart, Enqler viskozimetrindən müəyyən temperaturda axma müddətinin viskozimetrin su ədədinə olan nisbətinə *şərti özlülük* deyilir (E).

200 ml saf suyun 20°C temperaturda viskozimetrdən axma müddətinə viskozimetrin su ədədi deyilir. Şərti özlülük aşağıdakı düsturla müəyyən edilir.

Şərti özlülük müəyyən edilir. Verilən temp da neft məhsulünün axma müddəti suyun 20°C-də axma müddətinə nisbətən deyilir.

$$E_t = \frac{t_t}{t_{H_2O}^{20}}$$

burada E_t – t temperaturda şərti özlülüyü, t_t – t temperaturda mayenin axma müddətini, t₂₀^{H₂O} – viskozimetrin su ədədini göstərir.

Şərti özlülük adsız kəmiyyətdir, şərti olaraq ölçüsü saniyə qəbul olunmuşdur.

Keçmiş Sovet İttifaqında Enqler viskozimetrinin su ədədi standart olaraq 51 san qəbul edilmişdir.

Şərti özlülük ilə kinematik özlülük arasında empirik asılılıq aşağıdakı düsturla ifadə olunur. Kinematik özlülük 1-120 mm²/s olduqda

$$v_t = 7,24E_t - \frac{6,25}{E_t}$$

$v > 120 \text{ mm}^2/\text{s}$ olduqda isə $v_t = 2,4E_t$ və ya $E_t = 0,135v_t$ ilə müəyyən edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, dinamik özlülükdən təcrübədə az istifadə olunur. Bunun səbəbi təyinat zamanı maye səthi üzərində lazım olan təzyiğin yaradılmasının bir sıra çətinliklərlə əlaqədar olmasıdır. Ona görə də təcrübədə əsasən kinematik və şərti özlülüklər təyin edilir.

Özlülüyə kimyəvi tərkib, təzyiç və temperaturun mühüm təsiri vardır.

Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu intervalı, orta molekul kütləsi artdıqca özlülük də artır. Belə ki, benzinlər üçün $v_{20} = 0,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ olduğu halda, ağır qalıq yağlarının özlülüyü $v_{20} = 300-400 \text{ mm}^2/\text{s}$ olur. Neftin qalıq fraksiyaları olan asfaltlı-qatranlı birləşmələr və neft qalıqlarının özlülüyü daha yüksək olur. Müxtəlif qrup karbohidrogenlər içərisində parafinlərin özlülüyü ən kiçik, naftenlərininki isə ən böyükdür. Aromatik karbohidrogenlər aralıq yer tuturlar. Özlülüyə karbohidrogenlərin quruluşunun da mühüm təsiri vardır. Belə ki, n-parafinlərin özlülüyü izoquruluşlulara nisbətən çoxdur. Naftenlərdə isə altı üzvlü naftenlərin özlülüyü beş üzvlülərindən böyükdür. Naften və aromatik karbohidrogenlərdə həlqələrin sayının artması və yan zəncirin uzanması ilə özlülük də artır.

Özlülüyə təzyiçin də mühüm təsiri vardır. Belə ki, təzyiçin artması ilə özlülük də artır. Çox yüksək (506-1013 MPa) təzyiqlərdə isə yağ axıcılıq qabiliyyətini itirərək plastik kütlə halına keçir. Ona görə də ağır yük altında işlədilən sürtgü yağları üçün özlülük nəzərə alınmalıdır. Özlülüyn təzyiçdən asılılığı aşağıdakı düstur ilə ifadə olunur.

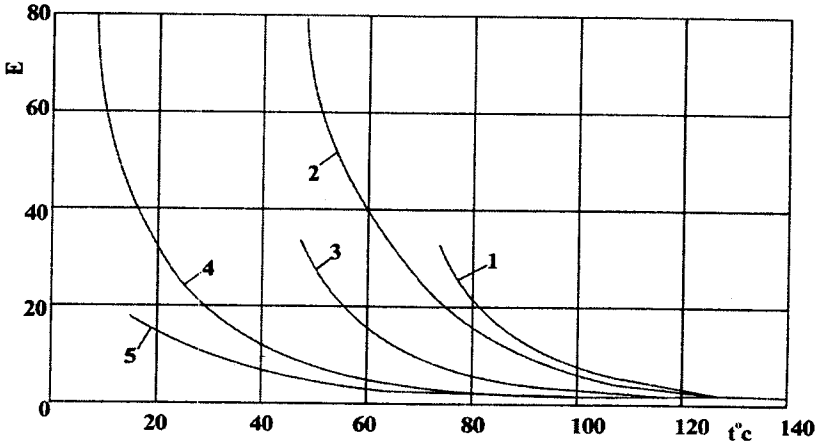
$$\eta_p = \eta_0 a^P.$$

Burada, η_p və η_0 – uyğun olaraq P və atmosfer təzyiqlərində yağın özlülükləri, a-verilən yağın sabitidir. Neft yağlarının tərkibinə daxil olan komponentlərdən, parafin karbohidrogenlərinin özlülüyü təzyiçin artması ilə az dəyişir, sürtgü yağı naften və aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olduqda isə təzyiçin

artması ilə özlülük də artır.

Temperatur özlülüyə təsir edən əsas amildir. Belə ki, temperaturun artması ilə sürtkü yağlarının, ümumiyyətlə neft məhsullarının özlülüyü azalır. Bu səbəbdən neft məhsullarının, xüsusilə sürtkü yağlarının istismar üçün yararlı olduğunu bilməkdən ötrü onların özlülüyünün temperaturdan asılı olaraq necə dəyişdiyini müəyyən etmək lazımdır.

Müxtəlif yağların özlülüklərinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi qrafiki olaraq 7-ci şəkildə göstərilmişdir. Qrafikdən temperaturun artıb azalması ilə əyrilərin dik və yatıqlığı aydın görünür. Dik əyrilərlə xarakterizə olunan yağların istismar keyfiyyəti aşağı, yatıq əyrilərlə xarakterizə olunan yağların istismar keyfiyyəti yüksək olur.



Şəkil 7. Sürtkü yağlarının özlülüyünün temperaturdan asılılığı:
1,2 və 3-qalıq yağları; 4-distillat yağı; 5-bitki yağı

Sürtkü yağları müxtəlif temperaturlarda tətbiq olunurlar. Yağların özlülüyü elə olmalıdır ki, temperaturun təsirindən onlar yağlanan hissələr arasından axıb tökülməsin və aşağı temperaturlarda isə donaraq öz yağlarına qabiliyyətlərini itirməsinlər. Bunu nəzərə alaraq həmişə özlülük müəyyən temperaturda təyin edilməlidir (v_1).

Özlülüğün temperaturdan asılılıq xassələrini xarakterizə etmək üçün aşağıdakı göstəricilərdən istifadə olunur: özlülüğün temperatur əmsali, özlülük indeksi.

Neft məhsulları üçün özlülük 50 və 100°C, nadir hallarda isə 20°C temperaturlarda normalaşdırılır və standarta daxil edilir.

Ağır neft yanacaqları, xüsusilə yağlar və qazan yanacaqlarının 100°C temperaturda özlülüğü çox az olur, lakin belə neft məhsulları aşağı temperaturlarda tətbiq olunduqda onların özlülüğü nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Ona görə də onların aşağı temperaturlarda istismar xassələri pisləşir və yanacaqların yanma forsunkalarına verilməsi çətinləşir.

Özlülüğün temperaturdan asılılığını xarakterizə edən bir sıra tənliklər məlumdur. Onlardan ən geniş istifadə olunanı Valterin təklif etdiyi düsturdur.

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

burada, v_t - kinematik özlülük; $a=0,8$; A və B – sabitlər; T – mütləq temperaturdur.

Bu asılılığı loqarifmik koordinatlarda qrafiki olaraq göstərdikdə düz xətt alınır. Valter düsturuna əsasən torvari diaqram hazırlanır. Absis oxu üzərində $\lg T$, ordinat oxunda isə $\lg \lg(v_t + 0,8)$ qiymətləri götürülməlidir. Neft məhsulunun iki temperaturda özlülüğü məlum olduqda, bu temperatur intervalında istənilən temperatur üçün həmin neft məhsulunun özlülüğünü təyin etmək olar.

Son zamanlar müəyyən edilmişdir ki, Valter düsturunda 0,8 rəqəmini 0,6 ilə əvəz etdikdə daha dəqiq nəticə alınır.

Yağların özlülüğünün temperaturdan asılılığını xarakterizə etmək üçün dünya təcrübəsində Din və Devisin özlülük indeksindən istifadə olunur.

Tədqiq olunan yağın 37,8°C (100°F) və 98,9°C (210°F) özlülüğünün həmin temperaturda etalon yağların özlülükələrinə olan nisbətində özlülük indeksi deyilir (Öİ) və aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$\text{Öİ} = \frac{L - N}{L - H} \cdot 100$$

L (Meksika asfaltlı-qatranlı neftlərindən) və H (Pensilvaniya parafınli neftlərindən) – göstərilən seriyalardan olan etalon yağların 37,8°C (100°F) temperaturda kinematik özlülükləri, N – tədqiq olunan yağın həmin temperaturdakı kinematik özlülüğüdür.

Özlülük indeksi üç seriyadan (iki etalon L və H və bir tədqiq olunan N) olan yağların kinematik özlülüklərinin müqayisəsinə əsasən hesablanır. L seriyasından olan yağların kinematik özlülüğü temperaturdan asılı olaraq kəskin dəyişir və şərti olaraq onların özlülük indeksləri sıfır qəbul olunmuşdur.

H seriyası yağlarının temperaturdan asılı olaraq özlülükləri az dəyişir və onların özlülük indeksi şərti olaraq 100 qəbul olunur.

Hər üç seriya yağların kinematik özlülükləri müxtəlif olur. Qəbul olunmuş şərtə görə 98,9°C(210°F)-də isə onların özlülüüyü eyni olmalıdır.

Tədqiq olunan yağın özlülük indeksini tapmaq üçün əvvəlcə həmin yağın 37,8°C və 98,9°C-də kinematik özlülüüyü təyin olunur.

Sonra qəbul olunmuş şərtə görə 98,9°C(210°F)-də hər üç seriyadan olan yağların kinematik özlülüüyü eyni olduğu üçün yağ fraksiyalarının özlülüüyünü xarakterizə edən cədvəldən (3.1) tədqiq olunan yağın (N) göstərilən temperaturda təyin edilmiş özlülüüyünə uyğun gələn rəqəm seçilir və həmin rəqəm qarşısındakı L və H seriyası yağlarının 37,8°C-dəki kinematik özlülükləri götürülərək düsturda yerinə yazılır və N seriyası yağının özlülük indeksi hesablanır.

Misal 1. Özlülükləri 37,8°C və 98,9°C-də uyğun olaraq 187 və 45 olan N seriyası yağının özlülük indeksini hesablamaq.

Cədvəl 3.1

L və H seriyasından olan yağların 37,8°C-də özlülükleri

Özlülük, 98,9°C	Özlülük 37,8°C		Özlülük 98,9°C	Özlülük 37,8°C		Özlülük 98,9°C	Özlülük 37,8°C	
	seriya H	seriya L		seriya H	seriya L		seriya H	seriya L
40	107	138	84	840	1674	124	1643	3902
41	120	161	82	829	1721	122	1665	3966
42	133	185	83	849	1769	123	1688	4031
43	147	216	84	868	1817	124	1710	4097
45	176	215	86	907	1914	126	1756	4229
47	206	322	88	947	2014	128	1802	4363
50	257	422	91	1006	2165	131	1871	4567
54	322	561	95	1087	2375	175	1965	4845
57	374	669	98	1148	2586	138	2036	5058
61	443	819	102	1231	2767	142	2132	5348
64	496	936	105	1294	2928	145	2205	5570
68	568	1098	109	1379	3161	149	3303	5873
72	641	1268	113	1466	3400	153	3403	6182
76	716	1444	117	1554	3648	157	3503	6498
79	772	1580	120	1620	3838	160	3570	6740
80	791	1627						

Qeyd: cədvəl qısaldılmış şəkildə verilmişdir.

Həlli: Əvvəlcə cədvəldən tədqiq olunan yağın 98,9°C-də özlülüyünü, yəni 45 rəqəmini (cədvələ bax) tapırıq. Sonra bu rəqəmə uyğun gələn L və H-ın qiymətlərini cədvəldən götürüb düsturda yerinə yazmaqla tələb olunan özlülük indeksini hesablayırıq.

$$\text{Ö.İ.} = \frac{L - N}{L - H} \cdot 100 = \frac{215 - 187}{215 - 176} \cdot 100 \approx 71,8$$

$$\text{Ö.İ.} \approx 71,8$$

Misal 2. Özlülükleri 37,8° və 98,9°C-də uyğun olaraq 64 və 701 olan N seriyası yağının özlülük indeksini hesablamaq. Hesablama əvvəldə olduğu kimi aparılır.

$$\text{Ö.İ.} = \frac{L - N}{L - H} \cdot 100 = \frac{936 - 701}{936 - 496} \cdot 100 \approx 53,6$$

$$\text{Ö.İ.} = 53,6$$

Özlülük indeksi neft məhsullarının 50°C və 100°C temperaturalarda kinematik özlülüklərinin nisbəti kimi də təyin olunur: $v_{50}:v_{100}$. Bu ancaq yüksək temperaturalar üçündür, çünki özlülük nisbətən az dəyişir və əyri yataq olur. Aromatik karbohidrogenlər üçün özlülük əyrisi dik alınır.

Özlülük indeksi 100 və daha çox olan yağlar istismar nöqtəyindən nəzərdən keyfiyyətli hesab olunurlar, belə yağların özlülükdən asılılıq əyrisi cüzi əyilmiş olur. Özlülük indeksini bilməklə yağın tərkibi və mənşəyi haqqında belə fikir söyləmək mümkündür.

Sürtgü yağlarının geniş temperatur intervalında istismar xassələrinin aşkar edilməsində özlülük indeksi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Özlülük indeksi neft məhsullarının qrup karbohidrogen tərkibindən, karbohidrogenlərin quruluşundan da asılıdır. Normal quruluşlu parafinlərdən ibarət uzun yan zəncirə malik monohəlqəvi naftenlər sürtgü yağlarının daşıyıcı komponentləri hesab olunurlar. Həlqələrin sayı və yan zəncirdəki alkil radikalında karbon atomlarının miqdarı artdıqca özlülük də artır.

Molekulun quruluşundan və temperaturdan asılı olaraq özlülüyün dəyişməsi 3.2-ci cədvəldə verilmişdir.

Özlülüyün temperatur əmsalı (Ö.T.Ə.) özlülüyün 0°-100°C və ya 20°-100°C intervallarda temperaturdan asılılığını xarakterizə edir. 0°, 50°C, 100°C temperaturalarda kinematik özlülükləri bilərək aşağıdakı verilən düsturlar vasitəsilə bu asılılığı müəyyənləşdirmək olar:

$$\text{Ö.T.Ə.}_{0^{\circ}-100^{\circ}} = \frac{v_0 - v_{100}}{v_{50}(100 - 0)} \cdot 100 = \frac{v_0 - v_{100}}{v_{50}}$$

$$\text{Ö.T.Ə.}_{20^{\circ}-100^{\circ}} = \frac{v_{20} - v_{100}}{v_{50}(100 - 20)} \cdot 100 = 1,25 \frac{v_{20} - v_{100}}{v_{50}}$$

Cədvəl 3.2

Neft fraksiyalarında monohəlqəvi birləşmələrin quruluşunun özlülüyə təsiri

Karbohirogenlər	Alkil zəncirindəki karbon atomlarının orta miqdarı	Kinematik özlülük, mm ² /s			
		20°C	0°C	-20°C	-60°C
Tsikloalkanlar	3,2	1,31	1,74	2,66	8,87
	4,6	1,85	2,79	4,77	24,62
	6,0	3,0	5,03	10,61	135,60
Aromatik karbohidrogenlər	3,4	1,25	1,71	2,53	11,18
	4,8	1,67	2,53	4,83	56,82
	6,1	2,81	4,74	10,50	277,14

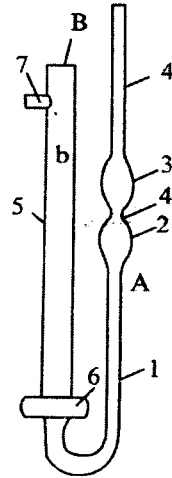
Özlülüyn temperatur əmsalı verilmiş temperatur intervalında özlülük qradientinin 50°C-də kinematik özlülüyə olan nisbətinin 100-ə vurma hasilinə bərabərdir.

3.2.1. Özlülüyn təyini üsulları. Özlülüynü təyin etmək üçün işlədilən cihazlara viskozimetrlər deyilir. Bu məqsədlə əsasən kapilyar viskozimetrlərdən istifadə olunur. Kapilyar viskozimetrlərin tətbiqi, ağırlıq qüvvəsinin təsiri altında kapilyardan maye və ya neft məhsulunun axmasına əsaslanır.

Kinematik özlülüynü təyini: Neft sənayesində kinematik özlülüynü təyini geniş yayılmışdır. Neft məhsullarının kinematik özlülüynü təyin etmək üçün Ostvald, son zamanlar isə Pinkeviç viskozimetrlərindən istifadə olunur. Ostvald viskozimetrlərinin çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, viskozimetrdən axıdılan mayenin, xüsusilə özlülüynü yüksək olan neft məhsullarının müəyyən hissəsi onun kürə hissəsinə yapışib

qalır və nəticədə səhvə yol verilir.

Ostvaldın kapilyar viskozimetri ilə kinematik özlülüüyü $5 \text{ mm}^2/\text{san}$ olan bütün maye neft məhsullarının özlülüüyünü təyin etmək mümkündür. Ostvald viskozimetri U şəkilli borudan ibarət olub (şəkil 8) onun A (1) qolu iki eyni həcmli (2) və (3) kürəciyindən və onları birləşdirən boğazdan B (4) ibarətdir. Viskozimetrin enli B (5) qolunun aşağı hissəsində nisbətən böyük kürəcik (6) vardır. Onun yuxarı hissəsində olan kiçik bir yan borucuğa (7) təyinat zamanı mayeni sormağ üçün rezin boru geydirilir. İki kürəciyi birləşdirən boğaz və (2) kürəciyinin aşağı hissəsi üzərində cizgilər vardır. Bu cizgilər vasitəsilə həmin həcmdəki mayenin axma müddəti təyin edilir. Cihazın əsas hissəsi



Şəkil 8. Ostvald viskozimetri

onun kapilyarıdır. Belə ki, bütün kapilyar boyu onun diametri eyni olmalıdır. İşə başlamazdan əvvəl viskozimetrlərin kapilyar sabiti təyin edilməlidir.

Viskozimetrin sabitinin təyini. Viskozimetrin sabitini təyin etmək üçün müxtəlif temperaturlarda özlülükləri məlum olan etalon maye (su) və ya yağlardan istifadə edilir. Petroleý efiri, etil efiri, etil spirti, adi və distillə suyu ilə təmiz yuyulmuş və isti hava ilə qurudulmuş viskozimetrin B qoluna 4 ml kinematik özlülüüyü əvvəlcədən məlum olan etalon maye tökülür. Etalon maye töküldükdən sonra viskozimetrin qoluna rezin borucuq keçirilir və etalon maye, rezin boru ilə sorularaq (2) kürəciyindəki cizgidən bir qədər yuxarı səviyyəyə qaldırılır və kran bağlanılır. Viskozimetrə etalon maye elə tökülməlidir ki, onun kürəcik və kapilyarında hava qabarcıqları əmələ gəlməsin. Bundan sonra viskozimetr həcmi 4-5 l olan hamama yerləşdirilir və etalon olaraq götürülən mayenin məlum özlülüüyünün təyin edildiyi temperatur $0,1^\circ\text{C}$ dəqiqliklə yaradılır. Bu temperaturda viskozimetr 30 dəqiqə saxlandıqdan sonra kran açılır və axan mayenin səviyyəsi

viskozimetrin yuxarı cizgisinə çatdıqda, dərhal saniyəölçən işə salınır. Mayenin aşağı cizgidən keçib qurtardığı anda saniyəölçən saxlanılır. Saniyəölçənin göstərdiyi müddət qeyd olunur. Bu əməliyyatı bir neçə dəfə (beş dəfədən az olmayaraq) təkrar etməklə kapilyarın axma müddətinin orta qiyməti tapılır. Bəzən daha dəqiq nəticə almaq məqsədilə kapilyar sabitinin təyin edilməsi üçün bir neçə etalon mayedən istifadə olunur. Viskozimetrin sabiti aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$K = \frac{v_t}{t}$$

burada K – viskozimetrin sabiti, v_t – kinematik özlülük, t – etalon mayenin məlum temperaturda saniyələrlə axma müddətidir.

Viskozimetrin sabitini təyin etdikdən sonra yoxlanılan neft məhsulunun kinematik özlülüyü tapılır. Bu məqsədlə viskozimetrin qolundakı kürəciyə mexaniki qarışıqlardan təmizlənmiş tədqiq olunan neft məhsulu tökülür və hamamda tələb olunan temperaturda 30 dəq. saxlanıldıqdan sonra onun kapilyardan axma müddəti təyin edilir. Əməliyyatı bir neçə dəfə təkrar edib, kinematik özlülüyün orta qiyməti tapılır. Kinematik özlülük $v = Kt$ düsturuna əsasən hesablanır.

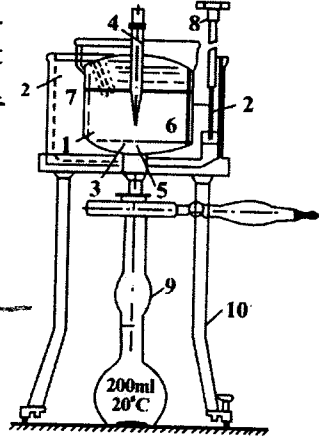
Laboratoriya işi yerinə yetirilən zaman bir neçə müxtəlif temperaturalarda (temperatur müəllim tərəfindən verilir) eyni bir neft məhsulunun özlülükləri təyin edilir və nəticələr cədvəl şəklində yazılır. Sonra absis və ordinat oxlarında uyğun olaraq temperatur və özlülüklər göstərilmək şərtilə əyrilər qurulur.

T, °C	K	τ , san	v , mm ² /s

3.2.2. Şerti özlülüyn təyini. Keçmiş SSRİ və bir sıra xarici ölkələrdə şerti özlülük Enqler viskozimetri vasitəsilə təyin edilir. Bundan başqa şerti özlülüyn təyin etmək üçün Seybolt, Seybolt-Furol, Barbye və başqa cihazlar da məlumdur.

Enqler viskozimetrində əsas etibarilə şərti özlülüyü 1,15-dən yuxarı olmayan neft məhsullarının özlülüyü təyin edilir. Belə ki, tədqiq olunan neft məhsulu bütün müddət ərzində fasiləsiz olaraq viskozimetrdən axmalıdır.

9-cu şəkildə göstərilən viskozimetr biri digəri içərisinə geydirilmiş iki metal silindrdən ibarət olub, daxili silindrə (1) yerləşən neft məhsulu, xarici silindrə (2) isə lazım olan temperaturu yaratmaq üçün maye tökülür. Daxili silindrin dibində mayenin axması üçün dəlik vardır (3). Bu dəliyə latun boru (5) lehimlənmiş və içərisinə viskozimetrin kapilyarı geydirilmişdir. Daxili silindrin içərisi hamarlanmış və divarına onun dibindən eyni hündürlükdə durmaq şərti ilə üç kiçik çivi (6) lehimlənmişdir. Çivilərin əsas vəzifəsi neft məhsulunun

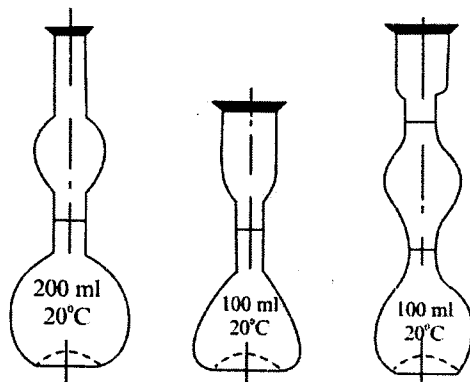


Şəkil 9. Enqler viskozimetri

müəyyən edilmiş miqdarını və həm də cihazın üfüqi vəziyyətdə durmasını təmin etməkdən ibarətdir. Daxili silindr iki dəliyi olan qapaqla bağlanılır. Onların birindən taxta çubuq (4), digərindən isə tədqiq olunan məhsulun temperaturunu ölçmək üçün termometr (7) keçirilir. Ağac çubuqla (4) hər iki borunun dəliyi bağlanır. Xarici silindr qarışdırıcı (8) və hamamın temperaturunu ölçmək üçün termometrlə təchiz olunmuşdur. Bütün cihaz tənzimlənmək üçün vintləri olan (10) üçayaq (dairəvi lampa lehimlənmiş) üzərində yerləşdirilmişdir. Bəzən dairəvi lampa elektrik qızdırıcıları ilə əvəz edilir, məqsəd neft məhsullarının axması zamanı onun temperaturunu sabit saxlamaqdır. Bu isə təyinat zamanı nəticənin düz olmasını təmin edir. Viskozimetrin əsas hissəsi onun kapilyarıdır. Belə ki, bu borunun ölçülərinin (diametri və uzunluğu) standarta uyğun olmaması, təyinat zamanı kobud səhvə gətirib çıxarır. Bu bir də ona görə vacibdir ki, tədqiq olunan neft özlülüyünün artması ilə göstə-

ricilərin fərqi də artır. Su ədədi eyni olan iki viskozimetrdə qatı yağların özlülüyünü təyin etdikdə nəticələr müxtəlif ola bilər. Bunun səbəbi isə kapilyarın ölçülərinin eyni olmamasıdır.

Viskozimetrin kolbaları 10-cu şəkildə göstərilmişdir. Onların üzərində həcmələri və dərəcələnmə temperaturları qeyd olunmuşdur. İşə başlamazdan əvvəl viskozimetrin su ədədini təyin etmək lazımdır.



Şəkil 10. Viskozimetrin kolbaları

3.2.3. Viskozimetrin su ədədinin təyini. Su ədədini təyin etmək üçün viskozimetrin daxili silindri petroley efiri, spirt və distillə suyu ilə təmiz yuyulur, hava ilə qurudulur. Silindrə kağız süzgəcdən süzölmüş distillə suyu çivilərdən bir qədər yuxarıya qədər tökülür. Suyu tökmək üçün istifadə edilən kolba xrom qarışığı, su və nəhayət distillə suyu ilə yuyulmalıdır. Su hamamda 20°C temperaturda 10 dəqiqə qaldıqdan sonra taxta çubuğu bir qədər yuxarı qaldırmaqla suyun səviyyəsi çivilərin səviyyəsinə çatana qədər axıdılır. Cihaz tənzimləyici vintlər vasitəsilə üfüqi vəziyyətə gətirilir. Bu zaman daxili silindrəki suyun səviyyəsi hər tərəfdə eyni olmalıdır. Daxili silindrəki suyun temperaturu 20°C olduqda viskozimetrin kapilyarı altına ölçü kolbası (9) qoyulur və taxta çubuq çıxarılmqla suyun hamısı kolbaya axıdılır. Bundan sonra kapilyar yenidən çubuqla

bağlanır və su yenidən silindrə tökülür. Hər iki silindrə temperatur $20 \pm 0,2$ -yə çatdıqdan sonra (5 dəqiqə müddətində) çubuq qaldırılır və eyni zamanda saniyəölçən işə salınır. Su ölçü qabının yuxarı nişan yerinə çatdıqda (200 ml həcmə kimi) saniyəölçən dayandırılır və suyun axma müddəti saniyələrlə qeyd olunur. Beləliklə, bu əməliyyat dörd dəfə təkrar edilir və suyun axma müddəti üçün orta qiymət tapılır. Oxşar yoxlamalar arasında fərq 0,5 san-dən çox olmamalıdır. Standart və yararlı cihaz üçün su ədədi 51 saniyə olmalıdır. Enqler cihazının su ədədi Dövlət standartına görə hər dörd aydan bir yoxlanılmalıdır. Yoxlama zamanı cihazın su ədədi göstəriləndən az və ya çox olduqda cihaz yararsız hesab olunur. Təcrübi olaraq etalon yağlara əsasən də viskozimetrin su ədədini təyin etmək olar. Etalon yağ kimi maşın, silindr yağından istifadə edilir. Müəyyən temperaturda viskozimetrdən üç dəfə 200 ml etalon yağ axıdılır və axma müddəti qeyd olunur.

Enqler viskozimetrinin su ədədini təyin etdikdən sonra yağın özlülüyü təyin edilir. Şerti özlülük adətən 20; 50 və 100°C temperaturlarda təyin olunur. Özlülüyü 50°C -də təyin etdikdə cihazın xarici qabına su tökülür və temperatur $51,5-52^{\circ}\text{C}$ -ə çatdırılır. Əgər tədqiq olunan yağ nümunəsinin 100°C -də özlülüyünü təyin etmək tələb olunursa, onda xarici silindrə yağ tökülür və temperatur $101-102^{\circ}\text{C}$ arasında saxlanılır. Cihazın dəliyi taxta çubuqla bağlandıqdan sonra, onun daxili silindrinə sudan ayrılmiş, mexaniki qarışıqlardan təmizlənmiş yağ tökülür. Yağı cihazın içərisində olan çivilərdən bir qədər yuxarı səviyyəyə qədər tökmək lazımdır. Əgər 50°C -də yağın özlülüyünü təyin etmək tələb olunursa onda yağ 48°C və hamam işə $51,5-52,5^{\circ}\text{C}$ -yə kimi qızdırılır. Sonra taxta çubuğu bir qədər yuxarı qaldırmaqla yağ axıdılır və onun səviyyəsi çivilərin səviyyəsinə çatdırılır. Yağın içərisindəki termometr 50°C -ni göstərdikdən 5 dəqiqə sonra borunun altına təmiz ölçü kolbası qoyulur və dərhal çubuq çıxarılarq yağ axıdılır. Çubuq çıxarılan kimi saniyəölçən işə salınır. Yağın axdığı müddətdə xarici silindrin temperaturunun sabit qalması zəruridir. Ölçülü kolbaya axıdılan yağın səviyyəsi

kolbanın nişan yerinə çatdıqda saniyəölçən saxlanılır. Yağın axma müddətini su ədədinə bölməklə yağ nümunəsinin şərti özlülüyü aşağıdakı düsturla hesablanır.

$$E_{50} = \frac{\tau_{50}}{\tau_{H_2O}^{20}}$$

burada, v_{50} – yoxlanılan yağın 50°C-də saniyələrlə axma müddəti, $t_{20}^{H_2O}$ – viskozimetrin su ədədidir.

Özlülüyü Enqler viskozimetri ilə təyin etdikdə iki paralel yoxlama arasındakı fərq 0,5 saniyədən çox olmamalıdır.

Laboratoriyada eyni bir yağın müəllim tərəfindən verilmiş müxtəlif temperaturlarda Enqler viskozimetrindən axma müddəti təyin edildikdən sonra yuxarıda verilən düstura əsasən hər bir temperatur üçün şərti özlülüklər hesablanır və koordinat sistemində əyri qurulur.

Çox özlü yağların şərti özlülüyünün təyini zamanı 200 ml yağın axma müddətini həmişə müəyyən etmək mümkün olmur. Çünki yağın axması çox uzun müddətdə başa gəlir və lazımi temperaturu sabit saxlamaq çətinləşir. Digər tərəfdən özlü yağın axma ilə əlaqədar olaraq həcmi azaldığından axmanın sonunda artıq yağ kapilyardan damlalar şəklində düşür, müddət çoxalır və nəticə düzgün olmur. Ona görə də az miqdar yağ üçün axma müddətini tapıb onu 200 ml üçün hesablamaq daha əlverişlidir. Bu məqsədlə təcrübi yolla tapılan xüsusi vurğulardan istifadə olunur. Həmin vurğular (Qans tərəfindən tapılmışdır) 3.3-cü cədvəldə verilmişdir. Cədvəldə müxtəlif miqdar yağların axma müddətləri və onlara uyğun gələn (200 ml-ə keçirmək üçün) vurğular verilmişdir. Vurğuları aşağıdakı formula əsasən də hesablamaq olar.

$$X = \frac{1}{3} \left(\frac{800}{V} - 1 \right),$$

burada X – axtarılan vurğu, V – axan mayenin ml-lə həcmidir.

Tutaq ki, bizə 20 ml özlü yağ verilir və onun t temperaturunda şərti özlülüyünün təyini tələb olunur (E_t). Bunu təyin etmək üçün biz əvvəlcə verilən yağın t temperaturda viskozimetrdən axma müddətini təyin edirik. Fərz edək ki, təyinat zamanı $\tau_t=60$ san oldu. Sonra 3.3-cü cədvəldən 20 ml-ə uyğun gələn vurğunu, yəni X-in qiymətini (13 ədədini) götürüb, həmin rəqəmi 60-ə vurmaqla 200 ml eyni yağ üçün axma müddətini tapmış oluruq, yəni $X=13$; $\tau_t=13 \cdot 70=780$ san. Sonra məlum düstura əsasən verilən yağın şərti özlülüyünü hesablayırıq.

Cədvəl 3.3

Müxtəlif miqdar yağlar üçün X-in qiymətləri

Axan yağın miqdarı, ml	200 ml üçün vurğu	Axan yağın miqdarı, ml	200 ml üçün vurğu	Axan yağın miqdarı, ml	200 ml üçün vurğu
20	13,00	70	3,48	140	1,57
25	10,33	80	3,00	150	1,44
30	8,55	90	2,63	160	1,33
35	7,20	100	2,33	170	1,23
40	6,33	110	2,09	180	1,15
50	5,00	120	1,88	190	1,07
60	4,11	130	1,72	200	1,00

$$E_t = t_t : t_{20}^{H_2O} = 780 : 51 \sim 15^\circ; E_t \sim 15^\circ.$$

3.2.4. Neft məhsullarının qarışığının özlülüyünün təyini. Adətən sürtgü yağları qarışığının özlülüyünü təyin etmək lazım gəlir.

Neft məhsullarının özlülüyü additiv xarakter daşımır. Ona görə də qarışığın özlülüyünü orta cəmi qayda ilə hesablamaq olmaz. Təcrübə olaraq sübut olunmuşdur ki, ancaq özlülükləri bir-birinə çox yaxın olan yağ qarışıqlarının özlülüyü additiv xarakter daşır. Özlülükləri arasındakı fərq çox böyük olan yağlardan hazırlanan qarışıqların özlülüyü bir qayda olaraq

həmişə hesablanmış özlülükdən kiçik olur.

Qarışığın özlülüyünü təyin etmək üçün külli miqdar formul, qrafik və nomogramlar təklif olunmuşdur.

Kadmerin təklif etdiyi formul nisbətən daha yaxşı nəticələr verir:

$$Z = \frac{aA + bB - C(A - B)}{100},$$

Burada Z – qarışığın özlülüyü; a və b – qarışıqdakı komponentlərin faizlə miqdarı, (a+b=100); A və B-uyğun olaraq şərti özlülükləri, həmişə A>B; C – empirik əmsal.

C-nin qiyməti 3.4-cü cədvəldən götürülür.

Cədvəl 3.4

C – empirik əmsalının qiymətləri

A	b	C	a	b	C
10	90	6,7	60	40	27,9
20	80	13,1	70	30	28,2
30	70	17,9	80	20	25,0
40	60	22,1	-	-	-
50	50	25,5	90	10	17,0

ÇALIŞMALAR

1. Neft məhsullarının özlülüyünün öyrənilməsinin əhəmiyyəti nədir?
2. Özlülüyün hansı növlərini bilirsiniz?
3. Özlülüyə təsir edən əsas amillər hansılardır?
4. Karbohidrogenlərin quruluşunun özlülüyə təsirini nəzəri cəhətdən əsaslandırın.
5. Neft məhsullarının özlülüyü hansı göstəricilərlə xarakterizə olunur? Fikirlərinizi açıqlayın.
6. Özlülük indeksi nədir və ona təsir edən əsas amillər hansılardır?
7. 38,9°C və 98,9°C temperaturlarda uyğun olaraq özlülükləri 146 və 42 olan yağın özlülük indeksini hesablayın.

3.3. Neftin element tərkibi

Neftlərin tərkibində C, H, S, N, O və metallar vardır. Onların içərisində əsas yeri C və H tutur. Çünki neft əsasən karbohidrogenlərdən ibarətdir. Neftlərdə karbonun miqdarı 83-87%, hidrogen isə 12-14% intervalında dəyişir. Bundan başqa, S-ün miqdarı 0,01-7%; N-un miqdarı 1,7-7% və daha az; O-nin miqdarı isə 0,05-3,6%-dir.

Karbon və hidrogen neft və neft məhsullarının kimyəvi tərkibini və fiziki xassələrini müəyyənləşdirir. Yanar faydalı qazıntılar olan qaz, neft və kömürün tərkibində karbon və hidrogenin nisbətləri müxtəlifdir. Onlardan tərkibində ən az hidrogen olanı kömürdür. Müxtəlif karbohidrogen məhsullarının aqreqat hallarının onların tərkibini təşkil edən hidrogen və karbon atomlarının nisbətlərindən asılılığı aşağıda verilmişdir.

Aqreqat halı	H:C
qaz	4,0:2,5
maye	2,5:1,6
özlüaxıcı.....	1,6:1,2
elastiki	1,2:0,7
bərk	0,7:0,2

3.3.1. Karbon və hidrogenin təyini. İşin yerinə yetirilməsi üçün lazım olan cihazlar və reaktivlər: Mikroelektrik soba (950°C); kvars boru; kvars qayıqçıq; molibden şüşədən hazırlanmış uducu borular; kapilyar, metal şpatel, pinset, qazometr; gümüş (lent, məftil və ya tor şəklində); susuz maqnezium-perxlorat, askarit, saxaroza, kəhrəba turşusu.

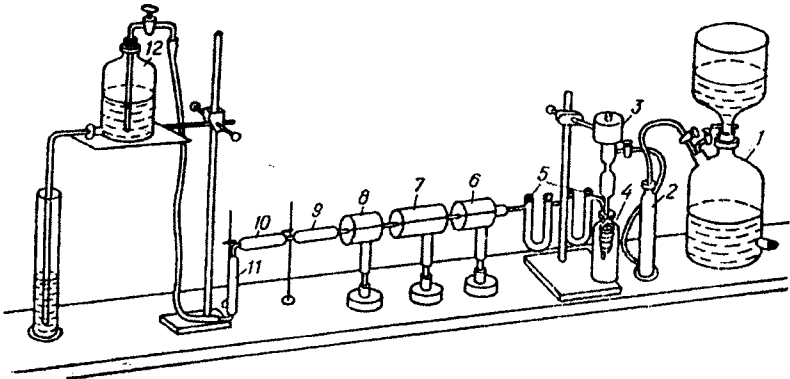
Üsul neft (neft məhsulu) nümunəsinin oksigendə yandırılmasına, alınan H₂O və CO₂-nin maqnezium-perxlorat və askarit (asbest üzərinə hopdurulmuş NaOH) tərəfindən udulmasına əsaslanır.

Analizi aparmaq üçün 950°C temperaturu təmin edən mikroelektrik sobasından istifadə olunur. Neft (neft məhsulu) nümunəsi kvars boruda yandırılır. Boruya eyni zamanda yan-

dırma üçün (lent, məftil və ya tor şəklində) gümüş də qoyulur. Məqsəd kükürd oksidləri və halogenləri tutmaqdır. Kvars borusu oksigen qazometrdən verilir. Uducular kimi molibden şüşəsindən hazırlanmış borulardan istifadə olunur.

Su buxarlarını udmaq üçün içərisinə maqnezium-perxlorat doldurulmuş borudan (molibdendən hazırlanan) istifadə edilir. Karbon 4-oksidin udulması üçün istifadə olunan borunun 3/4 hissəsinə (həcm) askarit və 1/4 hissəsinə isə maqnezium-perxlorat doldurulur. Maqnezium-perxlorat çox hiqroskopik olduğu üçün işi tez başa çatdırmaq lazımdır.

Element analizi üçün yığılan cihaz kip olmalıdır (şəkil 11). Hər analizdən əvvəl cihazın kipliği yoxlanılmalıdır.



Şəkil 11. Neft və neft məhsulunun element tərkibinin təyini üçün qurğu. 1-içərisində oksigen olan qazometr; 2-quruducu şüşə qablar; 3-katalizator borusu; 4-ilanvari katalizator borusunu soyudan qab; 5-U-şəkilli uducu borular; 6-8-elektrik sobaları; 9-suyun udulması üçün boru; 10-karbon-4-oksidin udulması üçün boru; 11-tamamlayıcı boru; 12-Mariot şüşə qabı.

Əvvəlcə təxmini analiz aparılır. Bu məqsədlə soba elektrik şəbəkəsinə qoşulur. Sonra kvars boru oksigen axınında közərdilir, uducu borular birləşdirilir və oksigen 15-20 dəqiqə müddətində 35-50 sm³/dəq sürətlə verilir. Uducu borular qurğudan ayrılıb 10 dəqiqə saxlanılır və 0,01 mq dəqiqliklə çəki-

lir. Cihaz kip yığıldıqda uducuların çəki artımı 0,02-0,06 mq-dan çox olmamalıdır.

Askarit və maqnezium-perxloratın aktivliyini yoxlamaq üçün fərdi standart maddələrin (saxaroza, kəhrəba turşusu və b.) element analizi aparılır.

Hazırlıq işləri qurtardıqdan sonra neft (neft məhsulu) nümunəsi 5-12 mq-a qədər götürülür və qayıqçıqın dibinə qoyulur. Sonra kvars borudan oksigen 35-50 sm³/dəq buraxılır. Kvars qayıqçıq neft (neft məhsulu) nümunəsi ilə yandırılmaq üçün kvars boruya qoyulur və uducu borular birləşdirilir.

Termiki parçalanma içərisində neft (neft məhsulu) nümunəsi olan qayıqçıq boyu elektrik sobasını tədricən hərəkət etdirməklə aparılır. Elektrik sobası oksigen axınının əksinə elə hərəkət etdirilməlidir ki, yandırılan nümunə və ya onun yanma məhsulları qayıqçıqın içərisində (kənarlarında yox) yansın. Nümunə yandıqdan sonra kvars boru dərhal bütöv közərdilir.

Analiz qurtardıqdan sonra uducular ayrılır, 10 dəqiqə saxlanılır və 0,01 mq dəqiqliklə çəkilir, karbon və hidrogenin kütlə payı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$C=BK_C100/a;$$

$$H=BK_H100/a,$$

B – karbon 4-oksidin kütləsi, mq; K_C – karbonun atom kütləsinin karbon 4-oksidin molekul kütləsinə nisbəti olub, 0,2729-a bərabərdir; a – analiz olunan neft (neft məhsulu) nümunəsinin kütləsi, mq; B – suyun kütləsi, mq; K_H – hidrogenin molekul kütləsinin suyun molekul kütləsinə olan nisbətidir və 0,1119-a bərabərdir.

3.4. Sıxlıq

Maddənin vahid həcmdəki kütləsinə *sıxlıq* deyilir. Ölçüsü q/sm³; kq/m³-dir.

Neft sənayesində adətən nisbi sıxlıqdan istifadə olunur.

Neft və neft məhsulunun 20°C temperaturda kütləsinin

+4°C temperaturda eyni həcmdəki saf suyun kütləsinə olan nisbətə nisbi sıxlıq deyilir və simvolik olaraq ρ_4^{20} ilə göstərilir.

Sıxlığa bir sıra amillərin – temperatur, kimyəvi tərkib, neftin geoloji yaşının, çıxarılma dərinliyinin təsiri vardır.

Temperaturun artması ilə neftin (neft məhsullarının) sıxlığı azalır. Sıxlığın temperaturdan asılılığı xətti xarakter daşıyır.

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

ρ_4^t – təyinatın aparıldığı temperaturdakı sıxlıq; ρ_4^{20} – 20°C temperaturda sıxlıq; γ – 1°C temperaturla verilən düzəliş əmsalı; t – təyinatın aparıldığı temperatur, °C.

Bu asılılıq 0-50°C temperatur intervalında qaynayan və tərkibində çox az miqdar bərk parafin və aromatik karbohidrogenlər saxlayan neft və ya neft məhsulları üçün tətbiq olunur.

Temperaturla düzəliş əmsalı (γ) aşağıdakı formul ilə hesablanır:

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

γ – düzəliş əmsalının qiymətləri 3.5-ci cədvəldə verilmişdir.

Neft məhsullarının 20-250°C temperatur intervalında sıxlığını (ρ_t) aşağıdakı tənlikdən istifadə etməklə təyin etmək olar:

$$\rho_t = 1000 \rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}} (t - 20) - \frac{[t - 1200(\rho_4^{20} - 0,68)]}{1000} (t - 20)$$

Bəzi ölkələrdə (ABŞ, İngiltərə) tədqiq ediləcək maddə ilə suyun sıxlığı eyni temperaturda (15,56°C) təyin edilir ($\rho_{15,56}^{15,56}$).

Bu halda alınan rəqəm ρ_4^{20} -yə aşağıdakı düsturla çevrilir:

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

Cədvəl 3.5

Neft və neft məhsulları üçün 1°C temperatūra
uyğun gələn orta düzəlişlər (γ)

Sıxlıq, ρ_4^{20}	Düzəliş, γ	Sıxlıq, ρ_4^{20}	Düzəliş, γ
0,6900-0,6999	0,000910	0,8500-0,8599	0,000699
0,7000-0,7099	0,000897	0,8600-0,8699	0,000686
0,7100-0,7199	0,000884	0,8700-0,8799	0,000673
0,7200-0,7299	0,000870	0,8800-0,8899	0,000660
0,7300-0,7399	0,000857	0,8900-0,8999	0,000647
0,7400-0,7499	0,000844	0,9000-0,9099	0,000633
0,7500-0,7599	0,000831	0,9100-0,9199	0,000620
0,7600-0,7699	0,000818	0,9200-0,9299	0,000607
0,7700-0,7799	0,000805	0,9300-0,9399	0,000594
0,7800-0,7899	0,000792	0,9400-0,9499	0,000581
0,7900-0,7999	0,000778	0,9500-0,9599	0,000567
0,8000-0,8099	0,000765	0,9600-0,9699	0,000554
0,8100-0,8199	0,000752	0,9700-0,9799	0,000541
0,8200-0,8299	0,000738	0,9800-0,9899	0,000528
0,8300-0,8399	0,000725	0,9900-1,0000	0,000515
0,8400-0,8499	0,000712		

Tədqiq olunan əksər neftlərin sıxlığı $830-960 \text{ kq/m}^3$ intervalında dəyişir. Neftin (neft məhsulları) nisbi sıxlığını öyrənməklə onun kimyəvi tərkibi haqqında müəyyən fikir söyləmək olur. Neftin (neft məhsulları) nisbi sıxlığının çox olması onun tərkibində qatran-asfaltlı birləşmələrin üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır. Nisbi sıxlığın kiçik olması neftin tərkibində qatran-asfaltlı birləşmələrin miqdarının az, alifatik birləşmələrin çox olmasını göstərir. Aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan neftlərin nisbi sıxlığı çox, parafinlərlə zəngin olduqda isə sıxlıq az olur. Naftenlər bu baxımdan aralıq yer tutur.

ρ_4^{20} arenlər → naftenlər → parafinlər sırasında azalır.

Nisbi sıxlığa neftin və təbii bitumun geoloji yaşının və çıxarılma dərinliyinin də təsiri vardır.

Tədqiqatlara əsasən müəyyən edilmişdir ki, yerin dərin

qatlarından çıxarılan yaşlı neftlərin nisbi sıxlığı əsasən az olur. Məs. Şərqi Sibirde markov neftinin (çıxarılma dərinliyi 2569-2601 m) nisbi sıxlığı 720,5 kq/m³ olduğu halda, romaşkin (devon) neftinin (çıxarılma dərinliyi 1700-1800 m) nisbi sıxlığı 862,0 kq/m³, eyni yatağın karbon dövrünə aid neftin (çıxarılma dərinliyi 1050-1060 m) nisbi sıxlığı 890,9 kq/m³, Tatarıstan bitumunun (çıxarılma dərinliyi 253-286 m) nisbi sıxlığı 991,0 kq/m³-dir. Göstərilən rəqəmlərdən aydın görünür ki, çıxarılma dərinliyi və geoloji yaşından asılı olaraq neftin nisbi sıxlığı müxtəlif olur. Yerin dərin qatlarından çıxarılan neftlərin nisbi sıxlığının kiçik olması onun yüngül komponentlərinin yaxşı qorunub saxlanması, miqrasiya zamanı (neftin bir laydan başqa laya keçməsi) ağır hissələrin adsorbsiyası (süxurlarda) ilə əlaqələndirilir. Yerin üst təbəqələrində yerləşən neftin oksigen ilə görüşmə imkanı yarandığından onun tərkibində olan birləşmələr oksidləşir, bu isə öz növbəsində xüsusi sıxlığın artmasına səbəb olur.

Neft yanacaqlarının və neft yağlarının istismar xassələrinin aşkar edilməsində onların sıxlığı mühüm kimmotoloji göstəricidir. Bu baxımdan sıxlıq bir sıra neft məhsulları üçün normalaşdırılaraq standarta daxil edilmişdir.

Reaktiv yanacaqlar üçün sıxlıq 755-840 kq/m³-dən çox olmamalıdır, sürətlə hərəkət edən dizellər üçün 830-860 kq/m³; orta və az sürətli mühərriklər üçün 930-970 kq/m³; qaz-turbin qurğuları üçün 935 kq/m³; qazan qurğuları üçün 955-1015 kq/m³ olmalıdır.

Neft və neft fraksiyalarının şüasındırma əmsalını bilərək sıxlığını aşağıdakı düsturla təyin etmək olar:

$$\rho_4^{20} = 2,037 n_D^{20} - 2,112 \text{ (neftlər üçün)}$$

$$\rho_4^{20} = 1,9851 n_D^{20} - 2,0666 \text{ (fraksiyalar üçün)}$$

Bu asılılıqdan parafin-naften əsaslı neft fraksiyaları üçün $n_D^{20} = 1,50$ -dən və $\rho_4^{20} = 0,88$ -dən çox olmadığı halda istifadə etmək məqsədə uyğundur.

Aromatik karbohidrogenlərlə zəngin neft fraksiyalarının sıxlığı isə aşağıdakı düstur ilə təyin olunur:

$$\rho_4^{20} = 1,1885 n_D^{20} - 0,8775$$

Bu düsturla hesablanmış sıxlıq ilə təcrübi yolla tapılan sıxlıq arasındakı fərq 4%-dən çox olmur.

Dar neft fraksiyalarının sıxlığı aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

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

Sıxlığın təyini üçün təklif olunan düsturlar içərisində sonuncu əsasında alınan nəticələr daha dəqiqdir. Bu düstura görə hesablanan sıxlıq təcrübi tapılan sıxlıqdan 0,5% fərqlənir. Buna görə də neft sənayesində bu düsturdan geniş istifadə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, təcrübələr əsasında sıxlığın təyini təklif olunan düsturlarla hesablanan sıxlıqla müqayisədə daha dəqiqdir.

Neft və neft məhsullarının sıxlığı müxtəlif üsullarla təyin edilir. Əsas yeri areometr (neftedensimetr) və piknometr tutur. Bu üsullar götürülən məhsulun miqdarı, nəticələrin dəqiqliyi və analiz müddəti ilə bir-birindən fərqlənirlər.

3.4.1. Sıxlığın areometr (neftedensimetr) vasitəsilə təyini. Areometr vasitəsilə sıxlığın təyini Arximed qanununa əsaslanır.

Bu üsulla açıq və tünd rəngli neft məhsullarının (özlülüyü 50°C temperaturda 200 mm²/san çox olmayan), eyni zamanda durulaşdırıldıqda çöküntü verməyən özlülüyü daha çox olan neft məhsullarının sıxlığını təyin etmək mümkündür.

Üsul çox sadədir, təyinatə çox az vaxt sərf olunur, lakin dəqiqliyi azdır ($\pm 0,002 \text{ q/sm}^3$), təyinat üçün çox maye tələb olunur. Areometr vasitəsilə uçucu neft məhsullarının (petroley efiri, qaz kondensatı) sıxlığının təyini məqsədə uyğun deyildir.

Areometr (şəkil 12) şüşə borudan ibarət olub aşağı geniş

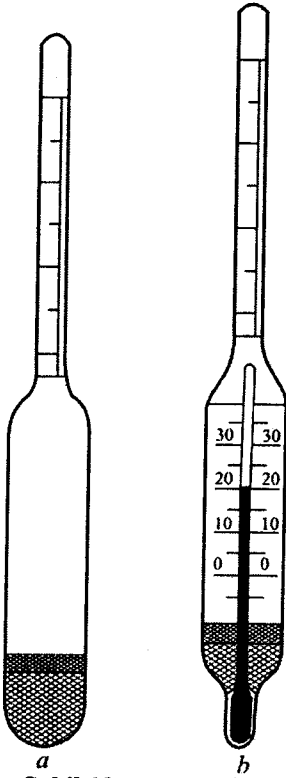
hissəsinə müəyyən miqdar metal kürəcikləri (yük) doldurulur. Məqsəd təyinat zamanı areometrin şaquli vəziyyətdə qalmasını təmin etməkdən ibarətdir. Onun yuxarı nazik hissəsində sıxlığın qiymətini göstərən rəqəmlərlə dərəcələnməmiş şkalası vardır. Bəzən areometrin aşağı geniş hissəsi termometrə təchiz olunur. Bu isə təyinat zamanı mayenin temperaturunu ölçmək üçündür. Digər tərəfdən termometr areometrin yükünü də əvəz edir.

Neft və neft məhsullarının nisbi sıxlığının təyini zamanı areometrləri elə seçmək lazımdır ki, onları nisbi sıxlığı təyin ediləcək məhsul içərisinə daxil etdikdə batmasınlar və ya onların sıxlığı göstərən şkalası məhluldan tamamilə yuxarıda qalmasın.

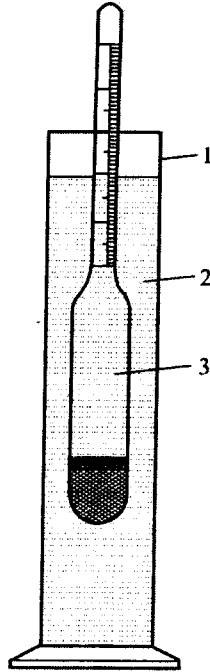
İşin gedişi. İşə başlamazdan əvvəl elə silindr seçmək lazımdır ki, neftin (neft məhsulunun) az miqdarı ilə təyinatı aparmaq mümkün olsun. Digər tərəfdən nəzərə almaq lazımdır ki, silindrdəki maye içərisinə areometri saldıqda onun sıxşdırıb çıxardığı məhsul tökülməsin.

50°C temperaturda özlülüyü 200 mm²/san olan neft və neft məhsulunun areometr vasitəsilə nisbi sıxlığı aşağıdakı kimi təyin olunur.

Təmiz, quru şüşə silindrə (şəkil 13) ehtiyatla şüşə çubuq və ya silindrin divarı ilə otaq temperaturunda saxlanmış analiz ediləcək məhsul tökülür və içərisinə təmiz, quru areometrin yuxarı hissəsi əldə saxlanılmaq şərti ilə daxil edilir. Areometr neft məhsulu içərisində sakit vəziyyət aldıqdan sonra məhsulun nisbi sıxlığı kimi areometrin şkalasındakı aşağı mənşə uyğun rəqəm götürülür. Təyinat zamanı tədqiqatçının gözü mənskin səviyyəsi ilə eyni vəziyyətdə olmalıdır. Təyinat zamanı areometrin termometri ilə mayenin temperaturu da qeyd edilir. Areometrin şkalasının göstəricisi analizin aparıldığı temperaturdakı nisbi sıxlığa uyğun gəlir. Tapılan nisbi sıxlıqdan ρ_4^{20} -yə keçmək üçün $\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20)$ formulundan istifadə edilir. γ -nın qiyməti isə cədvəldən götürülür. Areometrlərin tipindən asılı olaraq iki paralel təyinat arasındakı fərq 0,001-0,002-dən çox olmamalıdır.



Şəkil 12. Areometrler



Şəkil 13. Areometrin nisbi sıxlığın təyini zamanı vəziyyəti. 1-silindrik qab; 2-tədqiq olunan maye; 3-areometr

50°C temperaturda özlülüyü 200 mm²/san olan çox özlü neft və neft məhsullarının da sıxlığını areometr vasitəsi ilə təyin etmək olar. Bundan ötrü yüksək özlü məhsul yüngül neft məhsulu ilə durulaşdırılır. Həllədici kimi adətən kerosindən istifadə olunur.

Sonra qatı neft və ya neft məhsulu kerosin ilə bərabər nisbədə (1:1) qarışdırılır və qarışığın sıxlığı təyin edilir. Alınan nəticəyə əsasən çox özlü məhsulun sıxlığı hesablanır:

$$\rho_2 = 2\rho - \rho_1,$$

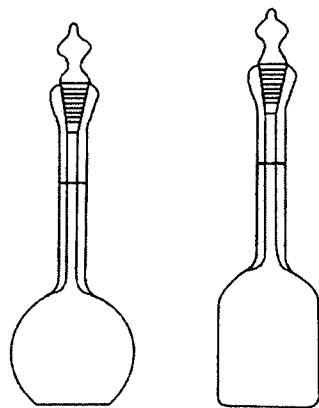
ρ_2 – yüksək özlü məhsulun sıxlığı; ρ_1 – kerosinin sıxlığı; ρ – hazırlanan qarışığın sıxlığıdır.

Özlü neft və neft məhsulları üçün paralel təyinatlar arasındakı fərq 0,004-0,008-dən çox olmamalıdır.

3.4.2. Sıxlığın piknometr vasitəsilə təyini. Piknometr vasitəsi ilə sıxlıq müəyyən həcmdə götürülən məhsulun kütləsinin, həmin həcmdəki saf suyun kütləsinə olan nisbəti kimi təyin olunur. Bu üsul ilə sıxlığın təyin edilməsinin areometr ilə müqayisədə üstünlükləri vardır. Belə ki, piknometr vasitəsi ilə sıxlığın təyini zamanı alınan nəticə daha dəqiqdir. Bu üsulla az miqdar məhsulun da sıxlığını təyin etmək olur. Lakin çox vaxt tələb olunur.

Piknometr vasitəsilə istər yüngül və istərsə də ağır neft fraksiyalarının sıxlığını təyin etmək mümkündür. Bu üsul ilə təyinat zamanı həcmi 1-5 ml olan piknometrlərdən istifadə olunur (şəkil 14).

Piknometr kürə və silindr şəkilli olub, nazik boğazlarında mayenin səviyyəsini dəqiq təyin etmək üçün nişan xətti vardır. Hər bir piknometr üçün su ədədi təyin edilir. Su ədədi təyin edilməzdən əvvəl piknometr ardıcıl olaraq, xrom qarışığı, su, etil spirti ilə yuyulur və qurudulur. Piknometri qurutmaq üçün bir ucu əyilmiş şüşə boru piknometrin dibinə qədər keçirilir və şüşə boru quruducu şüşə qabla su nasosuna birləşdirilir. Sonra su nasosu işə salınır və piknometrin



Şəkil 14. Piknometrlər

içerisindəki hava 10 dəqiqə müddətində sorulur. Qurudulmuş piknometr 0,0002 q dəqiqliklə analitik tərəzidə çəkilir. Sonra təzə distillə olunmuş və otaq temperaturuna qədər soyudulmuş su pipet vasitəsilə piknometrin nişan xəttindən bir qədər yuxarıya kimi doldurulur və termostatda $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ temperaturda 30 dəqiqə müddətində saxlanılır. Sonra ölçü xəttindəki suyun ar-

tığı nazik kəsilmiş süzgec kağızı ilə götürülür, daxildən piknometrin boğazı süzgec kağızı ilə silinir. Piknometrdeki suyun səviyyəsi piknometrin boğazında olan nişan xəttinə əsasən menskin aşağısı tənzimlənir. Piknometrin qapağı örtülür, üstü silinərək qurudulur və 0,0002q dəqiqliklə çəkilir. Sonra isə piknometrin su ədədi aşağıdakı düsturla hesablanır.

$$m = m_2 - m_1$$

burada m_2 , m_1 – piknometrin uyğun olaraq su ilə və boş çəkisi-dir, q-la; m – su ədədidir.

Hər bir piknometrin su ədədi neft və neft məhsullarının sıxlığı 20 dəfə təyin olunduqdan sonra təkrar yoxlanılmalıdır. 50°C temperaturda özlülüyü 75mm²/san çox olmayan neft və ya neft məhsulunun sıxlığı aşağıdakı kimi təyin olunur. Quru, təmiz piknometrə analiz olunan məhsul piknometrin nişan xəttindən bir qədər yuxarı olmaqla doldurulur və qapaqla örtülür, 20±0,1°C temperaturda termostatda məhsulun səviyyəsi sabit qalana qədər saxlanılır. Piknometrde məhsulun səviyyəsi su ədədinin təyində olduğu kimi tənzimlənir. Piknometr termostatdan çıxarılaraq qurudulur və 0,0002 q dəqiqliklə analitik tərəzidə çəkilir və aşağıdakı düstur ilə sıxlıq hesablanır:

$$\rho' = \frac{(m_3 - m_1)}{m}$$

m_3 – piknometrin neftlə birlikdə kütləsi, q-la; m_1 – piknometrin boş kütləsi, q-la; m – piknometrin su ədədi, q-la.

Təcrübi hesablanmış sıxlığı ρ_4^{20} -yə aşağıdakı düsturla çevirmək olar:

$$\rho_4^{20} = (0,99823 - 0,0012)\rho' + 0,0012 = 0,99703\rho' + 0,0012$$

burada, 0,99823 – 20°C-də suyun sıxlığını, 0,0012 – 20°C-də havanın sıxlığını göstərir (0,1MPa və ya 760 mm c.st. təzyiqdə).

Təyinat zamanı tapılan sıxlığa düzəliş bu formula görə he-

sablanmış və 3.6-cı cədvəldə verilmişdir. Tədqiq olunan neft və ya neft məhsulunun hesablanmış sıxlığını ρ_4^{20} -yə çevirmək üçün hesablanan sıxlığa uyğun gələn düzəliş cədvəldən götürülür və həmin rəqəm hesablanmış sıxlıqdan çıxılır. İki paralel təyinat arasındakı fərq 0,0004-dən çox olmamalıdır.

Cədvəl 3.6

Təyin olunmuş sıxlığa düzəlişlər

Təyin olunmuş sıxlıq, ρ'	Düzəliş	Təyin olunmuş sıxlıq, ρ'	Düzəliş
0,6900-0,6999	0,0009	0,8500-0,8599	0,0013
0,7000-0,7099	0,0009	0,8600-0,8699	0,0014
0,7100-0,7199	0,0009	0,8700-0,8799	0,0014
0,7200-0,7299	0,0010	0,8800-0,8899	0,0014
0,7300-0,7399	0,0010	0,8900-0,8999	0,0015
0,7400-0,7499	0,0010	0,9000-0,9099	0,0015
0,7500-0,7599	0,0010	0,9100-0,9199	0,0015
0,7600-0,7699	0,0011	0,9200-0,9299	0,0015
0,7700-0,7799	0,0011	0,9300-0,9399	0,0016
0,7800-0,7899	0,0011	0,9400-0,9499	0,0016
0,7900-0,7999	0,0012	0,9500-0,9599	0,0016
0,8000-0,8099	0,0012	0,9600-0,9699	0,0017
0,8100-0,8199	0,0012	0,9700-0,9799	0,0017
0,8200-0,8299	0,0013	0,9800-0,9899	0,0017
0,8300-0,8399	0,0013	0,9900-1,0000	0,0018
0,8400-0,8499			

ÇALIŞMALAR

1. Neftlərin sıxlığı hansı intervalda dəyişir? Neft və neft məhsullarının sıxlığına əsasən onların kimyəvi tərkibi haqqında nə fikir söyləmək olar?
2. Neft və onun fraksiyalarının sıxlığının təyində hansı formullardan istifadə etmək məqsədə uyğundur?
3. Sıxlığa təsir edən amillərdən sizə məlum olanlarını elmi surətdə əsaslandırın.
4. Neftin geoloji yaşı ilə sıxlıq arasında mövcud olan asılılığı

izah edin.

5. Hansı neft məhsullarının istismar xassələrinin aşkar edilməsində sıxlıq əsas normalaşdırıcı göstəricidir?
6. Sıxlığı təyin etmək üçün məlum olan üsullar hansılardır və onlar bir-birindən nəyə görə fərqlənir və seçilir?

3.5. Neftin mikroelementləri

Tədqiqatlar nəticəsində müxtəlif neftlərdə 60-dan artıq mikroelementin olması və miqdarı (%-lə) müəyyənləşdirilmişdir.

V, Na	10^{-1}
Fe, Ca, Al, Ni, Cl	10^{-2}
K, Mg, Si, Cr, Mo, Ag, Co, Zn, P, Br	10^{-3}
Ba, Sr, Mn, Cu, Rb, Ga, Se, As, Ag, Y	10^{-4}
Gr, Sb, Yn, U	10^{-5}
Pb, Sr, La, Eu	10^{-6}
Be, Ti, Sn, Au	10^{-7}

Neftlərdə mikroelementlərin olmasını neftin müxtəlif süxurlar, lay suları və həm də nefti əmələ gətirən ana materiallarla təması ilə əlaqələndirirlər. Neftlərdə birləşmələr şəklində rast gəlinən metallar içərisində vanadium və nikelə aid məlumatlar daha genişdir.

Çoxsaylı tədqiqatlara əsasən müəyyən olunmuşdur ki, nikel təkcə neftin yox, daş kömür, torf və bitkilərin külündə də vardır.

Vanadium təbiətdə bir sıra mineralların tərkibində yayılmışdır. O, neftlə yanaşı yanar şistlərin, torfun, daş kömürün, təbii asfaltların, dəniz bitkilərinin və heyvanat aləminin qalıqlarında vardır. Vanadium və nikel neftlərdə Traybs tərəfindən porfirin komplekslərinin tədqiqi zamanı müşahidə olunmuşdur.

Vanadium və nikel əsas etibarilə neftin ağır qalıq fraksiyaları olan asfalt-qatran birləşmələrində olur.

Hazırda vanadium istehsal etmək üçün neft və təbii bitumlardan istifadə edilir. Bu baxımdan Tatarıstan təbii bitumlarından vanadiumun istehsalı üçün istifadə etmək çox əlverişlidir.

Bu bitumların tərkibində vanadiumun kütlə payı 0,007-0,090% və ya 70-900 q/t intervalında dəyişir:

Yatağın adı	Vanadiumun kütlə payı, %
Akanski	0,052-0,074
Atalçinski	0,016-0,063
Axmatski	0,014-0,042
Şərqi-çumaçinski	0,022-0,023
Qorsk	0,042-0,090
Katerçinski	0,029-0,036
Pokrovski	0,017-0,036
Suquşlinsk	0,030-0,058
Şimali-Katerçinski	0,016-0,050
Studeno-Klyuçevski	0,008-0,024
Tuymetkinsk	0,011-0,035
Uzeyevsk	0,031-0,036

Təbii bitumların tərkibində olan vanadiumun miqdarına bitumun çıxarılma şəraitinin mühüm təsiri vardır. Belə ki, təbii halda çıxarılan bitumdan götürülən nümunədə vanadiumun miqdarı 0,023-0,050% (230-500 q/t); buxardan istifadə etməklə çıxarılan bitumlarda 0,020-0,043% (200-430 q/t); laylar daxilində yandırma üsulu ilə çıxarılan halda 0,007-0,048% (70-480 q/t) olur. Laylar daxilində yanma zamanı temperatur 1000°C-yə qədər yüksəlir. Bu isə öz növbəsində vanadium itkisinə səbəb olur.

Qorsk təbii bitumlarından alınan fraksiyalar və onun emalı məhsullarında vanadium aşağıdakı kimi paylanır:

	Bituma görə, %	Vanadiumun kütlə payı, %
Xam bitum	–	0,0430
Fraksiya 350-420°C	12,0	0,0006
Qalıq >450°C	69,0	0,060
Qalıq >500°C	74,8	0,080
Asfaltenlər	19,4	0,22
Koks	13,0	0,26
Kül	0,50	5,00

Neftlərdən metalların çıxarılması üçün müxtəlif üsullar vardır. Bu üsullardan əlverişlisi Doben prosesidir. Üsul neft xammalının benzin vasitəsilə deasfaltlaşmasından asfaltən konsentrasiyının alınmasına əsaslanır. Bu üsul ilə yüksək kükürlü neftlərdən ayrılan asfaltən konsentrasiyının vəsfi və miqdarı tərkibi təyin edilmişdir (%):

Vanadium.....	0,22	Manqan	0,010
Nikel	0,115	Barium	0,007
Dəmir	0,110	Titan.....	0,0045
Kalsium.....	0,054	Alüminium.....	0,004
Maqnezium	0,019	Xrom.....	0,0027
Natrium+sink	0,018	Mis.....	0,0021

Neft və neft məhsullarının tərkibində olan metallar emal zamanı katalizatorların aktivliyini azaldırlar. Neft məhsullarının hidrokükürdsüzləşməsi prosesində işlədilən Al-Co-Mo katalizatoru üzərinə toplanan metalların miqdarı aşağıdakı kimidir:

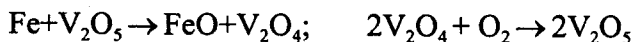
Katalizatorun işlənmə müddəti, saat	0	1200	5160	9300
Katalizatorada kütlə payı, %				
V	–	8,5	16,0	21,7
Ni	0,017	14,10	33,90	39,5
Mn	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
Na	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,15	0,25
S	–	32,8	–	–

Katalizatorun səthinə vanadium, nikel və kükürdün toplanması nəticəsində onun kütləsi 1,5-2 dəfə artır.

Tədqiqatlar əsasında alınan nəticələrdən aydın görünür ki, işlənmiş katalizatorlardan vanadium və nikelin alınmasında xammal kimi istifadə etmək olar.

Yanacaqlarda vanadiumun olması arzu olunmazdır və onun miqdarı normalaşdırılır. Qaz-turbin yanacaqlarının tərkibində vanadiumun miqdarı 0,0002-0,0004%; qazan yanacaqlarında

isə 0,02%-dən çox olmamalıdır. Yanacaqlarda vanadiumun miqdarının məhdudlaşdırılması onun korroziya törətməsi ilə əlaqədardır. Korroziyanın səbəbi isə yanacağın yanması zamanı vanadium-beş oksidin əmələ gəlməsi, beş valentli vanadiumun dörd və ya üç valentliyə reduksiyası və yenidən beş valentliyə oksidləşməsi ilə əlaqədardır.



Beləliklə, göstərilən proseslər nəticəsində yanma kamerasındaki hissələr korroziyaya uğrayır.

Neft və neft məhsullarında metalların miqdarı müasir üsul olan atom spektrometriya üsulu ilə təyin olunur. Bu üsulun növləri çoxdur, onlardan ən geniş tətbiq olunan atom-adsorbsion (AAM) və atom-flüoresensiya (AFM) spektrometriya üsullarıdır. Bu üsullar neft və neft məhsullarında metalların miqdarı analizi üçün geniş tətbiq olunur. Göstərilən üsulların həssaslığı, seçiciliyi çox yüksəkdir və istifadə olunan cihazlar baha deyil.

3.5.1. Atom-adsorbsion (AAM) spektrometriya metodu ilə metalların miqdarı təyini.

İşin yerinə yetirilməsi üçün lazım olan reaktiv və avadanlıq: Atom-adsorbsion spektrofotometr, metalların etalon məhsulları, TC-1 yanacağı, 100 ml-lik kolba.

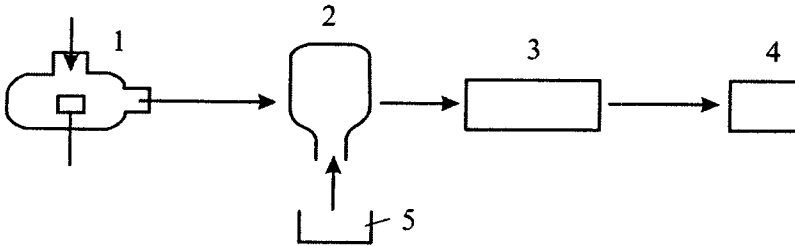
Etalonların hazırlanması: Metalların üzvi birləşmələrindən (hər bir metal üçün 100 mln.⁻¹ hesabı ilə) qatı məhlul hazırlanır. Buna görə 250 ml-lik kolbaya hesablanmış miqdarda metalların üzvi birləşməsindən nümunə götürülür, üzərinə TC-1 yanacağından 40-50 ml əlavə olunur və möhkəm qarışdırılır. Hazırlanan etalon bircinsli hala keçdikdən sonra məhlulun həcmi lazım olan səviyyəyə çatdırılır. Qatı etalon məhlulunu iki ay saxlamaq olar. İşçi məhlulunu isə analizə başlamazdan əvvəl hazırlamaq lazımdır. İşçi qarışığı isə hesablanmış analiz konsentratlarını TC-1 yanacağı ilə durulaşdırmaqla hazırlanır. Hazırlanmış etalon məhlullarının tərkibində metalların miqdarı 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,0; 5,0 və 10 mln.⁻¹ olur.

Analiz nümunələrinin hazırlanması. Neft və neft məhsullarından hesablanmış miqdar götürülən orta nümunə 100 ml-lik kolbaya tökülür və TC-1 yanacağı ilə 5,10,20 (həcmə görə) dəfə durulaşdırılır. Neft və neft məhsulu özlü olduqda onu qızdırmaq lazımdır.

Analizin yerinə yetirilməsi. Hazırlanmış etalon və nümunə məhsulları asetilen-hava və ya asetilen-azot 2-oksidi qarışığı alovunda cədvəl 3.7-də göstərilən şəraitdə analiz olunur.

Atom-absorbsion spektroskopiyaya qurğusunun sxemi 15-ci şəkildə verilmişdir.

Atom-absorbsion spektroskopiyada adətən şüa mənbəyi olaraq katod lampalarından istifadə edilir. Təyin olunan hər bir elementin özünə məxsus lampası vardır, bu lampaya yalnız həmin elementin udma biləcəyi şüanı buraxır. Məs. vanadium lampası 318,4 nm uzunluqlu dalğa şüalandırır. Adətən bu lampalara 200-300V gərginlik və 5-30 A cərəyan şiddəti verilir.



Şəkil 15. 1-şüa mənbəyi, 2-alov, 3-monoxromator, 4-qəbuledici (qalvanometr), 5-analiz olunan məhlul.

Bu üsulda asetilen-hava və ya asetilen-azot 2-oksidi qarışığının alovundan istifadə edilir. Asetilen və hava müəyyən təzyiqlə qaz lampasına verilir və yandırılır. Bu zaman 2000-3000°C temperatur yaranır və nazik kapilyar vasitəsilə alova verilən (sorulan) komponentlər həmin temperaturda tamamilə atomlara ayrılır. Alınmış atomlar şüa mənbəyindən düşən işıq şüası ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq onu udur və həyəcanlanmış hala keçir. Metodun mahiyyəti də bu prosesə əsaslanır. Düşən şüanın udulmayan hissəsi monoxromatorda (3) monoxromatorlaşdırılır,

yeni müəyyən dalğa uzunluqlu şüa seçilir və qəbuledicidə qeyd olunur. Qalvanometrə (4) qeyd olunan udulmanın qiymətinə əsasən analiz olunan maddənin miqdarı təyin olunur.

Cədvəl 3.7

Absorbsiyanın ölçülməsinin optimal parametrləri

Nəzarət olunan parametrlər	Vanadium	Nikel	Dəmir	Mis
Analitik xətlərin dalğa uzunluğu, nm	318,4	341,3	248,3	324,7
Lampanın cərəyanı, mA	11	8	8	5
Yarığın eni, mkm	160	40	80	80
Gərginlik FEU, V	620	700	700	700
Signal şkalası	1	2,5	2,5	2,5
Yanacaq	asetilen	asetilen	asetilen	asetilen
Oksidləşdirici	Azot oksidi	hava	hava	hava
Cihazın optiki oxundan lampanın məsafəsi, mm	7	11	8	11
Asetilenin təzyiqi, psi*	6	5	5	5
Oksidləşdiricinin təzyiqi, psi*	0.5	6	6	6
Sərf olunan nümunələrin miqdarı, ml/dəq	6	6	6	6
Müddət, s	10	10	10	10

*psi= 0,007 MPa

Vanadiumun təyini üçün ilk növbədə cihaz 318,4 nm dalğa uzunluqlu şüa verən katod lampası ilə təchiz edilir və alovun yanması üçün yarığın çıxışı tənzimlənir. Lampada alov yandırılır və alova TC-1 yanacağı verilir, alovun normal yanması asetilen axını ilə elə tənzimlənir ki, bu halda alov hissiz yanır. Ölçülmə aparılmamışdan əvvəl 5 dəqiqə müddətində sıfır etalon (TC-1 yanacağı) yandırılır. Məqsəd lampanı hissədən təmizləmək və cihazın dəqiqliyini yoxlamaqdır. Sonra alova 0,5 ml² qatılıqlı vanadium etalon məhlulu daxil edilir. Bu zaman cihazın signalı 20 vahiddən aşağı deyilsə, bu o deməkdir ki, onun həssaslığı kifayət qədərdir.

Alova (TC-1 yanacağı yanan) seriya etalon məhlullar püs-

kürülür və sayğacın göstəricisi qeydə alınır. Sonra nümunə məhlullar analiz olunur. Hər iki halda analiz eyni qaydada aparılır. Alınan orta göstəricilərə görə loqarifmik koordinatlarda vanadiumun udulma sıxlığı (D) və qatılığını (C) göstərməklə qrafik qurulur. Udulmanın alınmış qiymətinə əsasən qrafikdən vanadiumun ölçüsünə uyğun gələn miqdarı müəyyən olunur. Əgər nümunə məhsullarında vanadiumun miqdarı 1 mln^{-1} qatılıqdan az olarsa, cihaz inteqratorlu rejimə keçirilir. Yəni bu halda qaz lampasından istifadə edilir və alova sıfır (TC-1) etalon əlavə edilir və inteqratorun köməyi ilə signalın qiyməti təyin edilir. İlk ölçmə etalonun yanmasından 20 san. sonra aparılır. Cəmi üç ölçmə aparılır. Nümunə məhlulunun və ona yaxın biri aşağı, digəri isə yuxarı qatılığa uyğun gələn etalon məhlulunun ölçülməsi aparılır və hesablamalar bu iki etalona görə yerinə yetirilir. Nikel, dəmir, mis və etalon nümunələrinin analizi eyni qayda ilə aparılır. Dəmir üçün həssaslıq 50, mis üçün 80 vahiddən aşağı olmamalıdır. Atom absorpsion metodun həssaslığı və dəqiqliyi aşağıdakı kimidir:

	V	Ni	Fe	Cu
Müşahidə olunma sərhəddi, mln^{-1}	0,1	0,1	0,1	0,1
Göstərilən qatılıqlarda orta kvadratik kənaraxıma, %-lə				
$1,0 \text{ mln}^{-1}$ və artıq	20	15	15	15
$0,5-1,0 \text{ mln}^{-1}$	50	20	20	20
$0,2-0,5 \text{ mln}^{-1}$	100	50	50	50

ÇALIŞMALAR

1. Neftlərdə hansı mikroelementlər tapılmışdır və onlardan ən mühümləri hansılardır?
2. Neftlərdə mikroelementlər ilk dəfə kim tərəfindən tapılmışdır? Onlar neftin hansı fraksiyalarında toplanırlar?
3. Vanadiumun istehsalı üçün əlverişli xammal mənbələrini göstərin.

3.6. Şüasındırma əmsalı

Təcrübədə neft məhsullarının tərkibini təyin etmək üçün şüasındırma əmsalından istifadə edilir. Şüa bir mühitdən və ya boşluqdan digər mühitə keçdikdə sıxlığın dəyişməsi ilə əlaqədar olaraq sınır. Düşmə bucağı sinusunun sınma bucağı sinusuna olan nisbətinə şüasındırma əmsalı deyilir və hər bir neft məhsulu üçün bu müəyyən qiymətə malikdir.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Şüasındırma əmsalı temperatur və dalğa uzunluğundan asılıdır. Işıq şüasının dalğa uzunluğu böyük olduqca şüasındırma əmsalı kiçik olur.

Neft məhsullarının şüasındırma əmsalı dalğa uzunluğu 589,3 nm olan natriumun sarı xətti (D) üçün təyin edilir və uyğun olaraq n_D^{20} ilə göstərilir. Şüasındırmanın temperaturdan asılılığı aşağıdakı düstur ilə ifadə edilir:

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

n_D^t – təyinatın aparıldığı temperaturdakı şüasındırma; $\alpha=0,0004$ olub, temperaturun 1° dəyişməsinə uyğun gələn düzəliş əmsalı; t – təyinat aparıldığı temperatur, $^\circ\text{C}$.

Temperatur artdıqca şüasındırma əmsalı azalır. Düzəliş əmsalından (α) $15-35^\circ\text{C}$ temperatur intervalında istifadə olunur.

Şüasındırma əmsalının qiymətinə görə neft fraksiyalarının karbohidrogen tərkibi haqqında müəyyən fikrə gəlmək olur. Şüasındırma əmsalının qiyməti alkanlar-tsikloparafinlər-aromatik karbohidrogenlər sırasında azalır. Neft fraksiyalarının orta molekül kütləsi və qaynama temperaturu intervalı artdıqca şüasındırma əmsalı da artır. Şüasındırma əmsalı $200-540^\circ\text{C}$

temperaturda qaynayan fraksiyaların n-ρ-M (əvvəllər n-d-M) üsulu ilə quruluş-qrup tərkibinin təyində mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının qrup karbohidrogen tərkibinin adsorbsiya üsulu ilə təyini zamanı şüasındırma əmsalından istifadə olunur və $n_D^{20}=1,4900$ -a uyğun gələn fraksiya parafin-naften karbohidrogenlərinə aid edilir.

Karbohidrogenlərin və onların fraksiyalarının vəsfi və miqdarı seçiyələndirilməsi üçün xüsusi refraksiya (R), molekulyar refraksiya (R_M), refraksiya intersepti (R_i), Lillard faktorunun nisbi depressiya (W_{FC} və ya W_{FCD}) və depressiya əmsallar (D_{FC} və ya D_{FCD}) üçün asılılıq müəyyən edilmişdir:

$$R = \frac{(n_D)^2 - 1}{(n_D)^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}; \quad R_M = \frac{(n_D)^2 - 1}{(n_D)^2 + 1} \cdot \frac{M}{\rho};$$

$$R_i = n_D^{20} - \left(\frac{\rho_4^{20}}{2} \right); \quad F = M(n_D^2 - 1,4750);$$

$$W_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1} \cdot 10^3; \quad W_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3;$$

$$D_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} \cdot 10^4; \quad D_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1,04} \cdot 10^4.$$

ρ – şüasındırma əmsalı ilə eyni temperaturda təyin edilən neft məhsulunun sıxlığını; M – neft məhsulunun molekulyar kütləsini; 1,4750 – formulda F üçün parafin-naften fraksiyasının şüasındırma göstəricisinin maksimum qiymətini; n_F – hidrogenin mavi xətti üçün şüasındırmanı; n_C – hidrogenin qırmızı xətti üçün şüasındırmanı; n_D – natriumun sarı xətti üçün şüasındırmanı göstərir.

Şüasındırma əmsalı Abbe və Pulfrix tipli refraktometrlər vasitəsilə təyin edilir. Laboratoriyada adətən Abbe tipli refraktometrlərdən istifadə olunur. Bu tipli refraktometrlərə PJTY,

ИРФ-22, ИРФ-454 refraktometrləri daxildir.

3.6.1. Şüasındırma əmsalının ИРФ-454 refraktometrilə təyini. Işın yerinə yetirilməsi üçün ИРФ-454 tipli refraktometr, şüşə çubuq və ya pipet, petroley efiri və ya etil spirti, parça sal-fet lazımdır. Refraktometr vasitəsilə şüasındırma əmsalının təyini şüasındırma əmsalı müxtəlif olan iki fazalar sərhəddindən keçdikdə işığın tam daxili əks olunmasına əsaslanır.

ИРФ-454 refraktometri ilə şüasındırma əmsalı 1,2-2,0 intervalında olan neft məhsullarının şüasındırması D xətti üçün $\pm 0,0002$ dəqiqliklə təyin olunur. Şüasındırmanı günəş və ya elektrik işığında təyin etmək olar. Refraktometr və işıq mənbəyini elə tənzimləmək lazımdır ki, işıq işıqlandırıcı prizmanın giriş pəncərəsinə və ya güzgüyə düşsün, oradan da ölçücü prizmaya göndərilsin.

Prizma və tədqiq olunan neft məhsulunun temperaturunu tənzimləmək üçün refraktometr termostat ilə birləşdirilir və termostatlaşma $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ dəqiqliklə aparılır.

İşə başlamazdan əvvəl bir-biri üzərinə kip qoyulmuş ölçücü prizma işıqlandırıcı prizmadan ayrılır və onların səthi etil və ya petroley efiri ilə islanmış yumşaq parça ilə ehmalca silinir. Sonra refraktometrin sıfır nöqtəsi təyin olunur və 20°C temperaturda distillə suyunun şüasındırması təyin edilir ($n_D^{20}=1,3333$). Su əvəzinə etalon kimi α -bromnaftalindən də istifadə etmək olar ($n_D^{20}=1,657$). Sonra prizmalar yenidən yuyulur və qurudulur.

Refraktometrə lazımi temperatur yaradıldıqdan sonra prizmalar üfüqi vəziyyətə gətirilir və ölçücü prizma üzərinə şüşə çubuq vasitəsilə 2-3 damla analiz ediləcək neft məhsulu yerləşdirilir və digər prizma ilə örtülür. Şəffaf neft məhsullarının şüasındırma əmsalının ölçülməsi işıqlandırıcı prizmanın açıq pəncərəsindən düzünə keçən (bu halda ölçücü prizmanın pəncərəsi güzgü ilə örtülür) işıqda aparılır. Okulyar, çarpazlaşdırılmış xəttin aydın görünüşünə nizamlanır. Güzgünü çevirməklə şkalanın işıqlandırılmasının ən yaxşı görünüşünə nail olunur. Aşağıdakı nizam çarxını fırlatmaqla işıq kölgə sərhəddi

okulyarın görmə sahəsinə çıxarılır. Yuxarıdakı nizam çarxını fırlatmaqla isə sərhəd xəttinin rənginin itməsinə nail olunur. Okulyarı müşahidə etməklə aşağıdakı nizam çarxı vasitəsilə işıq kölgə sərhəddində dəqiq olaraq çarpazlaşdırılmış xəttə görə sınma göstəricisi şkalasında ölçü aparılır. Şkalanın bölgü qiyməti $1 \cdot 10^{-3}$ -dir. Tam onluq, yüzlük və minlik paylar şkala vasitəsilə, on minlik paylar isə gözlə qiymətləndirilir.

Rəngli və tünd rəngli neft məhsulları üçün ölçülmə əks olunan işıqda aparılır.

ÇALIŞMALAR

1. Şüasındırma əmsalı nəyə deyilir və hansı amillərdən asılıdır?
2. Neft məhsullarının şüasındırma əmsalını təyin etməklə hansı nəticələrə gəlmək olar? Fikirlərinizi əsaslandırın.
3. Nisbi xüsusi kütlə ilə şüasındırma əmsalı arasındakı asılılığı izah edin. Şüasındırma əmsalından istifadə edərək hansı hesablamaları aparmaq olar?
4. Hansı cihaz vasitəsilə şüasındırma əmsalı təyin olunur? Onlardan ən əhəmiyyətli hansıdır?

3.7. Molekul kütləsi

Molekul kütləsi maddənin fiziki və kimyəvi xassəsini müəyyən edən əsas kəmiyyətlərdən biridir.

Neft və neft məhsulları müxtəlif karbohidrogenlərin və heteroatomlu üzvi birləşmələrin mürəkkəb qarışığından ibarət olduğu üçün onların ancaq orta molekul kütləsini təyin etmək mümkündür. Molekul kütləsindən müxtəlif texnoloji və istilik hesablamalarında, neft fraksiyalarının quruluş-qrup tərkibinin ($n-p-M$), xüsusi və molekul refraksiyanın və s. təyində geniş istifadə olunur.

Neftlərin orta molekul kütləsi geniş intervalda, əsasən 220-300 arasında dəyişir. Qərbi Sibir neftlərinin orta molekul kütləsi 180-470 intervalında dəyişir.

Neft fraksiyalarının orta molekul kütləsi onların qaynama temperaturundan asılıdır. Belə ki, qaynama temperatur intervalı

artdıqca fraksiyaların molekül kütləsi də artır. Qərbi surqut neftlərinin müxtəlif fraksiyaları üçün bu asılılıq aşağıdakı kimidir:

Fraksiya, °C	M	Fraksiya, °C	M
200-250	176	350-400	310
250-300	212	400-450	347
300-350	252	450-490	400

Neft məhsullarının molekül kütləsinin hesablanması üçün müxtəlif asılılıqlar (düsturlar) təklif olunmuşdur. Onlardan ən geniş tətbiq olunanı Voynovun verdiyi düsturdur:

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

burada, M – molekül kütləsi; a, b, c – hər bir sinif karbohidrogen üçün sabitlər; t_{or} –neft məhsulunun orta qaynama temperaturu, °C.

Parafin fraksiyaları üçün bu düstur aşağıdakı kimidir:

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

Neft fraksiyasının kimyəvi tərkibi nəzərə alındıqda isə düstur aşağıdakı kimi olur:

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t_{or} + (0,0003K - 0,00245)t_{or}^2$$

burada K faktoru aşağıdakı düstura görə hesablanır:

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

K-nın qiyməti 10,0-12,5 intervalında dəyişir.

Kükürlü və yüksək kükürlü neftlərin 10 dərəcəlik dar

fraksiyalarının molekül kütləsi verilmiş düstura əsasən hesablanır:

$$M=(160-5K)-0,075 t_{or} +0,000156K t_{or}^2$$

Qaynama temperaturu intervalı 77-444°C olan fraksiyaların molekül kütləsini aşağıdakı düstur ilə təyin etmək olar.

$$\lg M=1,9914+0,00194 t_{or} +\lg(n_D^{20} - \rho_4^{20})$$

Hesablama zamanı orta xəta 2,4%, maksimum xəta 4,5% olur.

Neft fraksiyalarının molekül kütləsi EHM (elektron hesablama maşını) ilə aşağıdakı düsturla tapılır.

$$M = \frac{KC}{\rho}$$

ρ – fraksiyanın 15,56°C-də nisbi xüsusi kütləsi; $C=1,216\sqrt{T}$; T – fraksiyanın orta qaynama temperaturu; $K=0,02523 \cdot 1,944 C$.

Əgər $C \leq 10$, onda fraksiyanın orta qaynama temperaturu 280°C-dən çox olmur:

$$K = \frac{0,02523 \cdot 1,944}{[1 + 0,6(\rho - 0,85)(C - 10)]}$$

Əgər $C > 10$, onda fraksiyanın orta qaynama temperaturu 280°C-dən yuxarı olur.

Bu düstur və eləcə də naftalində krioskopiya üsulu ilə molekül kütləsinin hesablanması zamanı xəta 5%-dən çox olmur.

Neft və neft məhsullarının orta molekül kütləsi təcrübi olaraq krioskopiya üsulu ilə təyin edilir və həlledici kimi benzol və ya naftalindən istifadə olunur. Kütlə-spektrometriya üsulu ilə hər bir fərdi karbohidrogen molekülünün ayrılıqda molekül kütləsini dəqiq təyin etmək mümkündür.

Son zamanlara qədər neft və neft məhsullarının orta molekül kütləsi krioskopik üsulla Bekman termometri vasitəsilə təyin olunurdu.

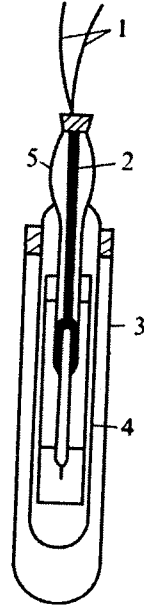
Bu üsulun çatışmayan cəhəti Bekman termometrinin mürəkkəbliyi və az dəqiqliyidir. Elektrik üsulu tətbiq etməklə kristallaşma temperaturunu düzgün təyin etmək olur. Bu üsulda termistordan istifadə edilir. Bu zaman temperatur depressiyasını (Δt) $0,001^{\circ}\text{C}$ dəqiqliklə təyin etmək mümkündür. Hazırda ağır neft fraksiyalarının molekül kütləsini dəqiq təyin etmək üçün yeni üsuldan (Δt -nin termistorla təyin olunduğu) istifadə olunur. Bu üsulda həlledici kimi benzol əvəzinə naftalin götürülür. Həlledici kimi naftalindən istifadə olunmasının üstünlüyü ondadır ki, bu halda assosiasiya hadisəsinin (asfalt-qatranlı birləşmələrlə bərk karbohidrogenlərin molekullararası birləşməsi) qarşısı alınır. Bu isə naftalinin kristallaşma temperaturunun ($80,1^{\circ}\text{C}$) benzola görə yüksək olması ilə əlaqədardır.

3.7.1. Termistordan istifadə etməklə molekül kütləsinin təyini. *İşin yerinə yetirilməsi üçün tələb olunan cihaz və reaktivlər: Müqaviməti 80 kOm, termiki müqavimət əmsalı 3,0%-dən az olmayan KMT-14 tipli termistorlar (şüşə); MBJI-47 tipli sabit cərəyan körpüsü; M-195/3 tipli daxili şkalası olan güzgülü qalvanometr; Quru qalvanik element (ЭС-51-30 və ya b.) – 1,5V; Elektromaqnit qarışdırıcısı; Termostatlar; Diametri 38 mm və hündürlüyü 140-150mm olan sınaq şüşəsi – musta; Kristallaşma üçün diametri 25-27 mm, hündürlüyü 250 ml şlifli tıxacı olan sınaq şüşəsi; Dekalin (kimyəvi təmiz və ya təmiz) və ya molekül kütləsi məlum olan başqa fərdi karbohidrogen; Sublimə olunmuş naftalin (analiz üçün təmiz).*

İşə başlamazdan əvvəl qurğu 16-cı şəkildə göstərilən kimi yığılmalıdır. Buna görə əvvəlcə termistorun naqilinə (2) uzunluğu 1m olan izolə olunmuş mis məfillər (1) qalayla lehimlənilir. Sonra termistor kristallaşma sınaq şüşəsinin (4) içərisində olan şüşə tıxacı (5) keçirilir və birləşən hissələr polimer qatranı ilə kip örtülür. Təyinat zamanı alınan nəticələrə termistorun sınaq şüşəsindəki vəziyyətinin mühüm təsiri vardır. Ona görə də termistor sınaq şüşəsinin mərkəzinə elə yerləşdirilməlidir

ki, onun başlığı ərimiş naftalinin həcmində tam ortada olsun. Sonra termistorun dərəcələri cihazla yoxlanılır. Buna əsasən hər bir termistor üçün kalibrlemə əmsalı «K» tapılır. Kalibrlemə əmsalı həlledicinin müəyyən həcmindəki bir mol maddəyə görə müqavimətin Om ilə dəyişməsinə göstərir.

İşin gedişi: Təmiz quru kristallaşma sınaq şüşəsinə $10 \pm 0,005$ dəqiqliklə naftalin nümunəsi tökülür və içərisinə qarışdırıcı yerləşdirilir, şüşə və ya mantar tıxac ilə bağlanılır. Naftalinin əriməsi üçün sınaq şüşəsi termostatda $95-96^{\circ}\text{C}$ temperaturda saxlanılır. Naftalin əridikdən sonra tıxac çıxarılır və sınaq şüşəsi termistoru olan şüşə tıxacla bağlanılır və yenidən beş dəqiqə müddətində termostatda saxlanılır. Sonra içərisində ərimiş naftalin olan kristallaşma sınaq şüşəsi mufta (3) sınaq şüşəsinə keçirilir. Mufta içərisində 78°C temperaturda su olan ultratermostata bərkidilmişdir, elektromaqnit qarışdırıcısı işə salınır və termistorun müqaviməti ölçülür. Termistorun müqavimətinin dəyişməsi müqavimət körpüsü və güzgülü qalvanometrin



Şəkil 16. 1-Mis naqillər. 2-Termistor. 3-Sınaq şüşəsi-mufta. 4-Kristallaşma sınaq şüşəsi. 5-Şüşə tıxac

köməyi ilə qeyd olunur. Termistor mis naqillər vasitəsilə müqavimət körpüsü ilə birləşdirilir. Qalvanometr cərəyan şəbəkəsinə birləşdirilir və qapalı dövredə işıq şüası sıfır vəziyyətinə gətirilir. Naftalin soyumağa başladıqdan 5 dəqiqə sonra termistorun müqavimətinin dəyişməsi müşahidə olunur və müqaviməti elə seçmək lazımdır ki, bütün müddətdə işıq şüası sıfır vəziyyətində olsun. Naftalinin kristallaşmasının əvvəlində

onun soyuması ilə əlaqədar olaraq işıq şüasının sıfır vəziyyə-
tindən kəskin meyl etməsi müşahidə olunur. Naftalin kristal-
laşmağa başladıqdan sonra ayrılan gizli ərimə istiliyinin he-
sabına termistorun müqaviməti bir müddət sabit qalır. Termi-
storun müqavimətinin sabit qaldığı müddətdə işıq şüası müqa-
vimət körpüsü vasitəsilə sıfır vəziyyətinə gətirilir və təmiz
naftalinin kristallaşma temperaturunda termistorun müqaviməti
0,1 Om dəqiqliklə ölçülür. Sonra içərisində naftalin olan sınaq
şüşəsi yenidən 95-96°C temperaturda 7 dəqiqə müddətində
termostatda saxlanılır və analiz eyni qayda ilə təmiz naftalinlə
də aparılır. İki paralel təcrübənin nəticələrinə görə termistorun
müqaviməti 1,0 Om-dan artıq dəyişməməlidir. Nəticə olaraq
iki təyinatın orta qiyməti qəbul olunur.

Sonra sınaq şüşəsi termistorla birlikdə termostatdan çıxarı-
lır və sınaq şüşəsinə damcı qığı vasitəsilə 0,1 q dekalın verilir,
sınaq şüşəsi bağlanılır, 7 dəqiqə müddətində 95-96°C tempera-
turda termostatda saxlanılır. Sonra sınaq şüşəsi suyun tempe-
raturu 78°C olan ultratermostata keçirilir. Dekalinin naftalində-
ki məhlulunun kristallaşma temperaturuna qədər soyudulması
zamanı termistorun müqavimətinin ölçülməsi təmiz naftalinlə
aparılan təyinatda olduğu kimi təkrar olunur.

Təcrübə həmin məhlulun üzərinə dekalinin yeni hissəsini
əlavə etməklə təkrar aparılır. Dekalinin kütləsi dekalinin
damcılayıcı ilə birlikdə 0,0002 q dəqiqliklə çəkilmiş kütləsin-
dən damcılayıcının kütləsini çıxmaqla təyin olunur. Kalibrle-
mə əmsalı «K» aşağıdakı düstura görə hesablanır:

$$K = \frac{(K_2 - K_1)M}{g}$$

burada, K_1 – təmiz naftalinin kristallaşması zamanı termistorun
gərginliyi, Om; K_2 – dekalinin naftalindəki məhlulunda kristal-
laşması zamanı termistorun gərginliyi, Om; M – dekalinin mo-
lekul kütləsi (138,2); g – dekalinin kütləsi, q.

İki-üç təyinatın orta cəbri qiyməti nəticə kimi qəbul olu-

nur. Xəta 1 Om-dan çox olmamalıdır.

Kalibrləmə əmsalı (K) təyin edildikdən sonra içərisində naftalin olan sınaq şüşəsinə tədqiq olunan neft (neft məhsulu) nümunəsi tökülür. Nümunənin götürülməsində molekulyar kütləsi nəzərə alınmalıdır. Belə ki, molekulyar kütləsi 600-ə qədər olan neft məhsulundan 0,1 q., molekulyar kütləsi 600-1000-ə qədər olan neft məhsulundan 0,12-0,13q götürülür və nümunə hər iki halda 0,0002q dəqiqliklə çəkilir. Neft və ya neft məhsullarının naftalində kristallaşması zamanı termistorun müqaviməti, təmiz naftalindəki təyinatə uyğun aparılır. Paralel təcrübənin aparılması üçün naftalin məhluluna analiz olunan neft məhsulunun yeni kütləsi əlavə olunur və termistorun müqaviməti ölçülür.

Tədqiq olunan neftin (neft məhsulunun) molekulyar kütləsi M aşağıdakı düstura əsasən hesablanır:

$$K = \frac{(K_2 - K_1)M}{G},$$

burada, K – termistor üçün təyin olunan əmsal; K_2 – neftin (neft məhsulunun) naftalindəki məhlulunun kristallaşma temperaturunda termistorun müqaviməti, Om ; K_1 – təmiz naftalinin kristallaşması temperaturunda termistorun müqaviməti, Om ; a – nümunənin (neft və neft məhsulu) kütləsi, q.

İki paralel təyinat nəticəsində tapılan molekulyar kütlələri arasındakı fərq 3,0%-dən çox olmamalıdır.

ÇALIŞMALAR

1. Molekulyar kütləsi haqqında nə bilirsiniz? Nə zaman orta molekulyar kütləsi hesablanır və ondan hansı məqsədlər üçün istifadə olunur?
2. Neftlərin molekulyar kütləsi hansı intervallarda dəyişir? Molekulyar kütləsinin temperaturdan asılılığı necədir?
3. Müxtəlif sinif karbohidrogenlər üçün Voynov düsturu necədir?
4. Termistor nədir və onun vasitəsilə neft və ya neft məhsullarının molekulyar kütləsinin təyini hansı üstünlüklərə malikdir?

3.8. Donma temperaturu

Neft və əksər neft məhsullarının maye olmasına baxmayaraq onlar soyuq şəraitdə istismar olunduqda donurlar. Standart şəraitdə neft və neft məhsullarının axıcılıq qabiliyyətini itirdiyi temperatura donma temperaturu deyilir.

Müxtəlif neftlərin donma temperaturları müxtəlifdir. Donma temperaturuna təsir edən əsas amil kimyəvi tərkibdir. Belə ki, neftin tərkibindəki karbohidrogenlər içərisində ən yüksək ərimə temperaturu bərk parafinlərə məxsusdur. Ona görə də aşağı temperaturda onlar tez donur, kristallik qəfəs əmələ gətirirlər, neftin çox özlü komponentləri həmin qəfəslərə yerləşir və beləliklə axıcılıq qabiliyyəti itmiş olur. Az parafinli exabin neftinin donma temperaturu -62°C , parafinli tasbulat neftinin donma temperaturu $+35^{\circ}\text{C}$ -dir. Parafinli Qroznı neftinin donma temperaturu $+11^{\circ}\text{C}$ olduğu halda, parafinsiz Qroznı neftinin donma temperaturu -20°C -dən aşağıdır, oxin (Saxalin) nefti ən şaxtalı vaxtda belə öz axıcılıq qabiliyyətini itirmir.

Neft məhsulları aşağı temperaturalarda istismar olunduqda onların öz axıcılıq qabiliyyətlərini itirmələri xüsusilə sürtkü yağları və yanacaqlar üçün çox təhlükəlidir. Bu halda yanacaq borularında tıxacın əmələ gəlməsi, süzgülərin tutulması və nəticədə mühərrikin dayanması hadisəsi baş verə bilər.

Neft və neft məhsullarında gözlə görünə bilən kristalların əmələ gəldiyi temperatura kristallaşma temperaturu deyilir.

Karbohidrogenlərin qaynama temperaturu və molekül kütləsi artdıqca kristallaşma temperaturu da artır.

Ən yüksək kristallaşma temperaturu simmetrik molekül quruluşlu karbohidrogenlərə məxsusdur. Çox şaxəli alkanlar, bir neçə alkil qrupu saxlayan monohəlqəli tsikloalkanlar, aromatik karbohidrogenlər və naftalinin homoloqları kristallaşmır, amorf hala keçir.

Parafinlərin kristallaşması neft məhsullarının bulanması ilə başlayır və bu zaman əmələ gələn parafin (serezin) kristalları hələ davamsız olurlar. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu şərait-

də əmələ gələn kristallar süzgecin tutulması və neft borularında tıxacların əmələ gəlməsinə səbəb olur, ona görə də istismar məqsədləri üçün təkcə donma temperaturu deyil, başlanğıc kristallaşma, bulanma temperaturunu da təyin etmək lazımdır.

Neft məhsullarının bulandığı temperatur bulanma temperaturu adlanır. Müxtəlif neft məhsullarının istismarı, saxlanması şəraiti və nəql olunması donma temperaturundan əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır.

Donma, kristallaşma temperaturları yanacaqlar (reaktiv, karbürator və dizel) üçün normalaşdırılmış və standarta daxil edilmişdir. Sürətlə hərəkət edən dizellər üçün donma temperaturu (qış) – (35-45°C), bulanma temperaturu isə – (25-35°C) olmalıdır. Reaktiv yanacaqların başlanğıc kristallaşma temperaturu -55°C; donma temperaturu isə -60°C-dən yüksək olmalıdır.

3.8.1. Donma temperaturunun təyini (standart üsul). Üsul tədqiq olunan neft (neft məhsulu) nümunəsinin təxmini əridilməsi və öz axıcılıq qabiliyyətini itirənə qədər soyulmasına əsaslanır. Bu məqsədlə neft (neft məhsulu) 50°C-yə qədər qızdırılır, bu temperatur bərk parafinlərin orta ərimə temperaturuna uyğun gəlir.

İşin yerinə yetirilməsi üçün tələb olunan reaktiv və cihazlar: Uzunluğu 160 mm, diametri 20 mm olan sınaq şüşəsi, uzunluğu 130 mm, daxili diametri 40 mm olan sınaq şüşəsi, termometrlər, su hamamı, ştativ, sulfat turşusu və ya oleum, etil spirti, bərk halda karbon 4-oksidi.

Susuz neft (neft məhsulu) hündürlüyü 160 mm, daxili diametri 20 mm olan quru, təmiz sınaq şüşəsinə kənarlarına toxunmamaqla tökülür. Sonra mantar tıxacına keçirilmiş termometr sınaq şüşəsinə yerləşdirilir. Termometr sınaq şüşəsinin dibindən 8-10 mm hündürlükdə və sınaq şüşəsinin orta hissəsində olmalıdır.

Sonra sınaq şüşəsi termometrlə birlikdə temperaturu 50°C±1° olan su hamamına yerləşdirilir və göstərilən temperatur alana qədər orada saxlanılır.

Sınaq şüşəsi hamamdan çıxarılır, qurudulur və mantar tı-

xac vasitəsilə hündürlüyü 130 ± 10 mm, daxili diametri 40 ± 2 mm olan mufta sınaq şüşəsinə keçirilir. Beləliklə yığılmış qurğu ştativə şaquli vəziyyətdə birləşdirilir. Tədqiq olunan neft (neft məhsulu) $35^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ -yə qədər soyuduqda qurğu soyuducu qarışıq içərisinə endirilir. Soyuducu qarışıq etil spirti və bərk karbon 4-oksiddən hazırlanır. Soyuducu qarışığın temperaturu neft və ya neft məhsulunun donma (təxmini güman edilən) temperaturundan 5°C aşağı olmalıdır.

Tədqiq olunan neft (neft məhsulu) nümunəsinin donma temperaturu, nümunənin güman edilən temperaturuna yaxın olduqda qurğu 45° -lik bucaq altında əyilir və bir dəqiqə müddətində saxlanılır. Sonra qurğu soyuducu qarışıqdan çıxarılır, dərhal qurudulur və nümunənin sınaq şüşəsindəki (kristallaşma) vəziyyəti müşahidə olunur. Əgər nümunənin sınaq şüşəsindəki vəziyyəti dəyişərsə onda sınaq şüşəsi muftadan ayrılır, yenidən su hamamında qızdırılır (50°C) və təkrar təyinat aparılır.

Təyinat neft nümunəsinin sınaq şüşəsindəki səviyyəsi sabit qalana qədər davam etdirilir.

Neft nümunəsinin donma temperaturunu təyin etmək üçün iki paralel yoxlama aparılır. İkinci təyinat birinci dəfə təyin olunan donma temperaturundan 2°C yuxarı temperaturda aparılır. İki paralel yoxlamanın nəticələrinin qiyməti donma temperaturu kimi qəbul edilir. Alınan nəticələrin fərqi 2°C -dən çox olmamalıdır.

ÇALIŞMALAR

1. Neft və neft məhsullarının donması nə ilə izah olunur?
2. Donma, bulanma, kristallaşma temperaturları dedikdə nə başa düşülür?
3. Donma, kristallaşma temperaturuna təsir edən amillər hansılardır?
4. Hansı məhsullar üçün donma temperaturu daha çox əhəmiyyət kəsb edir?
5. Donma temperaturunu hansı üsullarla təyin etmək olar?

3.9. Alışma, alovlanma, öz-özünə alışma temperaturaları və təyin üsulları

Adi və ya müəyyən temperaturda neft və ya neft məhsulları buxarlarının hava ilə qarışığına kənardan od (qığılcım) yaxınlaşdırdıqda ani partlayış və ya qısa müddətli alışma baş verirsə həmin temperatura alışma temperaturu deyilir.

Neft və ya neft məhsullarının buxarları ilə havanın bütün nisbətlərdə əmələ gətirdiyi qarışıq alışmanı törətmir. Ona görə də alışmanı törədə bilən hava və yanacaq buxarları nisbətlərinin həddləri təyin edilir. Alışmanın həddləri alışmanın aşağı və yuxarı sərhədləri deməkdir. Bunu aşağıdakı sxemdə göstərmək olar:

Hava << neft məhsullarının buxarları

Hava + neft məhsullarının buxarları

Hava >> neft məhsullarının buxarları

yuxarı sərhəd

aşağı sərhəd

Sxemdən görüldüyü kimi hava-buxar sistemində neft məhsulunun buxarlarının qatılığı get-gedə artaraq elə bir həddə çatır ki, həmin anda sistemə alov yaxınlaşdırdıqda ani olaraq partlayış baş verir. Buna alışmanın aşağı sərhəddi deyilir. Aşağı sərhəddən sonrakı hava-buxar sistemində yanacaq buxarlarının qatılığı artdıqca yenə alışma baş verir. Lakin sistemdə neft və ya neft məhsulları buxarlarının qatılığı elə bir həddə çatacaq ki, həmin anda sistemə alov yaxınlaşdırdıqda partlayış müşahidə olunmayacaq. Bu isə alışmanın yuxarı sərhədinə uyğun gəlir. Aşağı sərhəd ilə yuxarı sərhəd intervalında hava ilə neft və ya neft məhsulları buxarlarının bütün nisbətlərində sistemə alov yaxınlaşdırdıqda partlayış baş verir.

Aşağı sərhədə qədər və yuxarı sərhəddən sonra alışma baş vermir. Aşağı sərhədə qədər partlayışın baş verməməsinin səbəbi alışma nöqtəsində ayrılan istiliyin havanın artığı tərəfindən udulması ilə əlaqədardır. Bu halda hava çoxluq təşkil edir (kasıb qarışıq). Yuxarı sərhəddən sonra isə neft məhsullarının buxarları çox, hava az olduğundan yanmanı təmin etmək üçün

oksigen çatışmır.

Alışmanın sərhədləri fərdi karbohidrogenlər üçün Torn-Ton düsturu ilə müəyyən olunur.

$$A = N : 2n; B = \frac{N}{N + [N + 2(n - 1)]}$$

Hava nəzərə alındıqda:

$$A = \frac{2N}{2N + 5n} 100; B = \frac{N}{N + 5[N + 2(n - 1)]}$$

Burada A – alışmanın aşağı və B – alışmanın yuxarı sərhəddi; N – yanar qazın mollarının sayı; n – yanmaya sərf olunan oksigenin mollarının sayı.

Benzinlərin otaq temperaturunda buxar təzyiqləri həddindən çox olduğu üçün onlar adətən alışmanın yuxarı hüdudu ilə xarakterizə olunurlar.

Kerosinlər, dizel yanacaqları, sürtkü yağları, mazut və digər ağır neft məhsulları alışmanın aşağı sərhəddi ilə xarakterizə olunur.

Birinci halda təyinat soyutmaqla, ikinci halda isə qızdırılmaqla aparılır. Müxtəlif qazlar, fərdi karbohidrogenlər üçün bu hüdudlar müxtəlifdir. Bunu 3.8-ci cədvəldən aydın görmək olar.

Cədvəl 3.8

Atmosfer təzyiqində bəzi qazların hava ilə alışmasının hüdudları

Sərhədlər	Qazın miqdarı, həcmi %							
	H ₂	metan	etan	propan	butanlar	etilen	propilen	asetilen
aşağı	4,0	5,0	3,2	2,4	18	2,7	2,4	2,5
yuxarı	74,2	13,9	12,5	9,5	8,4	28,6	10,3	80

Alışmanın sərhədləri arasındakı fərq nə qədər çox olarsa, bir o qədər yangın təhlükəsi artır.

Alışma temperaturu molekül kütləsi (neft məhsulları üçün orta molekül kütləsi) və qaynama temperaturu (neft məhsulları üçün qaynama temperaturu intervalı) artdıqca ~~artır~~ *azalır*.

Fərdi karbohidrogenlər üçün alışma temperaturunun qaynama temperaturundan asılılığı Ormandi və Krevin düsturu ilə təyin olunur.

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

Burada K – mütenasiblik əmsalı olub 0,736-ya bərabərdir.

Neft məhsullarının sabit qaynama temperaturu olmadığı üçün bu düsturu onlara tətbiq etmək düzgün deyildir.

Alışma temperaturuna təzyiqin də təsiri vardır. Alışma temperaturu 760 mm civə sütunu təzyiqində təyin olunur.

Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, təzyiqin 1 mm civə st. aşağı düşməsi alışma temperaturunu 0,033-0,036°C aşağı salır.

Alışma temperaturunu hər hansı bir təzyiqdən 760 mm civə sütunu təzyiqinə keçirmək üçün aşağıdakı tənlikdən istifadə olunur:

$$t_{760} = t_p + 0,00012(760-P)(273+t_p),$$

burada t_{760} – 760 mm civə sütunu təzyiqindəki alışma temperaturunu, P – alışma temperaturunun təyin edildiyi təzyiqi, t_p – P təzyiqdə alışma temperaturunu göstərir.

Alışma temperaturu additivlik qanununa tabe deyil. Müşahidə olunan qarışıqın alışma temperaturu həmişə qarışığı təşkil edən komponentlərin orta cəbri üsulla hesablanmış alışma temperaturundan aşağı olur.

Neft məhsulları (yanar mayelərin) buxarlarının hava ilə qarışığına od yaxınlaşdırdıqda alov məhsulun səthi boyu yayılaraq proses 5 saniyədən az olmayaraq davam edərsə bu temperatur alovlanma temperaturu adlanır. Alovlanma temperaturu alışma temperaturundan on dəfələrlə yüksək olur.

Neft məhsulları buxarlarının hava ilə qarışığına alov yaxınlaşdırmadan alışarsa bu temperatura öz-özünə alışma temperaturu deyilir.

Yüksək molekul kütləli neft məhsullarının öz-özünə alışma temperaturu yüngül məhsulların öz-özünə alışma temperaturundan aşağı olur. Məsələn, benzinin öz-özünə alışma temperaturu 500°C olduğu halda, yağların öz-özünə alışma temperaturu 300°C -dir. Bu yüksək molekul kütləli məhsulların aşağı molekul kütləli məhsullara nisbətən asan oksidləşməsi ilə izah olunur. Belə ki, ağır məhsullar yüksək temperaturda parçalanıb doymamış karbohidrogenlər əmələ gətirirlər və onlar da asanlıqla oksidləşirlər.

Alışma temperaturunu təyin etməklə neft məhsullarının təmizlik dərəcəsi və yanğına qarşı təhlükəsizliyi haqqında müəyyən fikir söyləmək olur. Nisbətən ağır fraksiyalara yüngül fraksiyaların qarışması nəticəsində ağır fraksiyanın alışma temperaturu aşağı düşür. Məs: Sürtkü yağlarının tərkibinə 1% benzinin qarışması nəticəsində sürtkü yağının alışma temperaturu 200°C -dən 170°C -yə enir, benzinin miqdarı 6% olduqda isə alışma temperaturu iki dəfə azalır.

3.9.1. Alışma və alovlanma temperaturunun təyini. Neft və neft məhsullarının alışma temperaturlarını təyin etmək üçün bir sıra cihazlar məlumdur. Bu cihazlar bir-birindən quruluşları və təyin olunma şəraiti ilə fərqlənirlər.

Alışma temperaturunu təyin etmək üçün əsasən iki növ cihazdan istifadə olunur: qapalı və açıq tipli cihazlar. Eyni bir məhsulun alışma temperaturunu qapalı və açıq cihazda təyin etdikdə, qapalı cihazda alışma temperaturu açıq cihazdakı alışma temperaturundan aşağı olur. Bunun səbəbi qapalı qabda alışmanın baş verməsi üçün partlayış törədən qarışığın (yanacaq buxarları ilə hava buxarları qarışığı) tez əmələ gəlməsi və alov yaxınlaşdırdıqda ani partlayışın baş verməsi ilə izah olunur. Açıq cihazda isə əmələ gələn yanacaq buxarları havada sərbəst diffuziya edərək ətrafa yayılır və partlayışın baş verməsi üçün qarışıq gec əmələ gəlir, ona görə də açıq cihazda alışma temperaturu yüksək olur.

Bu fərq məhsulun özlülüyündən də asılıdır. Belə ki, ağır neft məhsullarının alışma temperaturunu açıq cihazda təyin etdikdə alışma temperaturu qapalı cihaza nisbətən 50°C fərqlə-

nir. Az özlü yağlar üçün bu fərq 3-8°C-yə qədər olur.

Qapalı cihazlardan ən geniş yayılanı Abel-Pensk, Marten-Pensk, açıq tipli cihazlardan isə Brenken, Markusson və Kleve-land cihazlarıdır.

Qapalı tipli cihazlarda alışma temperaturunun təyini

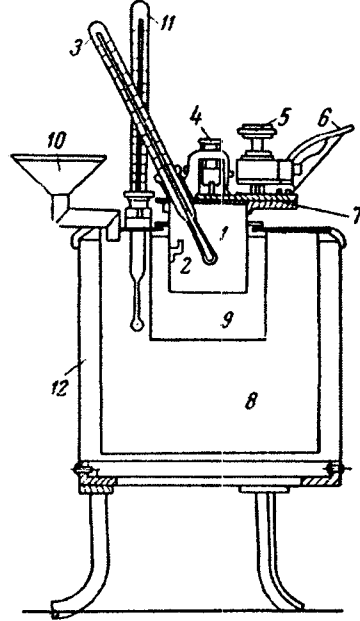
3.9.2. Abel-Pensk cihazında alışma temperaturunun təyini. Bu cihazda alışma temperaturu 50°C-yə qədər olan məhsulların (neft, kerosin və b.) temperaturu təyin edilir. Cihazın quruluşu 17-ci şəkildə göstərilir. Abel-Pensk cihazında məhsul su hamamı ilə qızdırılır. Cihaz silindr şəkilli latun qabdan (1) ibarət olub, məhsulun səviyyəsini müəyyən etmək üçün içərisində ştift (2) vardır. Qabın qapağı termometr üçün boru (3), yandırıcı qurğu (4), (6)-nı işə salmaq üçün yaylı mexanizm (5) və çəpərlə (7) təchiz olunmuşdur. Bütün cihaz (qapağı ilə) hamama (8) yerləşdirilir. Qab (silindr) hamamdakı oyuğa qoyulur. Hamamdakı oyuc elə hazırlanmışdır ki, onunla qabın divarları arasında boşluq saxlanılsın. Məqsəd isə istiliyin bərabər paylanmasını təmin etməkdən ibarətdir. Hamam qıf (10) (suyun verilməsi üçün) və termometrlə (11) təchiz olunmuş və köynəyə (12) geydirilmişdir. (3) termometri ilə məhsulun, (11) termometri ilə isə suyun temperaturu ölçülür.

İşə hazırlıq. İşə başlamazdan əvvəl qab və onun qapağı benzinlə yuyulur, qurudulur və 20°C-yə qədər soyudulur, yoxlanılan məhsul ehtiyatla pipet və ya şüşə çubuqla qaba (silindrə) ştiftə qədər tökülür. Məhsulu silindrin divarı ilə axıtmaq olmaz, çünki az miqdar da olsa məhsuldan nazik təbəqə şəklində qabın divarında qala bilər, buxarlanma tam getmədiyi üçün təyinat zamanı səhv nəticə alın bilər. Sonra qabın qapağı kip bağlanılır, termometr taxılır və yanma mexanizmi yoxlanılır. Əvvəlcə hamam köynəkdən çıxarılır, üçayaq üzərində gözlənilən temperaturdan iki dəfə yüksək temperatura qədər qızdırılır. Sonra qızdırılmış hamam köynəyə salınır və içərisinə qapaqla örtülmüş qab yerləşdirilir, fitil yandırılır. Cihazı hava axını olmayan və nisbətən qaranlıq yerdə yerləşdirmək əlverişlidir. Çünki, bu halda hava axınının təsirindən alovun sönməsinin qarşısı alınır və

qaranlıqda alışmanı yaxşı müşahidə etmək olur.

Qızdırılmış məhsulun alışma temperaturuna təxminən 5°C qalmış, hər 0,5°C-dən bir yoxlama aparılır. Buna görə əl dəstəyi olan xüsusi mexanizmi çevirməklə qabın qapağı üzərindəki dəlik açılır və eyni zamanda yanma qurğusu (fitili olan) dəliyə doğru əyilir. Tədqiq olunan məhsulun buxarları lazımı qatılığa çatdıqda alışma baş verir və temperatur qeyd edilir. İlk

alışma temperaturu qeyd olunduqdan sonra yenidən əvvəlki qayda ilə alışma yoxlanılır. Əgər məhsul yenidən alışarsa, onda yoxlama bitmiş hesab olunur. Yoxlama iki dəfədən az aparılmamalıdır. İki yoxlama zamanı qeydə alınan alışma temperaturları arasındakı fərq $\pm 0,5$ -dən çox olmamalıdır. Əks halda neft məhsulundan yeni nümunə götürülür və eyni qayda ilə alışma temperaturu təyin olunur. Son nəticə kimi əvvəldə və sonrakı təyinat zamanı alınan uyğun alışma temperaturunun orta qiyməti qəbul olunur.



Şəkil 17. Abel-Pensk cihazı

3.9.3. Martens-Pensk cihazında alışma temperaturunun təyini. Bu cihazda alışma temperaturu 50°C-dən yüksək olan məhsulların alışma temperaturu təyin edilir.

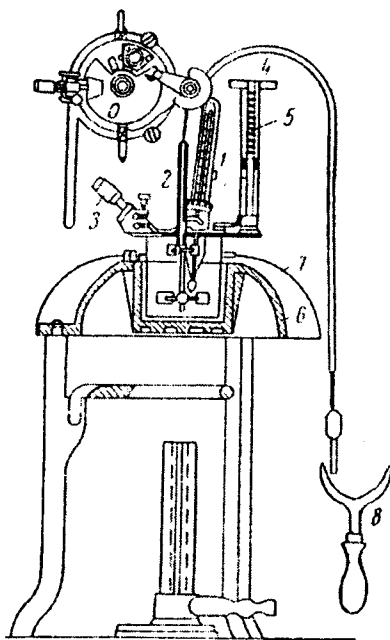
Cihazın quruluşu 18-ci şəkildə göstərilmişdir. Cihaz içərisində yoxlanılan məhsulun səviyyəsini təyin edən həlqəsi olan mis və ya dəmirdən hazırlanmış qapaqlı qabdan ibarətdir. Qabın qapağı termometr (1), qarışdırıcı (2), lampa (3), əl dəstəyi (4) və xüsusi yanma mexanizmi (5) ilə təchiz olunmuşdur. Çuqun hava hamamı (6), metal köynəklə əhatə olunmuşdur. Cihaz elektrik vasitəsilə qızdırılır.

İşin gedişi. Təmiz yuyulmuş və qurudulmuş qaba ölçü xəttinə qədər susuzlaşdırılmış neft və ya neft məhsulu tökülür və quru qapaqla bağlanılır, termometr taxılır. Sonra qızdırıcı elektrik şəbəkəsinə qoşulur, temperatur tənzimlənir, qarışdırıcı işə salınır. Əgər tədqiq olunan neft məhsulunun alışma temperaturu 150°C -dən yüksəkdirsə, onda sistemin temperaturu əvvəlcə dəqiqədə $10-12^{\circ}\text{C}$, 150°C -dən aşağı olduqda isə dəqiqədə $5-8^{\circ}\text{C}$ sürətlə artırılır. Gözlənilən alışma temperaturuna 30°C qalmış tədqiq olunan məhsulun qızdırılmasını elə tənzimləmək lazımdır ki, temperatur dəqiqədə 2°C -dən çox artmasın.

Təyinat zamanı məhsul qarışdırıcı ilə arası kəsilmədən qarışdırılmalıdır. Təyinat başlanan zaman hər 2°C -dən bir əl dəstəyi (4) çevrilir və onunla birlikdə xüsusi mexanizm (5) də saat əqrəbi istiqamətində dönerək yanan fitil neft məhsulu buxarları və hava qarışığı ilə görüşür, əgər ani partlayış üçün lazım olan şərait yaranarsa, onda ani partlayış, yeni məhsulun səthində mavi alovun əmələ gəlməsi müşahidə olunur, bu isə alışmanın baş verməsini göstərir, həmin andakı temperatur isə alışma temperaturu kimi qeyd olunur. İlk ani partlayış baş verib mavi alov yox olduğdan sonra əməliyyat ikinci dəfə təkrar olunur.

Əgər alışma təkrar olaraq baş verirsə, onda həmin temperatur yoxlanılan məhsulun alışma temperaturu kimi qəbul edilir.

Əks halda məhsuldan yenidən nümunə götürülür və təyinat eyni ilə təkrar aparılır. Təyinat iki dəfə aparılır və araların-



Şəkil 18. Martens-Pensk cihazı

dakı fərq $\pm 2^{\circ}\text{C}$ -dən çox olmamalıdır.

Əgər yoxlama barometrik təzyiqdə aparılırsa və təzyiq 0,1 MPa (760 mm civə sütunu)-dan 0,002 MPa (15 mm civə st.) fərqlənirsə, onda alışıma temperaturuna düzəliş aşağıdakı düstura görə verilir:

$$T=t+0,258(101,3-P).$$

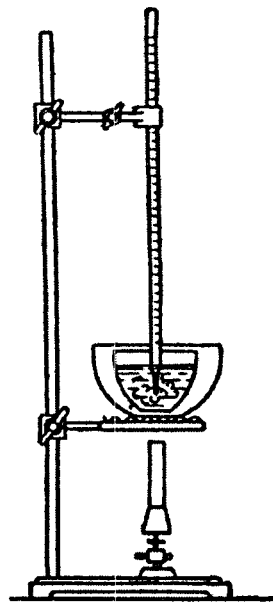
Burada P – alışıma temperaturunun təyini zamanı barometrik təzyiq, KPa; t – P təzyiqdə alışıma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$.

İki ardıcıl yoxlama arasındakı fərq alışıma temperaturu 50°C olan məhsullar üçün 2°C -dən çox olmamalıdır.

3.9.4. Brenken cihazında alışıma temperaturunun təyini (açıq tipli). *Tələb olunan ləvazimat: Dəmir və ya farfor tigel; Hündürlüyü 500 mm olan tutuculu metal ştativ; Diametri 8 sm olan dəmir həlqə; Dəmir və ya farfor qum hamamı; Termometr, uzunluğu 290-305 mm, qalınlığı 6-7 mm ($0-360^{\circ}\text{C}$); Qaz lampası; Distillə suyu; Metal şetka; Benzin; Qoruyucu kran (lövhə).*

İşə hazırlıq. Alışıma temperaturunu təyin etmək üçün susuz neft məhsulu götürülür. Tigel benzin ilə yuyulur. Əgər tigele kömür hissəcikləri yapışarsa, onda bu hissələr metal şetka ilə təmizlənir, tigel distillə suyu ilə yuyulur və qızdırılaraq qurudulur. Təyinat 19-cu şəkildə göstərilən qurğuda aparılır. Qurğu mümkün qədər hava axını olmayan yerdə yerləşdirilməlidir. Tigelin səthi günəş işığından qorunmalıdır. Hava axınının qarşısı hər hansı bir lövhə vasitəsilə alınır.

İşin aparılması üçün tigel $15-25^{\circ}\text{C}$ -yə qədər soyudulur və cihaz içərisinə qabaqcadan közərdilmiş qum tökülmüş hamama qoyulur.



Şəkil 19. Brenken cihazı

Qum hamamının dibi ilə tigelin dibi arasındakı qumun qalınlığı 5-8 sm olmalıdır.

Alışma temperaturu 210°C -yə qədər olan neft məhsulları tigelə elə tökülməlidir ki, məhsulun səviyyəsi tigelin ağzından 12 mm aşağı məsafədə, alışma temperaturu 210°C -dən yüksək olan neft məhsulları üçün isə bu məsafə 18 mm olsun.)

Neft məhsullarının tigeldəki səviyyələri şablon ilə yoxlanılır. Neft məhsulu tigelə töküldükdə onun sıçramasına və mayenin tigeldəki lazımi səviyyəsindən yuxarı hissəsinin islanmasına yol verilməməlidir. Termometr neft məhsulu olan tigeldə şaquli vəziyyətdə elə yerləşdirilir ki, onun civə kürəsi tigelin mərkəzində tigelin dibi ilə neft məhsulunun yuxarı səthi arasında təxminən eyni məsafədə olsun.)

İşin gedişi. Təyinat zamanı qum hamamı qaz lapması və ya elektrik qızdırıcısı ilə qızdırılır. İşin əvvəlində neft məhsulunun temperaturu dəqiqədə 10°C artırılmaqla qızdırılır. Alışma temperaturuna 40°C qalmış isə temperatur dəqiqədə 4°C artırılır. Gözlənilən alışma temperaturuna 10°C qalmış, neft məhsulu tədriclə qızdırılır və neft məhsulunun səthindən 10-14 mm məsafədə tigelin kənarlarına alov yaxınlaşdırılır. Alovun uzunluğu 3-4 mm və tigelin kənarlarında onun bir tərəfdən digər tərəfə aparılma müddəti 2-3 saniyə olmalıdır.

Alışma temperaturu kimi neft məhsulu səthində (və ya onun bir hissəsində) ilk mavi alovun əmələ gəlməsi anında termometrin göstərdiyi temperatur qəbul olunur. Temperaturu 2°C artırıb yenidən alışma temperaturu təyin edilir.

İki paralel təyinat zamanı alışma temperaturu 150°C -yə qədər olan neft məhsulları üçün fərq 4°C , 150°C -dən yüksək olanlar üçün 6°C olmalıdır.

ÇALIŞMALAR

1. Alışma, alovlanma və öz-özünə alışma temperaturlarının təyin edilməsinin nə kimi əhəmiyyəti var?
2. Nə üçün neft məhsullarının buxarları ilə hava qarışığının istənilən nisbətlərində alışma baş vermir?
3. Alışmanın həddləri haqqında nə bilirsiniz? Düsturları ya-

zın, izah edin.

4. Alışma temperaturuna təsir edən amillər hansılardır?
5. Neft məhsullarının orta molekül kütləsi və qaynama temperaturu intervalı artdıqca onların öz-özünə alışma temperaturu necə dəyişir? Cavabınızı əsaslandırın.
6. Alışma temperaturu ilə alışmanın həddləri arasında hansı asılılıq vardır?
7. Alışma, alovlanma temperaturları hansı cihazlarda təyin olunur?

3.10. Koklaşma

Koks tünd boz-qara rəngli, sıxlığı $1400-1500 \text{ kq/m}^3$ olan məsaməli, bərk maddədir. Koksun alınmasında xammal kimi ağır neft qalıqlarından ($350-500^\circ\text{C}$ və 500°C -dən yüksək temperaturda qaynayan) istifadə olunur. Koksun alınması üçün ən əlverişli xammal təbii bitum qalıqlarıdır.

Koklaşma, neft xammalını standart şəraitdə, havasız yerdə yüksək temperaturda qızdırdıqda əmələ gələn koksun miqdarına görə təyin edilir.

Koksun tərkibində karbonun miqdarı 96%-ə çatır. Koksda kükürd və metalların əsas hissəsi cəmləşir. Tatarıstan təbii bitumunun 350°C -dən yüksək temperaturda qaynayan qalıq fraksiyasından alınan koksun tərkibində 5,2% kükürd; 0,2% vanadium və 0,14% nikel olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

Koklaşma prosesinin sənaye miqyasında aşağıdakı növləri məlumdur: 1) dövrü proses – qızdırılmış kublarda; 2) yarımfasiləsiz koklaşma prosesi – qızdırılmış məhsul soyuq kameralarda aparılır; 3) fasiləsiz proses-qaynar layda toz halda koksü $600-650^\circ\text{C}$ temperatura qədər qızdırmaqla aparılır (termokontakt krekinq). Göstərilən bütün metodlardan sənayedə istifadə olunur. Metodlar içərisində termokontakt krekinqdə koksun çıxımı azdır. Tatarıstan (Qorsk yatağı) təbii bitumunun koklaşması 11,6%-dir. Həmin bitumun $350-500^\circ\text{C}$ fraksiyasının koklaşması 0,06%; 500°C -dən yüksək qalıq fraksiyasının koklaşması 18,6%-dir. Göstərilən bitum qalığının termokon-

takt krekinq üsulu ilə kokslaşması 14,3% təşkil edir.

Kokslaşma zamanı neft xammalını təşkil edən karbohidrogenlər yüksək temperaturda kondensləşirlər. Müxtəlif karbohidrogenlər içərisində kokslaşmaya ən çox meyl göstərən aromatik karbohidrogenlərdir. Bu baxımdan neft xammalının tərkibində aromatik karbohidrogenlər və asfalt-qatranlı birləşmələr nə qədər çox olarsa bir o qədər də koksun çıxımı çox olar.

Ağır neft qalıqlarından alınan koksun çıxımını (K) qrup tərkibindən asılı olaraq aşağıdakı tənliklə təyin etmək olar:

$$K = 6,04 + 0,1 (8,68A + 9,22C + 9,8M)K_0$$

burada, A, C, M – qalıqda asfalten, qatran və yağların miqdarı, hissə ilə; K_0 – qalığın kokslaşması, %.

Koksun miqdarı xam neft və neft fraksiyaları üçün təyin edilməlidir. Dizel yanacaqları üçün 10%-li qalıqda koks təyin olunur. İti sürətli dizel yanacaqları üçün 10% qalıqda koksun miqdarı 0,30%-dən çox olmamalıdır. Az və orta sürətlə hərəkət edən dizellər üçün istifadə olunan yanacaqlarda koksun miqdarı 3,0-9% arasında dəyişə bilər. Motor yanacaqlarında kokslaşma onların istismar xassələrindən və qurum əmələ gətirməyə olan meyillərindən asılıdır. Koksun tətbiq sahəsi çox geniş və rəngarəngdir. Neft kokslarından metallurjiyada, hava və raket texnikasında, radio və elektrotexnikada, nüvə energetikasında və başqa sahələrdə geniş istifadə olunur.

Neftdə (neft məhsullarında) koks miqdarı olaraq Kondradson üsulu ilə təyin olunur.

3.10.1. Kondradson üsulu ilə koksun təyini. *Lazım olan reaktiv və avadanlıq:* Çini tigel (№4), qapaqlı polad tigellər, qaz lampası və ya mufel sobası (üçayaq üzərində), eksikator, közdərilmiş natrium-xlorid və ya digər bərk suçəkici maddələr, qum, asbest.

Üsul neft və ya neft məhsulunun yandırılmasında qalan qalığın kütləsinin təyininə əsaslanır.

Analizə hazırlıq: Neft və ya neft məhsulu 5 dəqiqə qarışdırılır. Parafinli və özlü neftlər (neft məhsulları) 50-60°C-yə

qədr qızdırılmalıdır.

Neft və ya neft məhsulunda suyun miqdarı 0,5% -dən çox olduqda, onu közərdilmiş və soyudulmuş natrium xlorid və ya digər su çəkici maddələrdən süzməklə ayırmaq lazımdır. Sonra çini tigel (№4) qaz lampası və ya mufel peçində $800 \pm 50^{\circ}\text{C}$ -də 12 saat közərdilir. 1-2 dəqiqə havada, 1 saat isə eksikatora soyudulur və 0,0002 q dəqiqliklə çəkilir. Közərdilmə, soyudulma və çəkilmə əməliyyatı iki paralel təyinat arasındakı fərq 0,0004 q olana qədər davam etdirilməlidir.

Sabit kütləyə gətirilmiş çini tigelə neft (neft məhsulu) nümunəsi tökülür. Nümunənin miqdarı neftdə (neft məhsulunda) əvvəlcədən güman olunan koksa görə götürülməlidir:

Koklaşma, %	5-ə qədər	5-15 >15
Nümunənin kütləsi, q	$10 \pm 0,1$	$5 \pm 0,005$ $3 \pm 0,005$

Bəzən analiz zamanı nümunənin köpüklənməsi və tigelin ağzından köpüyün axması, yanmadan sonra koksun tigelin ağzına qədər və ondan yuxarı qalxması (köpməsi) müşahidə olunur, bu halda götürülən nümunəni iki dəfə azaltmaq lazımdır.

İçərisində nümunə olan çini tigel daxili polad tigelə, o isə xarici polad tigelə qoyulur, sonuncu tigelin dibinə $18-24 \text{ sm}^3$ hündürlükdə qum tökülməlidir. Hər iki polad tigel öz qapağı ilə örtülür.

Neft (neft məhsulları) qızdırılan zaman əmələ gələn buxarların sərbəst xaric olması üçün xarici tigelin qapağı tigelin ağzında sərbəst olmalıdır.

Analizin aparılması. Bir-biri içərisinə qoyulmuş tigellər üç ayaq üzərindəki mufel qabına qoyulur və ağzı qapaqla örtülür. Analiz sorucu şkafta aparılmalıdır.

Xarici tigelin altına qaz lampası qoyulur və vaxt qeyd olunur. Qaz lampasında alov hündür (hissiz) olmalıdır. Lampanın alovu elə tənzimlənməlidir ki, əmələ gələn buxarların (neft) yanmağa başlamasına qədər müddət 12 ± 2 dəqiqə olsun. Bu müddət göstəriləndən az olduqda yoxlanılan məhsulun köpüklənməsi və ya xarici tigelin qapağı üzərində alovun hündürlü-

yünün həddən artıq olması baş verir.

Neft (neft məhsulu) buxarları yanmağa başladıda qaz lampasının alovu azaldılır, alov qapaq üstündə görünmədikdə yendən qızdırılmanı sürətləndirmək lazımdır.

Tigelin qapağı üstündə neft (neft məhsulları) buxarlarının yanması, başqa sözlə mavi tüstünün əmələ gəlməsi dayanarsa, onda yanma müddəti bitmiş hesab olunur. Yanma müddəti tərkibində 1,0%-ə qədər koks olan neft və neft məhsulları üçün 13-14 dəq., koksun miqdarı 1,0%-dən çox olan neft (neft məhsulları) üçün 17±4 dəqiqədir.

Yanma başa çatdıqdan sonra lampanın alovu artırılır, tigelin dibi və aşağısı qızarana qədər közərdilir. Sonra qaz lampası kənara qoyulur və 15 dəqiqədən sonra çini tigel eksikatorda 30-40 dəqiqə soyudulur və 0,0002 q dəqiqliklə çəkilir.

Koksun miqdarı 0,05%-dən az olan neft məhsullarında koksun miqdarını təyin etmək üçün (məs. dizel yanacaqları) qovulmadan sonra 10%-li qalıq götürülür. Bu aşağıdakı kimi hazırlanır: 100 ml dizel yanacağı götürülür, distillə edilir və ölçülü kolbaya 89 ml distillat yığılır, sonra 1 ml əlavə yığılır (90 ml). Kolbadakı distillat konusvari kolbaya toplanır və qalan qalıq itkisiz konusvari kolbaya köçürülür. Hər bir təyinat zamanı qovulma prosesi iki dəfədən az olmayaraq təkrar olunur və hər dəfə 100 ml neft məhsulu götürülür, yuxarıdakı qaydaya uyğun olaraq qovma kolbasında qalan qalıqdan distillat qovularaq ayrılır. Distillat ilə qalıq eyni kolbaya tökülür və möhkəm qarışdırılır, analizə 10±0,01 q qarışıq götürülür və koksun miqdarı (K) aşağıdakı kimi hesablanır.

$$K = \frac{m}{m_1} 100$$

burada m – koks qalığının kütləsi, q ; m_1 – neft (neft məhsulu) nümunəsinin kütləsi (dizel yanacağının analizində 10%-li qalığın kütləsi), q .

İki paralel təyinatın cəbri cəminin orta qiyməti nəticə kimi

qəbul olunur.

Paralel təyinatlar arasındakı fərq aşağıdakı rəqəmlərə uyğun olmalıdır:

koklaşma, %	uyğunluq, %
0,05-ə qədər	0,015
0,05-2,0	0,2
2,0-5,0	0,5

ÇALIŞMALAR

1. Koklaşma prosesi nədir, hansı şəraitdə aparılır və nəyə görə təyin edilir?
2. Koklaşma prosesində hansı xammallardan istifadə olunur və onun sənaye miqyasında hansı növləri məlumdur?
3. Koksun tərkibi haqqında nəyi bilirsiniz?
4. Koklaşma zamanı hansı proses gedir və prosesə xammalın tərkibinin təsirini elmi surətdə əsaslandırın.
5. Qrup tərkibindən asılı olaraq alınan koks hansı formulla təyin etmək olar?
6. Xam neft və neft fraksiyaları üçün koksun miqdarı necə təyin olunur?
7. Koksun təbii sahələri hansılardır? Açıqlayın.
8. Neft və neft məhsullarında koks miqdarı olaraq hansı üsul ilə təyin olunur?

3.11. Neftlərdə azot və onun təyini

Neftlərdə azotun olması hələ 1817-ci ildən məlum idi. Ke-rozin fraksiyasının yandırılması zamanı ammoniyakın əmələ gəlməsi bunu sübut edirdi. Bütün neftlərdə azot vardır. Lakin onun miqdarı 1%-dən çox deyil. Təbii bitumlarda (Qərbi Qazaxıstan) azotun miqdarı 0,35-3,43%-ə qədər olur.

Neftlərdə qatran və kükürdün miqdarının və sıxlığının artması ilə azotun miqdarı da artır. Azot neftlərdə termiki davamlı azotlu birləşmələr şəklində olur. Bunu termiki krekinq məhsullarında azotun miqdarının onun ilkin neftdəki miqdarına görə 98,7% təşkil etməsi sübut edir.

Azotlu birləşmələr də digər heteroatomlu üzvi birləşmələr kimi neft fraksiyalarında qeyri-bərabər paylanırlar. Benzin fraksiyasında azot demək olar ki, yoxdur. Neftdəki azotun 80%-dən çoxu neftin ağır qalıq fraksiyaları olan mazut və qudronda toplanır (cədvəl 3.9).

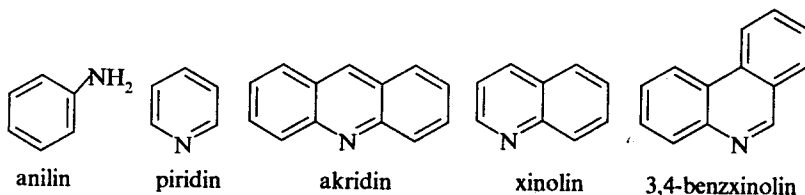
Cədvəl 3.9

Fraksiyalarda azotun miqdarı, %

Fraksiya, °C	Dolin nefti		Bitkov nefti	
	kütlə payı	nisbi miqdarı	kütlə payı	nisbi miqdarı
xam neft	0,126	160	0,182	100
q.b.-100	-	-	-	-
100-150	İzləri	-	izləri	-
150-200	0,003	0,03	0,002	0,1
200-250	0,016	0,6	0,009	0,5
250-300	0,024	2,3	0,030	1,7
300-350	0,056	5,0	0,064	3,7
350-400	0,092	7,4	0,101	5,8
>400	0,411	80,6	0,566	84,1

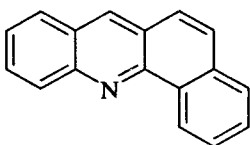
Azotlu birləşmələrin əsas etibarilə neft qalıqları olan asfaltlı-qatranlı birləşmələrdə toplanması onların ayrılması və quruluşunun öyrənilməsində bir sıra çətinliklərə səbəb olur. Bu prosesi çətinləşdirən amillərdən biri də onların əsasi və neytral xassəli olmalarıdır. Hazırda neftlərdən bir sıra əsasi və neytral azotlu birləşmələr ayrılaraq quruluşları öyrənilmişdir.

Əsasi xassəli azotlu birləşmələrə anilin, piridin, xinolin, akridin, benzxinolin və onların törəmələri daxildir:

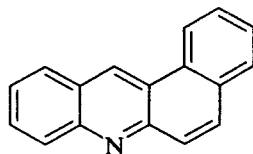


Neftlərdə akridinə nadir hallarda təsadüf edilir. Kaliforniya

niya neftində piridin tetratsiklik törəmələri tapılmışdır, onlara akrinin törəmələri kimi baxmaq olar:



1,2-benzakridin

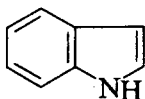


3,4-benzakridin

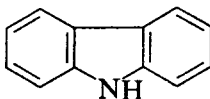
Saxalin neftlərində piridin və xinolinin tsiklopentan həlqəli kondensləşmiş törəmələri də tapılmışdır. Naften həlqələri bir və ya iki metil və bir uzun alkil (4-10 karbon atomu olan) radikalı saxlayan törəmələr şəklindədir.

Qərbi Sibir neftlərində ilk dəfə olaraq molekulunda iki azot atomu saxlayan izoprenan tipli alkil törəmələri olan əsasi xassəli azotlu birləşmələrin olması müəyyənləşdirilmişdir.

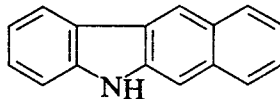
Neytral azotlu birləşmələrə indolun törəmələri və turşu amidləri daxildir.



indol

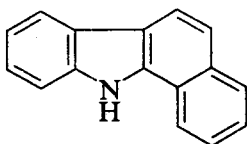


karbazol

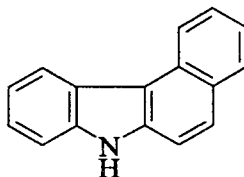


benzkarbazol

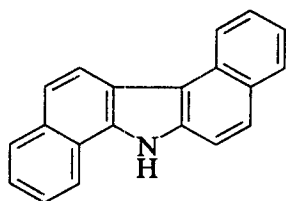
Karbazol ilk dəfə ABŞ neftlərində tapılmışdır. Neftlərdən 1,2- (a); 3,4-benzkarbazollar (b) və 1, 2, 7, 8- (c); 3, 4, 7, 8- di-karbazollar (d) ayrılmışdır.



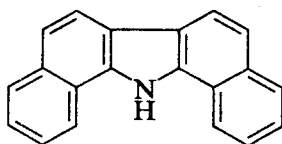
(a)



(b)



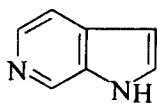
(d)



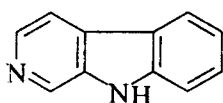
(c)

Xromato-kütlə spektroskopiyası üsulu ilə Suraxanı (Azərbaycan) neftlərində C_1 - C_6 tərkibli alkilkarbazollar, C_1 - C_4 tərkibli alkilbenzkarbazollar və C_1 - C_2 tərkibli alkilfenilkarbazollar tapılmışdır.

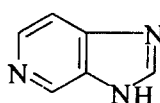
Kaliforniya (ABŞ) və Qərbi Sibir neftlərində tərkibində iki azot atomu olan azotlu birləşmələr də aşkar edilmişdir.



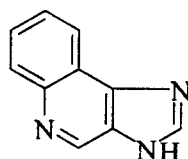
azaindol



azakarbazol



benzimidazol



dibenzimidazol

Azotlu birləşmələr kanserojen xassələr göstərə bilər, neftin emalı zamanı istifadə edilən katalizatorları zəhərləyir, yağ və yanacaqların kimyəvi sabilliyinə təsir edir. Ona görə də azotlu birləşmələri neft və neft məhsullarından çıxarmaq lazım gəlir.

Əsasi azotlu birləşmələrin neft və neft məhsullarından ayrılması üçün bir sıra üsullar təklif olunmuşdur və tətbiq edilir (sulfat və xlorid turşularınının sulu məhlulları ilə ekstraksiya; məsaməli kation dəyişdiricilər; silikagel üzərində sorbsiya və s.).

Hazırda azotlu birləşmələrin ayrılması üçün yeni üsul - hidrogen-xlorid qazından istifadə olunması təklif edilmişdir. Müxtəlif neftlərdən xlorid duzları şəklində çökdürülən azotlu birləşmələrin miqdarı 68-83% təşkil edir. Bu üsulla metan tipli

neftlərdən azotlu birləşmələr çox miqdarda ayrılır. Əsasi azotlu birləşmələri naften-parafin, naften və aromatik tipli neftlərdən ayırmaq üçün əvvəlcə həmin neftləri n-alkanlarla (n-heksan) durulaşdırmaq lazımdır. Müəyyən edilmişdir ki, azotun çökdürülmüş birləşmələri qatranların əsas tərkib hissəsi olub, molekulların kütləsi 800-1000 intervalında dəyişir. Hidrogen-xlorid ilə emal zamanı əsasi azotlu birləşmələrin müəyyən hissəsi neftlərdə həll olmuş şəkildə qalır. Bu birləşmələri kiçik molekullu kütlləli əsaslarla (dietilamin) qarışıq kompleks əmələ gətirmə üsulu ilə ayırmaq olar. Qarışıq kompleks əmələ gətirmə üsulundan istifadə etməklə yüksək molekullu kütlləli əsasi azotlu birləşmələri 72-96%-ə qədər ayırmaq mümkündür.

Əsasi azotlu birləşmələrin neftin yağ fraksiyalarından sirkə turşusu məhlulunda sulfat turşusu ilə də ekstraksiyası təklif olunmuşdur. Aşağı və yüksək molekullu kütlləli əsasi azotlu birləşmələrin qarışığını 80%-li sirkə turşusu ilə ayırmaq mümkündür.

Neytral azotlu birləşmələri effektiv üsullarla emal etmək çox mürəkkəbdir. Bu onların bir tərəfdən zəif turşu-əsasi xassəli olması ilə, digər tərəfdən isə heteroatomlu üzvi birləşmələrin və politsiklik karbohidrogenlərin xassələrinə yaxın olması ilə əlaqədardır. Neytral azotlu birləşmələri bəzi metal halogenidlərlə (məs. dəmir-xlorid, titan 4-xloridlə) kompleks əmələ gətirmələri ilə ayırırlar. Bu halda əsasi azotlu birləşmələri təxmini də olsa neft məhsullarından ayırırlar və $N_{\text{əsasi}}$ ilə işarə edirlər. Dietilamin iştirakında titan xloridlə qarışıq kompleks əmələ gətirmə üsulundan istifadə etdikdə neytral azotlu birləşmələrin ayrılması artır. Yuxarıda göstərilən üsullarla Qərbi Sibir neftlərindən ayrılan azotlu birləşmələrə aid nəticələr 3.10-cu cədvəldə verilmişdir.

Neft və neft məhsullarında azotun ümumi miqdarını ($N_{\text{üm.}}$) Keldal, Dyuma və Ter-Myulen üsulu ilə təyin etmək olar.

Keldal üsulu neft məhsulu nümunəsinin sulfat turşusu ilə parçalanmasına, Dyuma üsulu neft nümunəsinin mis-oksidi iştirakında karbon 4-oksidi mühitində yandırılmasına, Ter-Myulen üsulu isə neftin (neft məhsulunun) hidrogen atmosferində ter-

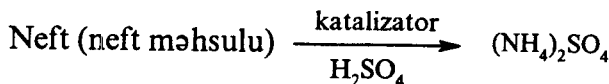
miki parçalanmasına əsaslanır. Bu üsulların müxtəlif modifikasiyaları daha effektiv katalizatorların tətbiqi ilə əlaqədardır.

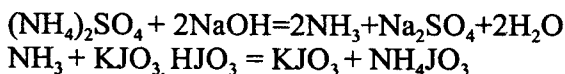
Cədvəl 3.10
Qərbi Sibir neftlərində azotlu birləşmələrin xarakteristikası

Birləşmələr, ayrılma üsulları	çixım, %	molekul kütləsi	N _{ümumi} , %	N _{əsasi} , %
Yüksək molekul kütləli əsasi azotlu birləşmələr, çökdürmə HCl	2,60	858	2,03	1,10
HCl + dietilamin	0,28	800	1,08	0,65
Kiçik molekul kütləli əsasi azotlu birləşmələr, H ₂ SO ₄ +CH ₃ COOH	0,12	467	3,00	1,89
Neqtral azotlu birləşmələr, kompleks əmələ gətirmə TiCl ₄	19,20	600	0,51	-
TiCl ₄ +dietilamin	7,5	-	0,12	-

Katalitik krekinq, riforminq prosesləri üçün və eləcə də qalığ fraksiyaların ikinci emalı zamanı xammal kimi işlədilən neft və neft fraksiyalarında azotun təyini üçün ən geniş tətbiq olunan üsul Keldal üsuludur.

3.11.1. Keldal üsulu ilə azotun miqdarı təyini. Üsul neft və ya neft məhsullarının qatı sulfat turşusu ($\rho=1,84\text{q/sm}^3$) ilə katalizator iştirakında (katalizator kimi kalium-sulfat, mis-sulfat, qlükoza iştirakında seləndən istifadə olunur) parçalanmasına və alınan məhsulların 0,1M kalium-permanqanat məhlulu ilə oksidləşməsinə əsaslanır. Bu zaman azotlu birləşmələr ammonium-sulfata çevrilir və əsasların təsirindən ayrılan ammoniyak su buxarı ilə qovularaq titrlənmiş kalium-biyodat ($\text{KJO}_3\cdot\text{HJO}_3$) məhlulu ilə udulur:





İşin yerinə yetirilməsi üçün tələb olunan cihaz, reaktiv və materiallar: Elektrik qızdırıcısı (500^oC-yə qədər qızdırıla bilən); Həcmi 1000 ml olan pireks şüşədən hazırlanmış Keldal kolbaları; Su nasosu; Tutumu 2000-3000 ml olan buxar əmələ gətirici kolbalar; Libix soyuducusu; Uzunluğu 300 mm, diametri 50-60 mm şüşə (pireks) kondensator; Ammonyakı qovmaq üçün pireks şüşədən hazırlanmış 150 ml-lik kolba; Qatı sulfat turşusu ($\rho = 1,84 \text{ q/sm}^3$); 30%-li və 0,01n NaOH məhlulu; Qlükoza; Mis-2-sulfat; Kalium-sulfat; Metallik selen; 0,1 M kalium-permanqanat məhlulu; Kalium-biyodat; Toşiro indikatoru.

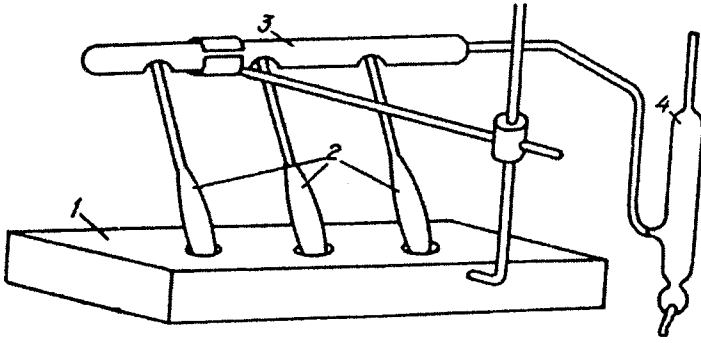
İşin gedişi. Neft və ya neft məhsulu kvars qayıqçıqda 0,0002 q dəqiqliklə analitik tərəzidə çəkilir. Təyinat üçün nümunə onun tərkibində olan güman edilən azotun miqdarından asılı olaraq götürülür:

Azotun kütlə payı,%	0,5-ə qədər	0,5-10	1,0-2,0
Neftin (neft məhsulunun) kütləsi, mq	100-150	50-100	30-50

İçerisində analiz edilən neft (neft məhsulu) olan kvars qayıqçıq Keldal kolbasına yerləşdirilir və üzərinə aşağıdakı reaktivlər əlavə olunur:

H ₂ SO ₄	3 ml
Qlükoza	200 mq
Mis 2-sulfat	40 mq
Kalium-sulfat	200 mq
Metallik selen	40 mq

Sonra içerisindəki qarışıqla birlikdə Keldal kolbaları (2), üzərində kolbalar üçün yuvacıqları olan qapalı elektrik qızdırıcısına (1) qoyulur və nümunə tam parçalanana qədər qızdırılır (şəkil 20).



Şəkil 20. Keldal üsulu ilə azotun təyini zamanı istifadə olunan qurğunun sxemi. 1-Elektrik qızdırıcısı; 2-Keldal kolbaları; 3-Qaz apararı şüşə boru; 4-Su nasosu.

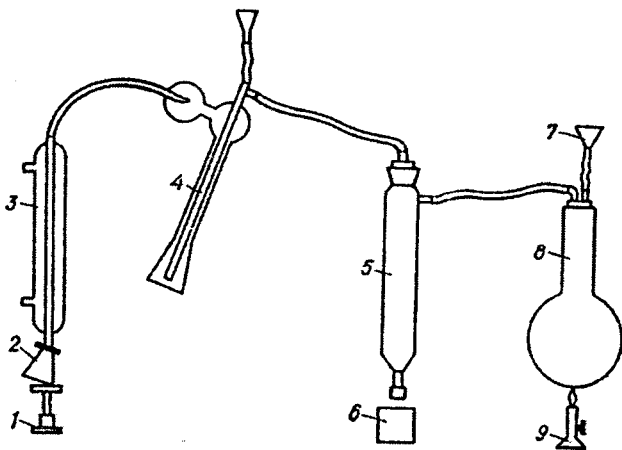
Parçalanmanın tam getməsi kolbalardakı qarışıqın rənginin dəyişməsi ilə müəyyən olunur. Parçalanma $400-420^{\circ}\text{C}$ temperaturda aparılır. Bu zaman ayrılan qaz (hidrogen-selenid) çox zəhərli, keldal kolbasından su nasosuna (4) birləşdirilmiş qaz aparıcı boru (3) vasitəsilə çıxarılır. Parçalanma prosesinin sonunda kolbalar soyudulur və iki dəfə olmaq şərti ilə qarışıq üzərinə $0,1\text{M}$ kalium-permanqanat məhlulundan hər dəfə 2 ml əlavə edilir. Hər dəfə oksidləşdirici əlavə olunduqdan sonra kolbalar soyuq soba üzərinə qoyulur və reaksiya qarışıqı açıq yaşıl rəng alana qədər qızdırılır.

Ammonyakı qovmaq üçün aşağıdakı qurğudan istifadə olunur (şək.21).

Keldal kolbalarındakı qarışıq (4) kolbasına keçirilir və üzərinə $10-15\text{ ml}$ 30% -li natrium-hidroksid məhlulu əlavə olunur. Ayrılan ammonyak $7-10$ dəqiqə müddətində su buxarı ilə içərisində 9 ml biyodat məhlulu olan qəbuledici kolbaya (2) qovulur. Sonra kolbada (2) alınan məhsul bir dəqiqə müddətində karbon 4-oksidi çıxarmaq məqsədilə qızdırılır və məhsul isti halda $0,01\text{n}$ natrium-hidroksid məhlulu ilə qarışıq Taşiro indikatoru iştirakında bənövşəyi rəngdən yaşıl rəngə dəyişənə qədər titrlənir.

Taşiro indikatorunun hazırlanması. Taşiro indikatoru

hazırlamaq üçün 100 mq metilqırmızı, 50 mq metilen abı götürülür və hər birinin üzərinə ayrılıqda 50 ml etil spirti əlavə edilir. Sonra hər iki məhlul qarışdırılır.



Şəkil 21. Keldal üsulu ilə azotun təyini zamanı alınan ammonyakı qovmaq üçün qurğu. 1-şativ; 2-qəbuledici kolba; 3-soyuducu; 4-buxarlanma kolbası; 5-kondensator; 6-stəkan; 7-qıf; 8-buxarəmələgətirici; 9-qaz lampası.

Azotun kütlə payı aşağıdakı formula görə hesablanır:

$$N = (a - b)K \cdot 0,14 \cdot \frac{100}{C}$$

burada, a – neft məhsulsuz məhlulun titrlənməsinə sərf olunan 0,01n natrium-hidroksid məhlulunun miqdarı, ml ; b – neft məhsulu olan təcrübədən alınan məhlulun titrlənməsinə sərf olunan 0,01n natrium-hidroksid məhlulunun miqdarı, ml ; K – 0,01n natrium-hidroksid məhlulunun titrinə verilən düzəliş əmsalı; 0,14 – 1 ml natrium-hidroksid məhluluna uyğun gələn

azotun miqdarı, q ; C-analiz olunan neft (neft məhsulu) nümunəsinin kütləsi, m_q .

Neft və ya neft məhsulundakı azotun miqdarı iki paralel təcrübədən alınan nəticələrin orta qiymətinə bərabərdir. Bu zaman fərq $\pm 5\%$ -dən çox olmamalıdır.

3.11.2. Metalporfirinlər və onların miqdarı təyini. Neftin azotlu birləşmələri içərisində porfirinlər xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Porfirinlər neftlərdə ilk dəfə olaraq Traybs tərəfindən tapılmışdır. Onlar hazırda kifayət qədər öyrənilmişdir. Neftlərdə onlar metalkompleksləri şəklində olub, tərkiblərində dörd pirrol həlqəsi, dörd metin qrupu və alkil radikalları saxlayır.

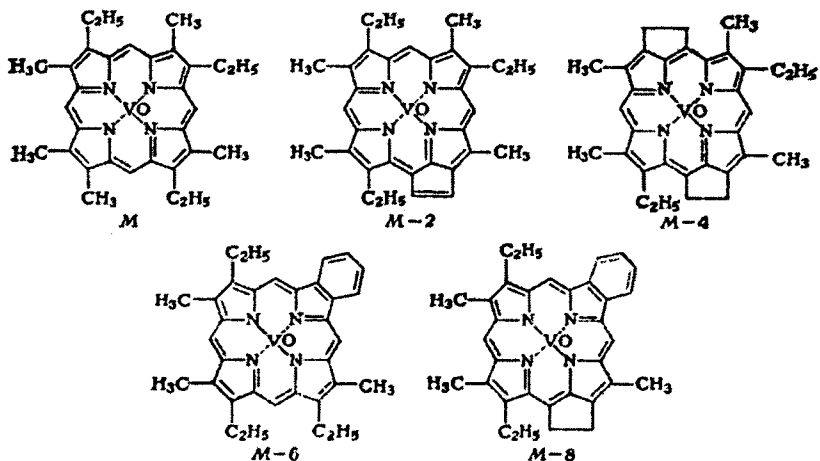
Porfirinlərə neftin tərkibində əsas etibarilə vanadium və nikel kompleksləri şəklində təsadüf olunur. Onların molekullarının quruluşu xlorofil və hemini xatırladır. Lakin xlorofildəki maqnezium və hemindəki dəmir dəyişmə reaksiyaları nəticəsində vanadium və nikelə əvəz olunmuşdur. Bu onların biogen mənşəli olduğunu göstərir.

Neftlərdə olan vanadium və nikelin 50%-ə qədəri porfirin komplekslərinin tərkibinə daxildir. Vanadil-porfirinlər ağır, nikelporfirinlər isə yüngül neftlərin tərkibinə daxildir. Neftin asfaltlı-qatranlı birləşmələrinin 80-90%-ni porfirin kompleksləri təşkil edir. Nikelporfirinlər vanadilporfirinlərə nisbətən davamlıdırlar. Metalporfirinlər neft emulsiyalarının əmələ gəlməsində stabilizator-emulqator rolunu oynayırlar.

Kütlə-spektroskopiyasına əsasən vanadilporfirinlərin neftlərdə beş homoloji sırasının olduğu müəyyənləşdirilmişdir: M; M-2; M-4; M-6; M-8.

Neftlərdəki vanadilporfirinlərin ümumi miqdarının 90-95%-i M və M-2 sırası homoloqlarından ibarətdir.

Ust-balıq neftlərindən kombinə üsulla – ekstraksiya-xromatografiya vasitəsilə ayrılan vanadilporfirinlərin əsasən M və M-2 sırası homoloqlarının olması müəyyən edilmişdir.



M sırası vanadilporfirinlərin molekül kütləsi 473-641 intervalında dəyişir. Bu işə alkil zəncirində 7-19 karbon atomu saxlayan birləşmələrə uyğun gəlir. M-2 seriyasından olan vanadilporfirinlərin molekül kütləsi 513-583 intervalında dəyişir. Bu halda onlar yan zəncirlərində 10-19 karbon atomu saxlayırlar.

Tatarıstan təbii bitumlarının tərkibində M sırası vanadilporfirinləri üstünlük təşkil edir. Bu neftlərin tərkibində olan vanadilporfirinlərin qatılığı elektron spektroskopiyası üsulu ilə 570-571nm-ə uyğun gələn udulma zolaqlarının intensivliyi ilə müəyyən edilir (cədvəl 3.11).

Neftlərdən və neft fraksiyalarından (təbii bitumlardan) selektiv ekstraksiya ilə metalporfirinləri ayırmaq olar. Bunun üçün həlledici kimi metanol, etanol, aseton, asetonitril, piridin, dimetilformamid, sirkə turşusundan istifadə etmək olar.

Yüngül az özlü neftlərdən metalporfirinləri dimetilformamid ilə ayırmaq effektiv olduğu halda çox özlü neftlər və bitumlardan göstərilən həlledici ilə onları ayırmaq təcrübi olaraq mümkün deyil, çünki bu zaman tünd rəngli, qeyri-şəffaf çətin ayrılan faza əmələ gəlir.

3.12-ci cədvəldə Qərbi Qazaxıstan ağır qatranlı neftlərində və fraksiyalarda metalporfirinlərin miqdarı verilmişdir. Nəticə-

lər metalporfirinlərin ardıcıl olaraq etanol və asetonla ekstraksiyasından alınmışdır.

Cədvəl 3.11

Tatarıstan təbii bitumlarında vanadilporfirinlərin miqdarı, mq 100q-da

Çıxarılan yer	Bitumun məhluldakı spektrinə görə	Aseton ekstraktının spektrinə görə
Mordovo-Karamal:		
Laylararası yanma	33	36
Təzyiq altında buxarın vurulması	45	43
Təbii axın	60	55
Aşalçin	35	25
Şərqi-Çumaçkin	44	-
Studeno-Klyuçevsk	50	44
Tuymetkin	67	54
Qorsk	90	87

Cədvəl 3.12

Qərbi Qazaxıstan neftində və ondan alınan fraksiyalarda metalporfirinlərin miqdarı, mq 100q-da

Neft, fraksiya	Vanadilporfirinlər	Nikelporfirinlər
Xam neft:	43,8	7,7
Qatranlar	146,3	23,0
Asfaltenlər	197,0	30,0
Yağlar	qalıq	Qalıq
Fraksiya, °C		
Q.b. – 350	qalıq	Qalıq
350 – 420	qalıq	Qalıq
420 – 450	qalıq	Qalıq
450 – 480	qalıq	Qalıq
480 – 500	8,8	1,5
500 – 520	12,0	2,7
520 – 540	30,9	9,7

Neft, fraksiya	Vanadilporfirinlər	Nikelporfirinlər
Qaynama temperaturu yüksək, °C		
350	58,0	10,5
500	98,0	16,8
520	114,9	19,4
540	114,6	25,5

Cədvəl 3.12-dən bütün vanadil- və nikelporfirinlərin neftin qalıq fraksiyaları olan qatran və asfaltenlərdə toplandığı aydın görünür. Neftin distilləsi zamanı metalporfirinlər qalıq fraksiyalarından əsas etibarilə 500°C-dən yüksək temperaturda qaynayan neft qalıqlarında cəmlənirlər.

Şübhəsiz ki, yaxın gələcəkdə neft porfirinlərinin ayrılması və təmizlənməsi üçün effektiv üsulların işlənilib hazırlanması onların təcrübi istifadəsinə imkan yarada bilər. Onların analoqu olan sintetik metalporfirinlər (məs: kobalt-, dəmir-, mis-ftalosianidlər) bir sıra kimyəvi proseslərin effektiv katalizatorlarıdır. Neftin vanadil- və nikelporfirinləri dərman preparatlarının, boyaların sintezində və müxtəlif proseslərdə katalizator kimi istifadə oluna bilər.

3.11.3. Spektral analiz üsulu ilə vanadil- və nikelporfirinlərin təyini. Üsul, metalporfirinlərin etanol və asetonla ekstraktlarının alınması və ekstraktlarda vanadium- və nikelporfirin komplekslərinin qatılığının spektrlərə (480-650nm udulma sahəsində) görə təyininə əsaslanır.

Tələb olunan ləvazimat, reaktiv və cihazlar: Spekord tipli spektrofotometr; Yumru dibli kolba 0,75-1 l-lik; Əks soyuducu; Büxner qığı; Benzol; 6. Etil spirti; 7. Aseton; Petroley efiri (40-70°C fraksiya); Kağız süzgəc (abı lenta).

Etanol ekstraktının alınması. Həcmi 0,75-1 l olan yumrudibli kolbaya $1 \pm 0,2$ q susuzlaşdırılmış neft (neft məhsulu) tökülür. Az özlü neft (neft məhsulları) üçün nümunə 2-4 q götürülə bilər. Təbii bitumlar, çox özlü neft və ya neft məhsulları (qatranlar, neft qalıqları) benzol ilə (8-10):1 nisbətində durulaşdırılır. Az özlü neft məhsulları isə petroley efiri (40-70°C-də qaynayan fraksiya) ilə durulaşdırılır. Sonra kolbaya

0,5 l etanol əlavə edib qarışıq möhkəm çalxalanılır. Kolba əks soyuducu ilə birləşdirilir, su hamamında 2 saat müddətində qaynadılır. Alınan məhlul otaq temperaturunda 12-24 saat sakit saxladılır. Sonra Buxner qığında kağız süzğəcdən (abı lent) süzülür. Süzğəcdən etanol vakuüm qurğusunda qovulur. Distillədən qalan qalıq ekstrakt yağvari rəngli mayedir.

Aseton ekstraktının alınması. Etanol ekstraktını süzdüyümüz kağız süzğəcdə qalan neft qalığı kolbaya daxil edilir, üzərinə 200 ml aseton əlavə olunur və kolba əks soyuducu ilə birləşdirilir. Sonra kolba su hamamı üzərində bir saat müddətində qaynadılır. Alınan məhlul 3-4 saat sakit saxlanılır. Sonra etanol ekstraksiyasında olduğu kimi əməliyyat davam etdirilir.

3.11.4. Vanadil- və nikelporfirinlərin qatılığının spektrofotometriya üsulu ilə təyini. Udulma spektrlərinin alınması üçün spektri avtomatik qeyd edən spektrofotometr tələb olunur (məsələn, VARIAN 3600 FT-İR). Metalporfirinli ekstraktlar ölçülü silindrlərə tökülür (etanollu ekstrakt 25 ml-lik dərəcələnməmiş menzurkaya, asetonlu ekstrakt isə 50-100 ml-lik menzurkaya). Sonra ekstraktlar benzolun ehtiva miqdarı ilə durulaşdırılır ki, nümunənin optiki sıxlığının qiymətləri 0,4-0,8nm intervalında olsun.

Metalporfirinlərin qatılığı uzundalğalı α -zolağının udulmasına görə hesablanır. 480-650 nm udulma sahəsində spektrləri ehtiva etmək lazımdır ki, fon əyrisi kifayət qədər tam təsvir olunsun. Fon udulması, nümunələrdə qatranvari-asfaltənli komponentlərin olması ilə izah edilir. Alınmış spektrlərdə metalporfirinlərin udulma sahəsində fon əyriyə qrafiki interpolasiya üsulu ilə qurulur. Əyriyədə vanadilporfirinlərə (~575 nm) və nikelporfirinlərə (~555 nm) uyğun gələn maksimum udulma nöqtələrindən absis oxuna perpendikulyar endirilir, maksimum nöqtələrdə udulma intensivliklərinə uyğun gələn hündürlüklər tapılır. Vanadil- və nikelporfirinlərin 100q neftdə (neft məhsulunda) mq-larla miqdarı (uyğun olaraq C_1 və C_2) aşağıdakı formullarla hesablanır:

$$C_1 = 0,187 \frac{H \cdot V}{A \cdot l}; \quad C_2 = 0,195 \frac{H \cdot V}{A \cdot l}.$$

Burada 0,187 və 0,195-mühit tərəfindən udulmanın optiki sıxlığı və molyar kütləni nəzərə alan hesablanmış əmsallar, mq/ml ; H- α -zolaqda udulmanın maksimum hündürlüyü, uyğun olaraq, vanadilporfirinlər üçün $575 \div 5$ nm, nikelporfirinlər üçün $555 \div 5$ nm udulma sahələrində, sm ; A – neft (neft məhsulu) nümunəsinin kütləsi, q ; l – küvetin qalınlığı, sm (məsləhət görülən küvetin qalınlığı $l=1sm$); V – benzol ilə durulaşdırılmış ekstraktın həcmi, ml .

Etanol və aseton ekstraktlarında təyin olunmuş vanadil- və nikelporfirinlərin miqdarı cəmlənib, metalporfirinlərin ümumi miqdarı müəyyən edilir.

ÇALIŞMALAR

1. Azotlu birləşmələrin neftlərdə olmasını təsdiq edən ilk məlumatlar haqqında bildiklerinizi açıqlayın.
2. Nə üçün azotlu birləşmələr əsasən neftin ağır fraksiyalarında toplanır. Fikrinizi əsaslandırın.
3. Əsasi və neytral xassəli birləşmələrə misallar göstərin.
4. Azotlu birləşmələrin neft qalıqlarından ayrılması və quruluşlarının öyrənilməsi hansı çətinliklərlə əlaqədardır?
5. Tərkibində iki azot atomu saxlayan birləşmələr hansılardır? Azərbaycan neftlərindəki azotlu birləşmələr haqqında nə bilirsiniz?
6. Neft və neft məhsulları tərkibində azotlu birləşmələr olması arzu edilmir, səbəbini izah edin.
7. Əsasi xassəli azotlu birləşmələrin neft və neft fraksiyalarından ayrılması üsulları hansılardır?
8. Porfirin komplekslərinin neftlərdə tapılması ilə əlaqədar olaraq neftin mənşəyi haqqında öz fikirlərinizi əsaslandırın.
9. Porfirin komplekslərindən hansı məqsədlər üçün istifadə etmək olar?

3.12. Neftlərdə kükürd və onun təyini

Dünyada çıxarılan bütün neftlərin tərkibində az və ya çox dərəcədə kükürd vardır. Kükürdün miqdarı neftlərdə 0,02-14%

(kütlə) hüdudunda dəyişir. Müxtəlif yataqlardan çıxarılan neftlərin tərkibində kükürdün miqdarı da müxtəlifdir.

Az kükürlü neftlərdən Markov (İrkutsk vilayəti - 0,004% kükürd), Bakı (Suraxanı, Balaxanı – uyğun olaraq kükürdün miqdarı – 0,13% və 0,19%); kükürlü və yüksək kükürlülər (3,04% kükürd); üç-kızıl (5-7% kükürd) Rouzl Poynt (ABŞ) – 14 %-ə qədər neftlərini göstərmək olar.

Neftin kükürlü birləşmələri fraksiyalar üzrə qeyri-bərabər paylanmışlar. Belə ki, neft fraksiyalarının qaynama temperaturu hüdudu artdıqca kükürlü birləşmələrin miqdarı da artır. Bunu 3.13-cü cədvəldən aydın görmək olar.

Cədvəl 3.13

Rusiyanın kükürlü və yüksək kükürlü neftlərində kükürdün fraksiyalarda paylanması

Region	Fraksiya, °C			
	q.b. – 120	120-200	200-250	250-300
Başqırdıstan	0,02-0,57	0,08-1,74	0,35-2,50	0,67-3,95
Tatarıstan	0,02-0,25	0,05-1,04	0,17-2,29	0,72-3,13
Kuybişev vil.	0,01-0,27	1,02-0,75	0,02-1,61	0,07-3,18
Orenburq vil.	0,01-0,18	0,11-0,67	0,038-1,17	1,18-2,40
Perm vil.	0,02-0,10	0,06-0,59	0,12-1,56	0,25-2,59
Sibir	0,01-0,03	0,02-0,36	0,16-0,72	0,43-1,58

3.12.1. Sərbəst kükürd və hidrogen-sulfid. Sərbəst kükürdə və hidrogen-sulfidə bütün xam neftlərdə təsadüf olunmur. Bu göstərir ki, onlar neftin əsas tərkib hissəsi deyildir. Bəzi neftlərdə elementar kükürdə (0,0001-0,1 kütlə) həll olmuş və ya kolloid halında təsadüf olunur (Kuybişev vilayəti neft yataqları). Hidrogen-sulfid neftlərdə 0,02% (kütlə) həll olmuş şəkildə olur.

Obolentsev və başqaları tədqiqatlara əsasən müəyyən etmişlər ki, elementar kükürdə yalnız əhəng daşı və ya sulfat-dolomit çöküntüləri ilə əlaqəli neftlərdə təsadüf olunur.

Neftləri 100°C-dən yuxarı temperaturda qızdırdıqda (distillə) istər kükürdün, istərsə də hidrogen-sulfidin miqdarı artır. Bu

isə həm temperaturun təsirindən qeyri-stabil kükürlü birləşmələrin parçalanması, həm də termiki emal zamanı (piroliz, termiki krekinq, hidrotəmizləmə) onların bir-birinə çevrilməsinin nəticəsidir. Başqa sözlə onlar tabeli xarakter daşıyırlar. Belə ki, elementar kükürd hidrogen-sulfidin oksidləşməsi məhsuludur.



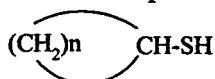
Sərbəst kükürd və hidrogen-sulfid metallara, xüsusilə əlvan metallardan olan mis və onun ərintilərinə qarşı çox həssas olduqları üçün istismar zamanı qurğuların hissələrini korroziyaya uğradırlar. Hidrogen-sulfid qüvvətli korroziyaedici və çox zəhərlidir. Bu baxımdan onların cüzi miqdarı belə nəzərə alınmalıdır.

3.12.2. Merkaptanlar (tiollar və ya tiospirtlər, tioalkanlar). Merkaptanlar (tiollar və ya tiospirtlər, tioalkanlar) bütün neftlərdə vardır. Onlar əsas etibarilə neftin yüngül fraksiyaları olan benzin və az miqdarda isə kerosin fraksiyasında toplanırlar. Neftlərdə onların miqdarı azdır. Lakin Markov və Şərqi Sibir neftləri müstəsnaq təşkil edir. Belə ki, onların tərkibində merkaptanlar neftlərdə olan ümumi kükürdün 40-75%-ni (kütlə) təşkil edir. Fraksiyaların qaynama temperatur intervalı artdıqca merkaptanların miqdarı azalır, 300°C temperaturdan sonrakı fraksiyalarda tiospirtlər olmur. Bu isə onların parçalanması ilə əlaqədardır (100°C-dən aşağı temperaturda parçalanırlar).

Hazırda müxtəlif neftlərdən 50-dən çox tiol ayrılaraq identifikasiya edilmişdir. Onlara aşağıdakılar daxildir:

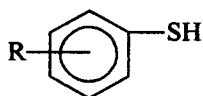
1. Normal və izoquruluşlu alifatik tiospirtlər, ümumi formulu RSH. $R = \text{C}_1 - \text{C}_8$. İzoquruluşlu tiollar normallara nisbətən çoxluq təşkil edir;

2. Beş və altı üzvlü tsiklik tiospirtlər,

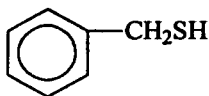


$$n = 4,5$$

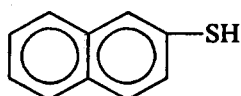
3. Aromatik sıra tiollar,



alkiltiofenol



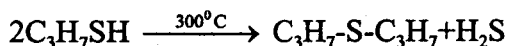
benzilmerkaptan



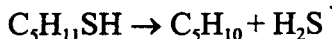
naftilmerkaptan

4. Mürekkəb quruluşlu (qarışıq) merkaptanlar.

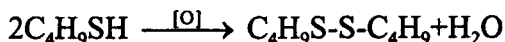
Bütün merkaptanlar xoşa gəlməyən, kəskin iyli, asan uçucu mayelərdir, aşağı nümayəndələri daha kəskin iylidir. Metilmerkaptan qazdır: $t_q=9,5^{\circ}\text{C}$. Etilmerkaptanın iyi onun $0,6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6} \%$ qatılığında belə hiss olunur. Bu xassələri onların «iy xəbəverici» maddə «odorant» kimi məişət qaz kəmərlərinin kiçikliyinə yoxlanmasında tətbiq edilmələrinə imkan yaradır. Merkaptanlar (xüsusilə, yüksək molekulyar kütləli) termiki qeyri-stabil olduqları üçün 300°C temperaturda sulfidlər və hidrogen-sulfidə parçalanırlar:



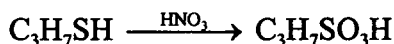
500°C temperaturda doymamış karbohidrogenlərə və hidrogen-sulfidə parçalanırlar:



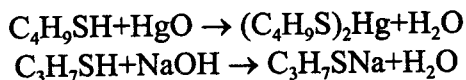
Merkaptanlar mülayim şəraitdə zəif oksidləşdiricilərlə oksidləşərək disulfidləri əmələ gətirirlər.



Tiollar yüksək temperaturda qüvvətli oksidləşdiricilərlə (H_2SO_4 , KMnO_4 və s.) qarşılıqlı təsirdə olduqda sulfoturşulara qədər oksidləşirlər.



Merkaptanların reaksiyaya girmə qabiliyyəti yüksəkdir və onların molekulundakı tiol qrupu zəif turşu xassəli olduğundan, metallar, ağır metal oksidləri və qələvilərlə qarşılıqlı təsir zamanı merkaptidlər əmələ gətirirlər.



Merkaptanların molekul kütləsi artdıqca onların merkaptidləri suda asan hidroliz olunur, bu isə qələvilər vasitəsilə təmizləmə prosesində onların ayrılmasını çətinləşdirir. Neftlərdə yüksək molekul kütləli tiolların tapılmasını onların çətin ayrılması ilə əlaqələndirirlər.

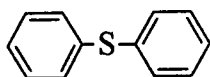
Merkaptanların neft fraksiyalarında olması onların istismar xassələrinə mənfi təsir göstərir, çünki onlar metal qurğuların korroziyasına səbəb olur və krekinq benzinlərində isə qatranlaşmanı sürətləndirir.

3.12.3. Sulfidlər və disulfidlər. Sulfidlər (tioefirlər, tioalkanlar) bütün neftlərdə vardır. Lakin neftlərin yüngül və orta fraksiyalarında onların miqdarı daha çoxdur. Bu fraksiyalarda olan kükürlü birləşmələrin 50-70%-i sulfidlərin payına düşür. Ağır qazoyl fraksiyalarında onların miqdarı azalır, bunu aromatik sıra kükürlü birləşmələrin həmin fraksiyalarda olması ilə əlaqələndirirlər.

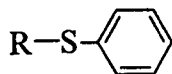
Neft və neft məhsullarından ayrılmış və identifikasiya edilmiş sulfidləri quruluşlarına görə aşağıdakı kimi təsnif etmək olar.

1. Alifatik sulfidlər, ümumi formulları R-S-R^1 . R, $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{-C}_6$ olub, normal və şəxəli quruluşlu alifatik karbohidrogen radikallarından ibarətdir.

2. Aromatik, alkilaromatik (qarışıq quruluşlu) sulfidlər:
Ar-S-Ar; Ar-S-Alk

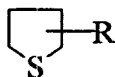


difenilsulfid

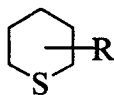


alkilarilsulfid

3. Tsiklik sulfidlər: polimetilen və onların alkil törəmələri



alkiltiotsiklopentan



alkiltiotsikloheksan

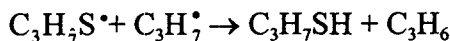
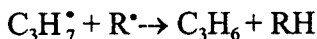
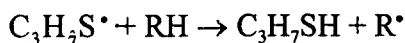
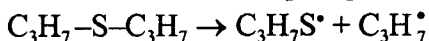
4. Bitsiklik, tritsiklik (politsiklik) sulfidlər və onların alkil törəmələri.

Alifatik sulfidlər kəskin iyli xoşa gəlməyən mayelərdir. Kimyəvi xassələrinə görə sulfidlər (mekraptanlardan fərqli olaraq) neytral xassəli birləşmələr olub, qələvilərlə reaksiyaya daxil olmurlar. Onlar sulfat turşusunda yaxşı həll olur. Onların xarakterik xüsusiyyətləri bir çox birləşmələrlə (məs. HgCl_2 , HF , BF_3 , alkilhalogenidlər və s.) karbohidrogenlərdə həll olmayan davamlı kompleks əmələ gətirmələridir.

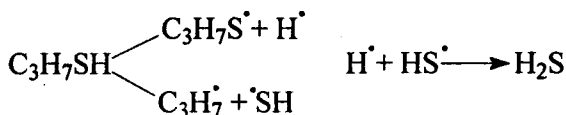
Merkaptanlara nisbətən sulfidlər termiki davamlıdır. Lakin qızdırıldıqda 400°C temperaturda parçalanırlar. Parçalanma zamanı doymuş, doymamış karbohidrogenlər, hidrogen-sulfid və sərbəst kükürd alınır.



Reaksiya radikal mexanizmi üzrə gedir. İlk növbədə temperaturun təsirindən C-S əlaqəsi qırılaraq radikallar əmələ gəlir.

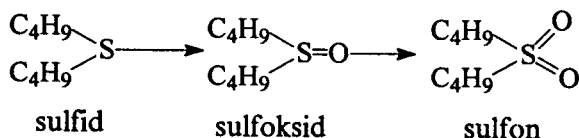


Həmin şəraitdə əmələ gələn tiol iki istiqamətdə radikallara parçalana bilər.



Sulfidlər 450°C temperatur və alümosilikat tipli katalizatorlar iştirakında merkaptan, uyğun karbohidrogen və hidrogen-sulfidə parçalanırlar. Şaxəli alkilsulfidlərin termiki davamlılığı normal quruluşlu sulfidlərdən azdır.

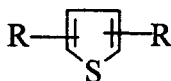
Qüvvətli oksidləşdiricilərin təsirindən sulfidlər sulfoksid və sulfona qədər oksidləşirlər.



Bəzi neftlərdə az miqdarda disulfidlər, polisulfidlər də tapılmışdır. Ümumi formulu uyğun olaraq R-S-S-R və R-S... S-R kimidir. Onlar kəskin iyli ağır mayelər olub, suda az, neft məhsullarında isə asan həll olurlar.)

Disulfidlər sulfidlər kimi kimyəvi cəhətdən neytral birləşmələrdir. Qızdırıldıqda, xüsusilə yuxarı molekul kütləli nümayəndələri merkaptan, karbohidrogen və hidrogen-sulfidə parçalanır.

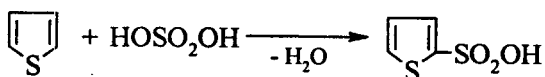
Tsiklik quruluşlu sulfidlər kimyəvi qeyri-aktiv, termiki stabildirlər; buna görə də piroliz qatranlarında, koksdə kükürdün miqdarı çoxdur. Neftlərdə tiofenin müxtəlif alkil törəmələri tapılmışdır.



burada R=CH₃-, C₂H₅-, n-C₃H₇-, izo-C₃H₇- və s. ola bilər.

Alkil qrupları 2,3-, 2,4-, 2,5- və 3,4- vəziyyətlərdə ola bilər.

Tiofen ilk dəfə olaraq 1883-cü ildə daş kömür qatranında tapılmışdır. Tiofen və onun törəmələri suda həll olmayan mayelərdir. Kimyəvi xassələrinə görə arenləri xatırladırlar. Qatı sulfat turşusu ilə reaksiyaya girərək sulfoturşular əmələ gətirir:

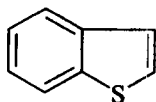


Tiofan ($\text{C}_4\text{N}_8\text{S}$) və ya tetrahidrotiofen (tetrametilensulfid) $120\text{-}121^\circ\text{C}$ -də qaynayır. Distillə zamanı parçalanmadan qovulur. Suda həll olmur, neft məhsulları və üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur.

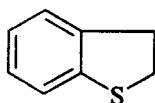
Pentametilensulfid ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$)- $141,8^\circ\text{C}$ -də qaynayan mayedir. Metallarla reaksiyaya girmir. Alifatik sulfidlərə nisbətən termiki stabildir.

Neftlərdə cüzi miqdarda tiotsikloheptan, tiotsiklooktan və onların törəmələri də tapılmışdır.

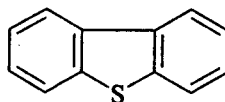
3.12.4. Bitsiklik, tri- və politsiklik sulfidlər. Kerosin, yağ fraksiyalarında bi-, tri- və politsiklik kükürlü birləşmələrin olması da müəyyənləşdirilmişdir.



benztiöfen



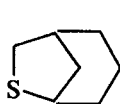
benztiöfan



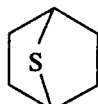
dibenztiöfen

Neftlərdə eyni zamanda daxili körpülü tsiklik kükürlü birləşmələr də tapılmışdır.

Onlara 6-tiabitiklo (3,2,1) oktan (1); 7-tiabitiklo (3,3,1)-heptan (2); 8-tiabitiklo (3,2,1) oktan (3); 3-tiabitiklo (3,2,1) oktanları (4) misal göstərmək olar.



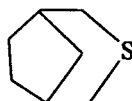
(1)



(2)



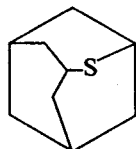
(3)



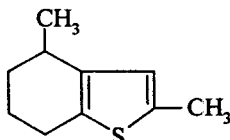
(4)

Neftlərdə tioadamantan (5) da tapılmışdır. Neftlərdə aril törəməli (əvəzli) və hibrid tərkibli kükürlü birləşmələr (6)

geniş yayılmışdır.



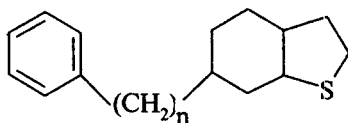
(5)



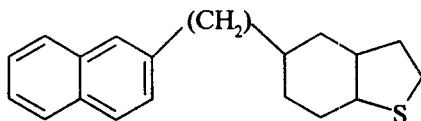
(6)

Neftin asfaltı-qatranlı birləşmələrində mürəkkəb quruluşlu kükürlü birləşmələrə təsadüf edilir. Onların tərkibində kükürlə yanaşı azot, oksigen atomları da olur. Kükürlü birləşmələrin əsas hissəsi tərkibində iki-üç və daha çox kondensləşmiş aren həlqəsi saxlayan molekulların tərkibinə daxildir. Doymuş xarakterli kondensləşmiş tsiklik tetrahidrotiofenin törəmələri tipli birləşmələrə neftlərdə çox az təsadüf edilir. Onların neftlərdə olması ehtimalı aren həlqələrinin artması ilə çoxalır.

Hal-hazırda neftlərdən 250-dən çox kükürlü birləşmələr ayrılmış, tərkibi müəyyənləşdirilmişdir. Bu birləşmələr əsas etibarilə yüngül və orta yağ fraksiyalarından ayrılmışdır. Asfaltı-qatranlı komponentlərdə olan kükürlü birləşmələr mürəkkəb quruluşa malikdirlər.



və ya



Element analizi, İQ və UB spektral analizi, NMR və rentgen struktur analizlərə əsasən onların molekullarının «orta» hipotetik modelləri verilmişdir.

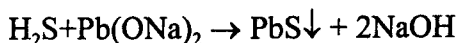
3.12.5. Kükürlü birləşmələrin analiz üsulları. Kükürlü birləşmələrin analiz üsulları iki qrupa bölünür.

1. Aktiv kükürlü birləşmələrin vəsfi analiz üsulları;
2. Kükürlü birləşmələrin miqdarı analiz üsulları.

Aktiv kükürlü birləşmələrin vəsfi analiz üsullarına aşağıdakılar daxildir:

1. Həkim sınaq üsulu. Bu üsul, aktiv kükürlü birləşmələr olan hidrogen-sulfid və merkaptanların açıq rəngli neft məhsullarında vəsfi analizi üçün tətbiq olunur. Reaktiv kimi natrium-plümbit və kükürd tozundan istifadə edilir.

Yoxlanılan neft məhsulu natrium-plümbit məhlulu və kükürd tozu ilə sınaq şüşəsində qarışdırılır. Qara rəngin əmələ gəlməsi yoxlanılan məhsulda hidrogen-sulfidin olduğunu göstərir:



Nümunədə merkaptanlar olduqda reaksiya iki mərhələdə gedir: əvvəlcə qurğuşun-merkaptid, sonra isə ikinci mərhələdə toz halında kükürdün təsirindən disulfid və sulfidlər alınır. Reaksiya göstərilən sxem üzrə gedir:

1. $\text{RSH} + \text{Pb}(\text{ONa})_2 \rightarrow (\text{RS})_2\text{Pb} + 2\text{NaOH}$
2. $(\text{RS})_2\text{Pb} + \text{S} \rightarrow \text{R-S-S-R} + \text{PbS}\downarrow$

Yoxlama aşağıdakı kimi aparılır.

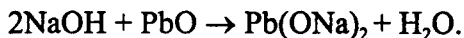
Həcmi 25 ml olan tıxaclı kolbaya 5 ml natrium-plümbit məhlulu və 10 ml tədqiq olunan benzin tökülür və qarışıq 15 dəq. müddətində qarışdırılır. Sonra qarışıq üzərinə 15 mq kükürd tozu əlavə olunur (kükürd tozunu elə əlavə etmək lazımdır ki, natrium plümbit məhlulu ilə benzin layı arasındakı sərhəd örtülsün) və yenə çalxalanma 15 san. davam etdirilir. Tünd boz qara və ya qəhvəyi rəngin əmələ gəlməsi kükürdün olduğunu göstərir.

Həkim sınaq üsulu hidrogen-sulfid üçün daha həssasdır. Ədəbiyyat məlumatlarına görə benzinin tərkibində 0,0006%

hidrogen-sulfid olduqda bu üsul müsbət nəticə verir.

Natrium-plümbit məhlulunun hazırlanması. Həcmi 1 l olan kimyəvi stəkan və ya çini kasaya texniki tərəzidə çəkilmiş 125q natrium qələvisi tökülür və üzərinə 50-70°C qızdırılmış 500 ml distillə suyu əlavə edilir, qarışıq tam həll olana qədər qarışdırılır.

Sonra məhlul həcmi 1,5 l olan stəkana köçülür və üzərinə 50 ml distillə suyu tökülür. Alınan məhlul üzərinə 60 q qurğuşun-oksidi əlavə olunaraq, vaxtaşırı çalxalanmaqla bir gün saxlanılır. Sonra məhlulun şəffaf hissəsi süzülür. İstifadə olunmazdan əvvəl məhlul asbest və ya gildən süzülməlidir.



3.12.6. Mis nümunə üsulu. Bu üsul motor yanacaqları və sürtgü yağlarının tərkibində olan kükürd və hidrogen-sulfidi aşkar etmək üçün tətbiq olunur.

Üsulda kükürd və hidrogen-sulfidə qarşı çox həssas olan standart mis lövhədən istifadə edilir. Bu üsulun müxtəlif variantları məlumdur. Bütün hallarda əsas məqsəd, standart ölçülü mis lövhəsini yoxlanılan neft məhsulu içərisinə salaraq, nümunəni lazımi temperatura qədər qızdırıb, müəyyən müddətdən sonra lövhəni çıxardıqda onun rənginin dəyişməsinə görə həmin məhsulun korroziyaya uğradıcı xassəsini təyin etməkdən ibarətdir. Tərkibində 0,0015% elementar kükürd olan benzin içərisinə mis lövhəni daxil edib, onu 50°C temperaturda 3 saat müddətində saxladıqda lövhə üzərində zəif qara rəngli ləkələr əmələ gəlir.

Eyni şəraitdə tərkibində 0,0003% hidrogen-sulfid olan benzində lövhə boz polad rəngi alır. Temperaturun artması həssaslığı daha da artırır.

Mis sınaq lövhə üsulu keçmiş Sovet İttifaqında, ABŞ və bir sıra digər ölkələrdə standart qəbul olunmuşdur. Motor yanacaqların korroziyaya uğratma xassəsi keçmiş Sovet İttifaqında standart qəbul olunmuş mis nümunəsinə görə aşağıdakı kimi təyin olunur.

Diametri 15 mm, uzunluğu 160 mm olan sınaq şüşəsinə 60 ml yoxlanılan neft məhsulu tökülür. Sonra sınaq şüşəsi içərisinə uzunluğu 40 mm, eni 10 mm və qalınlığı 2 mm olan cilalanmış lövhə maşa vasitəsilə salınır. Sınaq şüşəsinin ağı tıxac ilə mökəm bağlanır və temperaturu 50°C olan su hamamına salınmaqla ştativə bərkidilir. 3 saatdan sonra mis lövhə çıxarılır, çini kasada qızdırılmış aseton və ya spirt-benzol qarışığı ilə yuyulur. Lövhənin üzərinin qara, qara-qəhvəyi rənglə örtülməsi yoxlanılan neft məhsulunda kükürdün olduğunu göstərir.

Standart mis nümunə üsulu ilə mineral yağların tərkibində kükürdün vəsfi analizi yüksək temperatur və uzun müddətdə aparılır.

Bu məqsədlə təmizlənmiş mis lövhə 100 ml yoxlanılan yağ içərisinə salınaraq 85°C temperaturda 12 saat müddətində saxlanılır. Mis lövhə üzərində qara çöküntü əmələ gəlsə, onda çöküntü tüstülənən nitrat turşusunda həll edilir. Alınan özlü məhlul üzərinə toz şəklində soda əlavə olunur və quruyana qədər buxarlandırılır. Çöküntü su ilə qarışdırılır, üzərinə xlorid turşusu əlavə edilir və karbon qazı ayrılana qədər qaynadılır. Sonra üzərinə 10%-li barium-xlorid əlavə edilir və 30 dəq. qızdırılır. Ağ rəngli çöküntü-barium-sulfatın əmələ gəlməsi nümunədə kükürdün olduğunu göstərir.

3.12.7. Civə üsulu. Bu üsul ilə sərbəst kükürd və hidrogen-sulfidin cüzi miqdarını belə təyin etmək mümkündür. Lakin üsulun çatışmayan cəhəti ondadır ki, civə krekinq benzinlərində olan üzvi peroksidlərlə civə-sulfidə oxşar qara rəngli çöküntü əmələ gətirir ki, bu da tədqiqatçını çaşdırma bilər və nəticə səhv olar.

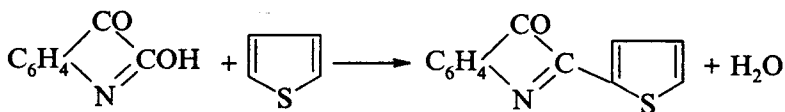
Civə vasitəsilə kükürdü aşağıdakı kimi təyin edirlər: 100 ml yoxlanılan yanacaq həcmi 150 ml olan sınaq şüşəsinə yerləşdirilir, üzərinə bir ml metallik civə əlavə olunur və iki dəqiqə müddətində qarışdırılır. Sonra kağız süzgecdən süzülür, qurudulur. Süzgec kağızında qara rəngli çöküntünün alınması nümunədə kükürdün olduğunu göstərir. Yoxlama 5 dəqiqə müddətində sona yetir.

3.12.8. Hidrogen-sulfidin vəsfi təyini. Dizel yanacaqları və

digər uyğun neft məhsullarında hidrogen-sulfidin vəsfi təyini üçün aşağıdakı üsuldən də istifadə olunur. Bu məqsədlə 10 ml yoxlanılan neft məhsulu sınaq şüşəsinə tökülür və üzərinə 10 ml natrium-hidroksidin 2%-li sulu məhlulu əlavə olunur. Qarışıq möhkəm çalxalanır və sakit saxlanılır. Sonra ayrılan su təbəqəsindən 3,5 ml götürülərək başqa sınaq şüşəsinə tökülür və qatı hidrogen-xlorid turşusu (0,6-0,8 ml) ilə turşulaşdırılır, çalxalanmaq şərtilə 70-80°C temperatura qədər qızdırılır. Sınaq şüşəsinin kənarına indikator kağızı yaxınlaşdırılır, onun qəhvəyi rəngə boyanması nümunədə hidrogen-sulfidin olduğunu göstərir.

3.12.9. Tiofen və onun homoloqlarının vəsfi təyini. Tiofen və onun homoloqlarına izatinin sulfat turşusunda məhlulu ilə təsir etdikdə uyğun rənglərin əmələ gəlməsi onların xarakterik reaksiyasıdır.

Belə ki, bu reaksiya zamanı izatin tiofenlə göyümtül-mavi rəng əmələ gətirir.



Təyinat aşağıdakı kimi aparılır: Həcmi 100 ml olan tıxaclı menzurkaya 25 ml izatinin sulfat turşusunda məhlulu (izatin məhlulunu hazırlamaq üçün 0,5 q izatin 1000 q qatı sulfat turşusunda həll edilir); 2 ml tədqiq olunan məhsul və 25 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Tiofen və onun törəmələrinin varlığı yuxarıda göstərilən rənglərin əmələ gəlməsi ilə müəyyən edilir. Reaksiyanı başqa cür də aparmaq olar. Çini kasaya izatinin bir neçə kristalı qoyulur, sonra üzərinə 5-10 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Turşunun üzərinə tədqiq olunan məhsuldan tökülür, kasa saat şüşəsi ilə örtülür və bir müddət saxlanılır. Yoxlanılan məhsulda tiofen olduqda izatin kristalları ətrafında mavi-göy rəngə boyanmış həlqə alınır. Bu indofenin əmələ gəlməsini göstərir.

3.12.10. Kükürtlü birləşmələrin miqdarı təyini üsulları. Neft məhsullarında kükürdün ümumi miqdarını təyin etmək

üçün təklif olunan üsulları iki qrupa bölmək olar.

I. Açıq rəngli neft məhsullarında kükürdün miqdarı təyin üsulları

II. Tünd rəngli neft məhsullarında kükürdün miqdarı təyin üsulları.

Birinci qrup üsullardan açıq rəngli neft məhsulları olan benzin, liqroin, kerosin, reaktiv və dizel yanacaqlarında kükürdün miqdarını təyin etmək üçün istifadə olunur.

İkinci qrup üsullar isə sürtgü yağları, neftlərdə, qazan yanacaqları, qudron və digər məhsullarda kükürdün miqdarı təyini zamanı tətbiq edilir.

Kükürdün miqdarı təyini üçün tətbiq olunan birinci qrup üsullar içərisində ən geniş yayılanı lampa üsuludur.

3.12.11. Lampa üsulu ilə kükürdün miqdarı təyini. Açıq rəngli neft məhsullarında kükürdün miqdarını təyin etmək üçün bu dəqiq üsuldür. Eyni zamanda üsul sadədir və təyinat üçün az müddət tələb olunur.

Standart qəbul olunmuş lampa üsulunda istifadə edilən cihazın sxemi 22-ci şəkildə verilmişdir.

İşin məqsədi: neft nümunəsinin yandırılmasından alınan kükürd oksidlərinin natrium-karbonat məhlulu tərəfindən udulması və həcmi üsul ilə kükürdün miqdarını təyin etmək.

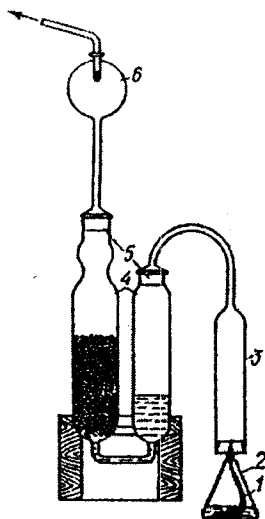
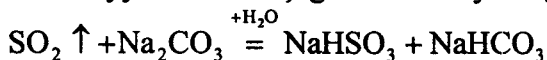
Lazım olan avadanlıq və reaktivlər: *Fitili olan lampa və lampa başlığı; Lampa şüşəsi; Ağac tıxac; Absorberlər; Büret (ölçülü); Su nasosu; Damcı tutucusu; 250 ml-lik Erlenmeyer kolbası (2 ədəd); 0,3% Na₂CO₃ məhlulu; 0,05 n HCl turşusu; Distillə suyu; 12. Metiloranj.*

İşin gedişi: Cihazı birləşdirməmişdən əvvəl (şəkil 22) onun bütün hissələri distillə suyu, fitil, lampa isə petrolei efiri ilə yuyulur və hava ilə qurudulur. Absorberlərin (4) böyük qabına 2/3 hissəsi qədər uzunluğu 8-10 mm olan şüşə borular və ya diametri 5-6 mm olan kürəciklər doldurulur. Sonra üzərinə 10 ml soda (0,3%) və 10 ml distillə suyu əlavə edilir. Lampaya (1) (lampa yastı dibli nazik şüşə kolbadan ibarət olub, içərisinə fitil üçün şüşə boru keçirilmişdir və tıxacla bağlanılır) 5-7 ml tədqiq olunan neft məhsulu tökülür və şüşə qapaqla örtülür,

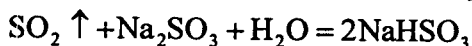
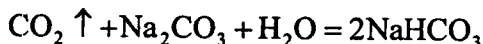
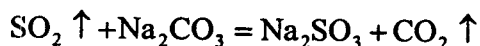
analitik tərəzidə 0,001 q dəqiqliklə çəkilir.

Sonra su nasosu damcı tutucuya (5) vakuüm borusu ilə birləşdirilir, sonuncu absorberlərə (4), onlar isə lampa şüşəsinə birləşdirilir. Su nasosu işə salınır (onun rolu havanı, xüsusilə yanma zamanı əmələ gələn kükürd qazını soda məhlulunun içərisindən sormağdan ibarətdir). Lampanın qapağı götürülür, spirt lampası vasitəsilə fitil yandırılır (kibritlə olmaz) və lampa şüşəsinin (3) altına yerləşdirilir. Sorulma su nasosu vasitəsilə tənzimlənir. Lampa yanarkən alovun hissiz yanması üçün onun hündürlüyü 6-8 mm-dən çox olmamalıdır. Bu işə su nasosu vasitəsilə su axımını artırıb

azaltmaqla əldə edilir. Əməliyyat iki dəfə təkrar olunur. Sonra kontrol təcrübə aparılır. Bu zaman yanacaq (nümunə) əvəzinə kükürdsüz spirt götürülür və əməliyyat təkrar olunur. Lampanın yanması 40-50 dəqiqə davam etdirilir. Sonra lampa söndürülür, başlıqla örtülür və 3-5 dəqiqədən sonra su nasosu saxlanılır. Bununla buxarlanma zamanı itkinin qarşısı alınır. Cihazın hissələri ayrılır, damcı tutucu, lampa şüşəsi və absorberlərin yuxarı hissələri distillə suyu ilə yuyulur, hər bir cihazın yuyulmasına 50-70 ml distillə suyu sərf olunmalıdır. Absorberdəki məhlul üzərinə 1-2 damla metiloranj əlavə edilir və reaksiyaya girməyən natrium-karbonat 0,05n xlorid turşusu məhlulu ilə titrlənir. Əməliyyat zamanı aşağıdakı reaksiyalar gedir:



Şəkil 22. Lampa üsulu ilə kükürdün təyini qurğusu. 1-lampa; 2-fitil; 3-lampa şüşəsi; 4-absorberlər; 5-şlif; 6-damcı tutucu.



Əvvəlcə neft məhsulu olmayan təcrübənin absorberlərindəki, sonra isə yoxlanılan məhsulun yandırılmasından alınan məhlul titrlənir. Məhlulun çəhrayı rəngə boyanması titrlənmənin sonunu göstərir. Titrənmə zamanı hər iki halda məhlulların rəngləri eyni olmalıdır.

Neft məhsullarını yandırdıqda yanan məhsulun miqdarını tapmaq üçün lampaya yanmadan əvvəl və sonra çəkilir. Fərqi yanan nümunəyə uyğun gəlir.

Neft məhsulunda kükürdün miqdarı (kütlə%) göstərilən formul üzrə hesablanır.

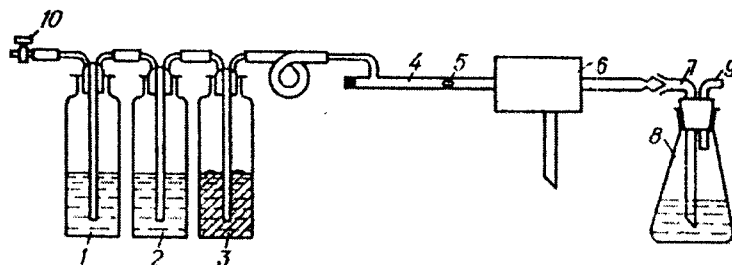
$$S = \frac{(a - b)K \cdot 0,0008 \cdot 100}{C}$$

burada, a – neft məhsulu olmayan məhlulun titrlənməsinə sərf olunan 0,05 n xlorid turşusu məhlulunun; b – yanma məhsulları udulduqdan sonra alınan məhlulun titrlənməsinə sərf olunan 0,05 n xlorid turşusu məhlulunun ml-lə miqdarı; K – 0,05n xlorid turşusu məhluluna verilən düzəliş əmsalı; 0,0008 – 1 ml 0,05 n xlorid turşusu məhluluna ekvivalent olan kükürdün miqdarı; C – yoxlanılan məhsulun qramlarla kütləsidir. Yoxlanılan neft məhsulunda kükürdün miqdarı iki paralel təcrübədən alınan nəticələrin orta qiymətinə uyğun gəlir.

3.12.12. Kükürdün sürətləndirilmiş üsullə miqdarı təyini. İşin yerinə yetirilməsi üçün tələb olunan ləvazimat və reaktivlər. Uzunluğu 130–140 mm, daxili diametri 20–22 mm və 900–1000°C qızdırmaq üçün nixrom sarğısı olan maili şəkilli borulu elektrik sobası; Xromel-alyumel termocütü (TXA); Uzunluğu 470 mm, diametri 18–20 mm olan dirsəkli kvars boru; 250 ml-lik kolbalar; Erlenmeyer kolbası (250 ml); 0,1M

KMnO₄ məhlulu; Hidrogen-peroksid; 0,002 n sulfat turşusu məhlulu; İndikator – metilqırmızının 0,2% -li spirtli məhlulu ilə metilabının 0,1% spirtli məhlulun 1:1 nisbətində qarışığı; Pambıq; Ölçüsü 0,25 mm, 900-950°C-də közərdilmiş şamot hissəcikləri.

Analizin aparılması üçün qurğu 23-cü şəkildə göstərilən kimi yığılır.



Şəkil 23. Kükürdü təyin etmək üçün qurğu. 1-içerisində kali-um-permanqanat məhlulu olan qab; 2-natrium-hidroksid olan qab; 3-pambıq olan qab; 4-kvars boru; 5-qayıqçıq; 6-elektrik qızdırıcısı; 7-dirsek; 8-qəbuledici; 9-aparıcı boru; 10-kran.

1-3 şüşə qabları havanı qurutmaq üçündür, onlara yarıya qədər aşağıda göstərilən maddələr doldurulur: 1-ci şüşəyə kali-um-permanqanat məhlulu (0,1M), 2-ci şüşəyə 40%-li natri-um-hidroksid məhlulu tökülür, 3-cü şüşəyə isə pambıq yerləş-dirilir. Qəbulediciyə (absorber) (8) 150 ml distillə suyu, 5 ml hidrogen-peroksid və 7 ml 0,02 n sulfat turşusu məhlulu tökü-lür. Qəbuledici dirsek (7) və aparıcı boru (9) ilə təchiz olunmuş rezin tıxacla bağlanılır. Sonra dirsekli borunun (7)-bir ucu şlif vasitəsilə soba içərisindəki kvars boruya (4) birləşdirilir. Boru-nun (4) digər ucu isə rezin tıxacla bağlanılır. Kvars boru yan çıxıntısı vasitəsilə havanı təmizləyən şüşələrə birləşdirilir.

Qurğu yığııldıqdan sonra onun kiçliyi yoxlanılmalıdır. Bu məqsədlə qəbuledicinin aparıcı borusu (9) vakuum nasosa bir-ləşdirilir və bütün sistemdən hava sorulub çıxarıldıqdan sonra təmizləyici hissədə olan (10) kranı bağlanılır. Əgər qurğu kip-

dirse, onda qəbuledici və yuyucu şüşələrdə hava qabarcıqları olmamalıdır.

İşin gedişi: Qurğunun kipliği yoxlanıldıqdan sonra soba 900-950°C temperatura qədər qızdırılır. Temperaturun tənzimlənməsi və ölçülməsi avtotransformator və termocütlə əldə edilir.

Analiz olunacaq neft (neft məhsulu) 0,0002q dəqiqliklə çox kiçik çini (kvars) qabda analitik tərəzidə çəkilir. Nümunəni götürdükdə neftdə (neft məhsulunda) təxmini olsa da kükürdün miqdarı nəzərə alınır:

kükürdün kütlə payı,%	0-2	2-5
nümunənin kütləsi, q	0,2-0,1	0,1-0,05

Əgər kükürdün miqdarı 5%-dən çox olarsa onda nefti (neft məhsulu) kükürdsüz və az özlü mineral yağlarla durulaşdırmaq lazımdır. Bəzən durulaşdırmaq əvəzinə nümunə çox az miqdarda (0,03q) götürülür.

Analizə götürülən nümunə üzərinə közərdilmiş və narın hala salınmış şamot gili səpilir. İçərisində nümunə olan qayıqcıq (5) kvars boru içərisinə yerləşdirilir, dərhal kvars boru tıxacla bağlanılır və vakuum nasos işə salınır. Havanın sorulması su axını vasitəsilə tənzimlənir (5 l/dəq). Nümunə sobanın temperaturu 900-950°C olduqda yandırılır və soba tədricən qayıqcığa tərəf hərəkət etdirilir. Lakin yanmanı elə aparmaq lazımdır ki, nümunə alışmasın.

Neft nümunəsinin tam yanması üçün 30-40 dəqiqə vaxt tələb olunur. Sonra içərisində nümunə yanan qab boru ilə birlikdə sobanın mərkəzinə, nisbətən çox közərməmiş hissəyə yerləşdirilir və yanma 15 dəqiqə davam etdirilir. Yanma başa çatdıqdan sonra vakuum nasos saxlanılır və qəbuledici sistemdən ayrılır. Kvars boruya birləşdirilmiş dirsək 25 ml distillə suyu ilə yuyulur və həmin su qəbuledicidəki məhlul üzərinə əlavə edilir. Sonra qəbuledicidəki məhlul üzərinə 8 damla qarışıq indikator əlavə olunaraq 0,02n natrium-hidroksid məhlulu ilə yaşıl rəng alınana qədər titrlənir. Analoji olaraq neft məhsulsuz

təcrübə də aparılır.

Kükürdün kütlə payı aşağıdakı formula görə hesablanır:

$$S = \frac{0,00032(V_1 - V_0)}{m_1} \cdot 100$$

burada, 0,00032 – 1 ml 0,02 n natrium-hidroksid məhluluna uyğun gələn kükürdün miqdarı, q ; V_0 – yoxlama təcrübədəki məhlulun titrlənməsinə sərf olunan 0,02 n natrium-hidroksid məhlulunun həcmi, ml ; V_1 – nümunənin titrlənməsinə sərf olunan 0,02 n natrium-hidroksid məhlulunun həcmi, ml ; m_1 – nümunənin (neft və ya neft məhsulunun) kütləsi, q .

Neft və ya neft məhsulunu yağlarla durulaşdırdıqda kükürdün kütlə payı aşağıdakı formula görə %-lə hesablanır:

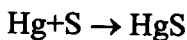
$$S = \frac{0,00032(V_1 - V_0)m_2}{m_3 \cdot m_4} \cdot 100$$

burada 0,00032 – 1 ml 0,02 n natrium-hidroksid məhluluna uyğun gələn kükürdün miqdarı, q ; V_0 – yoxlama təcrübəsində titrləməyə sərf olunan 0,02 n natrium-hidroksid məhlulunun həcmi, ml ; V_1 – məqsədli təcrübədə titrləməyə sərf olunan 0,02 n natrium-hidroksid məhlulunun həcmi, ml ; m_2 – durulaşdırılmaya götürülən yağ və neftin (neft məhsulu) birlikdə kütləsi, q ; m_3 – durulaşmaya götürülən yüksək kükürlü neftin (neft məhsulunun) kütləsi, q ; m_4 – anilizə götürülən qarışığın kütləsi, q .

İki paralel təyinat arasındakı fərq kükürdün kütlə payı 1,0% olan nümunə üçün $\pm 5\%$ və kükürdün kütlə payı 1,0% -dən çox olan nümunələr üçün isə $\pm 3\%$ -dən çox olmamalıdır.

3.12.13. Tünd rəngli neft məhsullarında kükürdün ümumi miqdarının təyini üsulları. Ağır neft məhsullarında kükürdün miqdarı təyini üsullarını iki qrupa bölmək olar. Birinci qrup üsullar, kükürlü neft nümunələrinin oksigen mühtində yandırılmasından alınan kükürd oksidlərinin (SO_2 , SO_3)

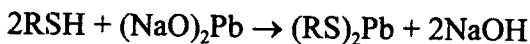
məhsul başqa quru, təmiz ayırıcı qıfa köçürülür, üzərinə 5% (həcmcə) təmiz metallik civə əlavə edilərək 10 dəq. müddətində çalxalanır. Elementar kükürdü tam kənar etmək üçün civə üçqat artıq götürülür. Reaksiyanın sxemi:



Süzülmüş və distillə suyu ilə yuyulmuş məhsulun bir hissəsi götürülüb lampa usulu ilə kükürdün ümumi miqdarı təyin olunur (L_2). Kükürdün miqdarı $S = L_1 - L_2$ əsasən tapılır.

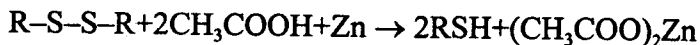
3.12.18. Merkaptanların təyini. Elementar kükürddən azad olunmuş məhsulun bir hissəsi ayırıcı qıfa tökülür, üzərinə onun 50%-i qədər plümbitin spirtli məhlulu əlavə olunur və 10 dəqiqə müddətində çalxalanır. Sonra qarışıq təbəqələr əmələ gələnə qədər sakit buraxılır. Alt təbəqə plümbit məhlulundan ibarətdir, ayırıcı qıfdan buraxılır. Qalan hissə bir neçə dəfə distillə suyu ilə yuyulur və bir hissəsi götürülərək lampa usulu ilə qalan kükürdün ümumi miqdarı təyin edilir (L_3). Alınan miqdarı əvvəlkindən çıxmaqla merkaptanların miqdarı tapılır. $RSH = L_2 - L_3$

Merkaptanlar merkaptidlər şəklində ayrılır:



Natrium-plümbitin spirtli məhlulunu hazırlamaq üçün 95%-li spirt götürülür və eyni həcmli plümbitin sulu məhlulu ilə qarışdırılır.

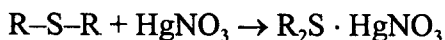
3.12.19. Disulfidlərin təyini. Qalan məhsul quru, təmiz kolbaya keçirilir, eyni həcmdə buzlu sirkə turşusu və 10% (kütlə) sink tozu ilə qarışdırılıb əks soyuducu ilə üç saat qızdırılır. Bu zaman disulfidlər merkaptanlara çevrilir:



Kolbadakı məhsul soyudulmaq şərti ilə ehtiyatla ayırıcı qıfa keçirilir. Bu zaman sinkin əsas hissəsi kolbada qalır. Sonra ayı-

ncı qıfadan turşu layı axıdılır, məhlul isə bir neçə dəfə distillə suyu ilə yuyulur (turşunun tam çıxarılması üçün). Tam yuyulma metiloranj ilə yoxlanılır. Turşudan yuyulmuş məhsul sink tozundan tam təmizlənmək üçün süzgecdən süzülür və ayırıcı qıfa köçürülür, sonra plümbitin spirtli məhlulu ilə yuxarıda yazılan qayda ilə işlənir, məqsəd merkaptanları çıxarmaqdır (merkaptanlar disulfidlərdən əmələ gəlir). Lampa üsulu ilə kükürdün ümumi miqdarı təyin edilir (L_4). Fərqə görə disulfidlərin miqdarı tapılır: $R_2S_2 = L_3 - L_4$

3.12.20. Sulfidlərin təyini. Disulfidlərdən (hidrogen-sulfid, kükürd və merkaptanlardan) ayrılmış məhsuldan 100 ml götürülür və təmiz, quru ayırıcı qıfa tökülür, üzünə 5 q toz halında civə-nitrat əlavə edilir, qarışıq 10 dəq. müddətində çalxalanır. Bu zaman sulfidlər civə-nitratla kompleks birləşmə əmələ gətirir və ayrılır.

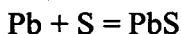


Məhsul kağız süzgecdən süzülərək çöküntüdən ayrılır və lampa üsulu ilə kükürdün ümumi miqdarı təyin edilir (L_5). Sulfidlərin miqdarı tapılır: $R_2S = L_4 - L_5$. Tiofen və onun törəmələri qalıq kükürd adlanır. Qalıq kükürdün miqdarı L_5 -ə uyğun gəlir.

3.12.21. Kükürlü birləşmələrin neft məhsullarından ayrılması üsulları. Hal-hazırda dünya miqyasında çıxarılan əksər neftlər kükürlü neftlərdir. Belə neftlərin emalı və onlardan alınan fraksiyaların yanacaq kimi tətbiqi bir sıra çətinliklərlə əlaqədardır.

Belə ki, yanacaq kimi tətbiq olunan benzinlərin tərkibində kükürdün miqdarının 0,033%-dən 0,15%-ə qədər (kütlə) artması mühərrikin gücünün 10,5% azalmasına, yanacaq sərfiyyatının 12% yüksəlməsinə, mühərrikin təmirinin iki dəfə artmasına, bunlar isə 1000t əlavə benzin sərfiyyatına səbəb olur. Bu hal kükürlü dizel yanacaqlarının tətbiqi zamanı daha aydın nəzərə çarpır. Yanma zamanı əmələ gələn kükürd oksidləri ətraf mühitə mənfi, bitki və insanlara isə öldürücü təsir göstərir. Digər tərəfdən karbürator yanacaqlarında kükürd, onlara

antidetonator kimi əlavə olunan tetraetilqurğuşunun həssaslığını azaldır. Tetraetilqurğuşunun rolu onun parçalanmasından alınan qurğuşunun, yanacağı yanması zamanı əmələ gələn peroksidlərdəki oksigeni qoparmasıdır, lakin yanacaqda kükürd olduqda qurğuşunla birləşir:



Bundan başqa, kükürd oksidləri nəm şəraitdə su ilə birləşərək sulfat turşusu əmələ gətirir ki, bu da korroziyaya səbəb olur. Merkaptanlar turşu xassəlidir, korroziyaedici dirlər.

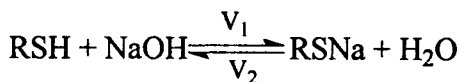
Emal zamanı istər aktiv və istərsə də qeyri-aktiv kükürdlü birləşmələrin parçalanmasından alınan hidrogen-sulfid qüvvətli korroziyaedici dirlər. Göstərilən səbəblərə görə neft və onun fraksiyalarının tərkibində kükürd və kükürdlü birləşmələrin olması arzu edilmir. Onların neft məhsullarının tərkibindən çıxarılması zəruridir. Digər tərəfdən kükürdlü birləşmələrin bir sıra mühüm tətbiq sahələri də vardır. Belə ki, merkaptanlar kauçukların polimerləşmə sürətinin tənzimlənməsində, aminotiol-lar polimer materialların oksidləşmə və radiasiyasının qarşısını alan əlavə kimi tətbiq edilirlər.

3,5-Diüçlübutil-4-hidroksibenzilmerkaptan reaktiv yanacaq üçün ən yaxşı antioksidləşdirici aşqardır. Bu xassəsinə görə o, ionoldan üstündür.

Sulfidlər boya, dərman və bioloji aktiv maddələrin sintezində, onların oksidləşmə məhsulu olan sulfoksid, sulfon və sulfoturşular həlledici kimi, sulu məhlullarından isə metalların (Hg, Ag, Au, Pd, Rt, Zr) ekstraksiyasında geniş istifadə olunur. Sulfolan neft kimyası texnologiyasında arenlərin ekstraksiyasında selektiv həlledici kimi işlədilir. Sulfid və sulfoksidlər metalların korroziyasının qarşısını alan effektiv inhibitor kimi tətbiq edilir. Bundan başqa onlar flotoreagent, səthi-aktiv maddə, plastik kütlə plastifikatorları, eləcə də insektisid, herbisid və funqisid kimi də işlədilir.

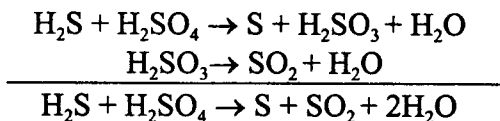
Tiofen və onun törəmələri üzvi kimyada mülayim şəraitdə müxtəlif sintezlərdə istifadə olunur. Onun törəmələri isə dər-

man preparatlarının, yağ və yanacaqlara əlavə edilən aşqarların, bitkilərin boy stimulyatorları və eləcə də yüksək dielektrik və ağardıcı xassəli polimerlərin sintezində tətbiq olunurlar. Göründüyü kimi kükürlü birləşmələr əsasında xalq təsərrüfatının müxtəlif və lazımlı sahələrində tətbiq edilən bir sıra əvəz edilməz maddələr sintez olunur. Müasir neftlərin kükürlü neftlər olmasına baxmayaraq neft və onun distillatlarının tərkibindən bütün kükürlü birləşmələrin ayrılması üçün effektiv üsullar demək olar ki, yoxdur və belə üsulların işlənilib hazırlanmasına ehtiyac vardır. Laboratoriya və sənaye praktikasında məlum olan bütün kimyəvi və fiziki-kimyəvi ayrılma üsulları - sulfolaşma, xromatoqrafik adsorbsiya, kompleks əmələ gətirmə və rektifikasiya az effektiv olduğundan hələlik sənayedə onlardan geniş istifadə edilmir. Məlum olan qələvi üsulu ilə də kükürlü birləşmələrin ayrılması çox mürəkkəbdir. Çünki əksər kükürlü birləşmələr neytral xassəlidir və qələvilərlə reaksiyaya girmirlər. Merkaptanların zəif turş xassəli olmasına baxmayaraq, molekul kütlələrinin artması ilə onlar bu xassələrinə itirir və qələvi üsulu ilə ayrılması məqsədə uyğun olmur. Çünki merkaptanların molekul kütləsi artdıqca, onların hidrolizi asanlaşır:



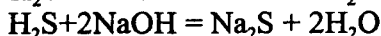
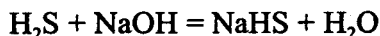
3.12.22. Qatı sulfat turşusu vasitəsilə kükürlü birləşmələrin ayrılması. Qatı sulfat turşusu kükürd və hidrogen-sulfidə başqa bütün kükürlü birləşmələri özündə həll edir.

Hidrogen-sulfid sulfat turşusu ilə oksidləşir:



Beləliklə, distillatda kükürd toplanır. Ona görə də sulfat

turşusu ilə ayırma zamanı əvvəlcədən hidrogen-sulfid qələvi ilə çıxarılır.



Sulfat turşusu ilə sulfolaşma zamanı sulfidlər, disulfidlər, tiofenlər, merkaptanlar və müəyyən miqdar arenlər də sulfolaşır və sulfoturşular şəklində sulfat turşusu məhluluna keçərək turş qudronu əmələ gətirirlər. Sulfolaşma ilə yanaşı merkaptan və sulfidlər eyni zamanda oksidləşir və oksidləşmə məhsulları turş qudronda həll olur. Bu üsulla ayrılan kükürlü birləşmələr içərisindən rektifikasiya və cive-xloridlə kompleks əmələ gətirməklə bəzi alifatik və tsiklik (tiofen) sulfidləri ayırıb, quruluşunu müəyyənləşdirmişlər. Üsulun çatışmayan cəhətləri ondan ibarətdir ki, kükürlü birləşmələrlə birlikdə arenlər də ayrılır, onları isə kükürlü birləşmələrdən ayırmaq çox çətindir, digər tərəfdən kükürlü birləşmələrin əksər hissəsi oksidləşir və qatranlara qədər sıxlaşma gedir. Turş qudrondan kükürlü birləşmələri ayırmaq çox uzun və mürəkkəb prosesdir. Buna görə də kükürlü birləşmələrin neft fraksiyalarından bu üsulla ayrılması sənayedə tətbiq oluna bilmir.

3.12.23. Xromatoqrafik adsorbsiya üsulu. Bu üsulun karbohidrogen qarışıqlarının komponentlərinə ayrılması üçün geniş tətbiq edilməsinə baxmayaraq, tərkibində kükürd və aren saxlayan konsentratdan kükürlü birləşmələrin ayrılmasında ondan istifadə etmək olmur. Üsul az effektivdir. Hətta xromatoqrafik adsorbsiya qaz və maye fazalarda dəfələrlə təkrar edilmiş və kükürlü birləşmələri arenlərdən ayırmaq mümkün olmamışdır.

3.12.24. Ekstraksiya üsulu. Ekstraksiya üsulu kükürlü birləşmələrin həlledicilər vasitəsilə ayrılmasına əsaslanır. Kükürlü birləşmələri ayırmaq üçün həlledici kimi maye SO_3 , anilin, etilenqlikol, etilenqlikoldiasetat və s. istifadə edilir. Maye SO_3 -lə 0°C -dən aşağı temperaturlarda neft fraksiyalarının ekstraksiyası aparılmış, müsbət nəticələr alınmamışdır. Çünki

kükürlü birləşmələrlə birlikdə arenlər də ayrılır.

3.12.25. Kompleksəmələgətirmə. Müxtəlif növ maye yənacaqlardan bəzi ağır metalların duzları ilə kükürlü birləşmələrin ayrılması nisbətən yaxşı nəticə verir. Bu məqsədlə civəxlorid və ya civə-asetatın sulu məhlullarından istifadə edilir. Neftin benzin fraksiyasındakı kiçik molekul kütləli merkaptanlar və sulfidlər ağır metalların ionları ilə karbohidrogenlərdə həll olmayan kompleks əmələ gətirir. Civə ilə ayrılan kompleks kükürlü birləşmələri (amorf, kristallik və özlü halda olur) karbohidrogenlərdən ayırmaq üçün petroley efirindən istifadə edilir. Civə və kükürlü birləşmələrin əmələ gətirdiyi kompleksin (amorf, kristallik, çox özlü) tərkibindən karbohidrogenləri ayırmaq, təmizləmək üçün ayrılan kütləni petroley efirində həll edib xlorid turşusunda parçalamaq lazımdır. Bu üsulla sulfid və merkaptanlarla yanaşı neftin digər kükürlü birləşmələri də ayrılır. Ona görə də bu üsul da seçici deyil, bahadır və çox mərhələlidir.

Deyilənlərdən aydın olur ki, kükürlü birləşmələrin neft və neft məhsullarından ayrılması üçün hələ effektiv sənaye üsulu yoxdur və səmərəli üsulların işlənilib hazırlanmasına ehtiyac vardır. Ona görə də neftin tərkibindəki kükürlü birləşmələrdən istifadə etmək mümkün deyil.

Hal-hazırda kükürlü birləşmələrin neftin tərkibindən çıxarılması üçün sənayedə tətbiq olunan əsas üsul katalitik hidrogenləşmə üsuludur. Bu üsulla kükürlü birləşmələr olduğu kimi ayrılır. Proses zamanı onlar uyğun karbohidrogen və hidrogen-sulfidə parçalanır. Demək olar ki, bu üsulla neftdə olan bütün kükürlü birləşmələr kənar edilir.

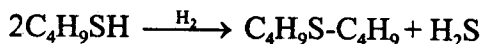
Katalitik hidrogenləşmə zamanı neftin kükürlü birləşmələrindəki C-S əlaqəsi asanlıqla qırılır. Bu C-S rabitəsinin qırılmasına sərf olunan enerjinin C-C rabitəsinin qırılması üçün tələb olunan enerjiden 1,5 dəfə az olması ilə əlaqədardır.

Tiofenin törəmələri çətin hidrogenləşir. Tetrahidrotiofen, sulfid və merkaptanlar xeyli asan hidrogenləşirlər.

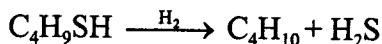
Katalitik hidrotəmizləmə prosesi alüminokobaltmolibden katalizatoru üzərində 340-425°C temperaturda, 2,5-6 MPa təzyiq-

də aparılır.

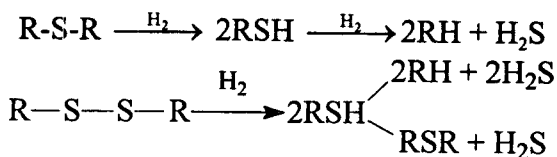
Müxtəlif kükürlü birləşmələrin hidrogenləşmə sxemi aşağıdakı kimidir, merkaptanlar mülayim şəraitdə aşağı təzyiqlərdə sulfidlərə qədər hidrogenləşirlər:



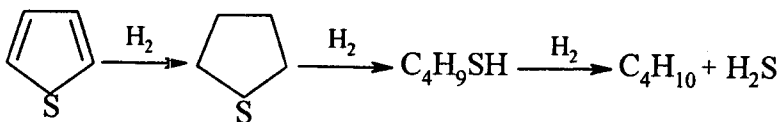
Nisbətən sərt şəraitdə hidrogenləşmə zamanı karbohidrogenlər alınır.



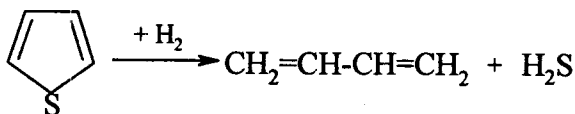
Sulfid və disulfidlər, əvvəlcə tiola, sonra isə karbohidrogenlərə hidrogenləşirlər:

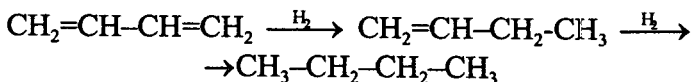


Tiofenlər də mərhələlərlə hidrogenləşirlər:



Son zamanlar sübut olunmuşdur ki, hidrogenləşmə zamanı əvvəlcə C-S rabitəsi qırılaraq butadien əmələ gəlir, o isə öz növbəsində butilen və butana hidrogenləşir.





Arenlərin iştirakında kükürlü birləşmələrin katalitik hidrogenləşməsi seçicidir, çünki kükürlü birləşmələrə görə arenlər çətin hidrogenləşir. Demək olar ki, proses zamanı arenlər olduğu kimi qalırlar. Olefinlər isə bu şəraitdə hidrogenləşirlər. Bu, arenlər ilə kükürlü birləşmələrin aktivləşmə enerjilərinin yaxın olması ilə əlaqədardır. Benzinlərdən başqa, dizel və reaktiv yanacaqları və bəzi növ yağlar da hidrotəmizləmə üsulu ilə kükürlü birləşmələrdən ayrılır.

Hal-hazırda demək olar ki, bütün neft emalı zavodlarında nefti kükürlü birləşmələrdən təmizləyən hidrotəmizləmə qurğuları fəaliyyət göstərir.

Hidrotəmizləmə zamanı əmələ gələn hidrogen-sulfid elementar kükürdə, sonra kükürdün oksidlərinə qədər oksidləşdirilir və sonunculardan sulfat turşusunun alınmasında istifadə edilir.

ÇALIŞMALAR

1. Neftin kükürlü birləşmələrinin təsnifi haqqında nəyi bilirsiniz? Az kükürlü və yüksək kükürlü birləşmələrə aid misallar göstərin.
2. Neftin qeyri-üzvi kükürlü birləşmələri hansılardır? Onlar haqqında öz fikirlərinizi elmi surətdə əsaslandırın. Kükürd və hidrogen-sulfidin tabeli xarakter daşması nə ilə əlaqədardır?
3. Merkaptanlar hansı əlamətlərinə görə qruplara bölünürlər?
4. Merkaptanların əsas tətbiq sahələrini göstərin.
5. Neftin tərkibində olan tioefirlər əsasən neftin hansı fraksiyalarında toplanırlar? Onların parçalanma reaksiyalarının tənzimliklərini yazın.
6. Alifatik sıra sulfidlərin oksidləşmə reaksiyalarını yazın. Onların oksidləşmə prosesinin qarşısını almasını izah edin.
7. Hansı birləşmələrin köməyi ilə sulfidləri kompleks şəklində ayırmaq mümkündür? Cavablarınızı əsaslandırın.
8. Sulfidlərin və onların çevrilmə məhsullarının tətbiq sahələri.

- rini göstərin.
9. Tsiklik quruluşa malik sulfidlər haqqında nə bilirsiniz? Tiofen üçün xarakterik reaksiyalar hansılardır?
 10. Neftin bi-, tri-, politsiklik sulfidlərinə aid misallar göstərin. Onların az öyrənilməsindəki çətinliklər nə ilə əlaqədardır?
 11. Neft və neft məhsullarının tərkibində kükürdün olması arzu edilmir. Nə üçün? Cavablarınızı nəzəri surətdə əsaslandırın.
 12. Neft məhsullarının kükürdsüzləşdirilməsi üçün məlum olan üsullar hansılardır? Ən effektiv üsul hansıdır? Reaksiyaları tərtib edin.
 13. Neft və onun məhsullarında kükürdü təyin etmək üçün üsulları neçə qrupa bölmək olar?
 14. Neft məhsullarında kükürdü təyin etmək üçün hansı vəsfi və miqdarı üsullar məlumdur?
 15. Açıq rəngli neft məhsullarında hansı üsullarla kükürdü miqdarı olaraq təyin etmək olar? Təyinat zamanı gedən reaksiyaların tənliliklərini tərtib edin.
 16. Tünd rəngli neft məhsullarında kükürdün miqdarı təyini zamanı gedən reaksiyaların sxemini yazın.

3.13. Qatran-asfaltın maddələr

Qatran-asfaltın neftin çox özlü, yüksək molekulyar kütləli, tünd rəngli, hibrid quruluşlu maddələrinin mürəkkəb qarışığından ibarət olub, neft, neft məhsullarında həll olmuş və ya kolloid sistem halında olurlar. Bu maddələr neftin distilləsi zamanı əsasən ağır qalıq fraksiyaları olan mazut və qudronda toplanırlar. Neftlərdə onların miqdarı çox geniş intervalda dəyişir. Bütün kükürlü və yüksək kükürlü neftlər qatran-asfaltın maddələrlə zəngindir.

Qatran-asfaltın maddələrə-qatranlar, asfaltınlar, karbenlər, karboidlər, asfaltogen turşuları və onların anhidridləri daxildir. Neft və onun fraksiyalarında göstərilənlər içərisində qatran və asfaltınlar nisbətən çoxdur. Asfaltınlarla müqayisədə qatranlar çoxluq təşkil edir. Elə neftlər də vardır ki, onların tərkibində asfaltınlar olmur. Məsələn, Suraxanı (Azərbaycan) neftində qatranlar 4% olduğu halda, asfaltınlərə rast gəlinmir. Samotlar (Qərbi Sibir) neftində qatran və asfaltınlar uyğun ola-

raq 10,0 və 1,36%, koxan (Ukrayna) neftində isə qatran 27,1%, asfaltenlər 17,3 % təşkil edir. Ağır qatranlı neftlərin tərkibində qatran-asfaltenlərin miqdarı 10-55% (kütlə) olur. Belə neftlərə Qazaxıstan, Orta Asiya, Komi, Başqırdıstan neftlərini misal göstərmək olar. Qatran-asfalten birləşmələri ilə aromatik əsaslı cavan neftlər zəngindir. Parafin əsaslı qədim neftlərin tərkibində isə onların miqdarı çox azdır.

Neftlər tərkibindəki qatran-asfaltenlərin miqdarına görə adi və yüksək özlü neftlərə, təbii bitumlara bölünür. Adi neftlərdə qatran-asfaltenlərin miqdarı 25%, yüksək özlü neftlərdə isə 45%-ə qədər olur. Adi neftləri isə tərkibindəki qatran və asfaltenlərin miqdarına görə üç qrupa bölmək olar: az qatranlı - 5% -ə qədər; qatranlı - 5-15%; yüksək qatranlı - 15%-dən çox. Bitumlar tərkibində olan qatran-asfaltenlərin miqdarına görə aşağıdakı qruplara bölünür: maltlar (35-60%); asfaltlar (60-75%), asfaltitlər (75%-dən çox) və keritlər (90%-dən yüksək).

Xam neftlərdə karben və karboidlər yoxdur. Tədqiqatlara görə bezi italyan neftlərində 1%-ə qədər karbenlərin olması müəyyən olunmuşdur. Karbenlər piridin və karbon-sulfidə həll olur, karboidlər isə heç bir həlledicidə həll olmur. Asfaltenlərlə müqayisədə onların rəngi çox tündür və tərkibində oksigenin miqdarı çoxdur.

Asfaltogen turşuları spirt, benzol, qələvi və xloroformda həll olan qatranvari birləşmələrdir, molekullarında kükürd və hidrosid qrupu vardır. Bu turşular naften turşularından fərqlənir. Onlar 120°C temperaturda anhidridə çevrilir. Bitumlarda asfaltogen turşuları (7-10%) və onların anhidridləri (4%) çoxluq təşkil edir, neftlərdə isə azdır.

Neftlərdə olan oksigen, azot, kükürd, metal və metalporfirinlərin əsas hissəsi qatran-asfaltogen maddələrin tərkibinə daxildir.

Neftlərdə vanadiumun miqdarı 3.14-cü cədvəldə verilmişdir.

Neftlərdə qatran-asfalten birləşmələrin miqdarını kokslaşmaya və sıxlığa görə aşağıdakı kimi təyin etmək olar:

$$S_{QA} = -165 + 210\rho_4^{20}$$

$$S_{QA} = 1,36 + 3,1K; K = -43,44 + 54,9\rho_4^{20}$$

burada, S_{QA} – asfalten-qatran birləşmələrin miqdarı; ρ_4^{20} – sıxlıq, K – koks.

Cədvəl 3.14

Neft yağları, qatranları və asfaltənləri arasında vanadiumun paylanması

Neft	Çıxım (neftə görə), %			Vanadiumun kütlə payı, %			
	yağlar	qatranlar	asfaltənlər	neftlərdə	yağlarda	qatranlarda	asfaltənlərdə
Qərbi Surqut (Qərbi Sibir)	83,0	16,4	0,60	68,0	0,40	366,0	410,0
Arktika (Qərbi Sibir)	97,8	2,2	0,03	0,09	0,13	2,7	33,0
Xaudağ (Tacikistan)	69,1	23,8	7,10	189,0	8,47	171,0	1550,0
Kaliforniya (ABŞ)	57,5	37,5	5,00	7,5	0,82	12,4	61,6

Qatran-asfalten maddələr neftin çıxarılması, emala hazırlanması, nəqli və emalında bir sıra çətinliklər törədir. Belə ki, neft yataqlarında məhsul verən sahələri, neftin çıxarılması zamanı bərk parafinlərlə birlikdə neft quyularını tutur.

Qatran-asfaltenlər səthi aktiv maddələr olduqları üçün emulsiyaları möhkəmləndirir və suyun ayrılmasını çətinləşdirirlər. Neftin nəqli zamanı onların hesabına enerji sərfi çoxalır, emal zamanı isə borulu sobalarda katalizatorun koklaşması hadisəsi baş verir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu hadisələrlə yanaşı onların müsbət cəhətləri də vardır. Hazırda koks və bitumların alınmasında qatran-asfalten birləşmələri ən əlverişli xammal hesab olunur.

Qatranlar. Qatranlar bir sıra həlledicilərdə-benzol, efir, yüngül benzin, neft yağları, xloroformda yaxşı həll olur. Onların rəngi tünd qəhvəyidən qaraya qədər dəyişir. Onları neft distillatları və qudrondan ayırmaq olur. Neft distillatlarından ayrılan qatranlar maye və ya konsistent (yarım maye), qudrondan ayrılan qatranlar isə bərk olub, müəyyən qədər elastikliyə malikdirlər. Onların molekulyar kütlələri 450-1500; nisbi xüsusi kütlələri 0,99-1,08 intervalında dəyişir. Tərkibində oksigen, kükürd, azotun miqdarı isə 3-12%-ə qədərdir.

Qatranları çıxarmaq üçün xromtotqrafik adsorbsiyadan (adsorbent-silikagel), desorbent kimi benzol və ya benzol-spirit (fraksiya:həlledici=1:1) istifadə olunur.

Tədqiqatlara əsasən müəyyən edilmişdir ki, qatranların molekulyar kütləsində karbonun əsas hissəsi aromatik nüvələrdə yerləşir. Qatranlar qeyri-stabil birləşmələrdir. Adi temperaturda belə havanın oksigeni ilə oksidləşərək asfaltenlərə çevrilirlər. Havasız şəraitdə 260-300°C-də bu proses baş verir. Bu isə onların miqdarının dəqiq təyininə mane olur.

Qatranlar asan sulfolaşır və sulfat turşusu məhluluna keçirlər. Onların bu xassəsindən yanacaq və yağların təmizlənməsində istifadə olunur.

Qatran birləşmələri metal xloridləri, fosfat turşusu və s. reagentlərlə kompleks əmələ gətirirlər və bu üsuldən onların analitik təyini ($TiCl_4$ -lə) üçün istifadə olunur.

Motor yanacaqlarını saxladıqda və ya nəql etdikdə onların rəngi və iy dəyişir. Bu, onların tərkibindəki qatran əmələ gətirməyə meyilli olan birləşmələrlə əlaqədardır. Ona görə də yanacaqların tərkibində faktiki qatranların miqdarı normalaşdırılmış və standartda daxil edilmişdir. Motor yanacaqları üçün yanacaq istehsal və istismar olunan zaman faktiki qatranların miqdarı təyin edilir. Avtomobil benzininin (A-76 markalı) istehsal zamanı 100 ml-də faktiki qatranın miqdarı 5 mq; istismar zamanı isə hər 100 ml-də 10 mq-dan çox, dizel yanacaqları üçün 100 ml-də 30-60 mq, təyyarə yanacaqları üçün 100 ml-də 2-4 mq-dan artıq olmamalıdır.

Asfaltenlər. Asfaltenlər neftin yüksək molekulyar kütləli, çox

kondensləşmiş heteroüzvi birləşmələri olub, qara-qəhvəyi rənglidirlər. Orta molekül kütləsi 1800-2500-dir, parıltılı, ərilməyən, kövrək bərk maddələrdir. Molekül kütlələrinin böyük olması asfalten mitsellərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Asfaltenlərə neft əmələ gələn zaman nefti əmələ gətirən ana məhsulun (kerogenin) neftə çevrilməyən qalığı kimi baxılır.

Yerin dərin qatlarında təbii şəraitdə gedən bir sıra proseslər nəticəsində (termoliz, termokataliz və biooksidləşmə, biodeqradasiya) neftin ilkin tərkibi dəyişir. Buna təsir edən əsas amil mikroorqanizmlərin iştirakı ilə gedən oksidləşmə prosesidir. Asfaltenlər bu prosesdə az iştirak etmişlər. Neftlərdə olan kükürlü, oksigenli, azotlu birləşmələrin, duzların əsas hissəsi asfalten maddələrində toplanır. Hazırda asfaltenlər müxtəlif spektral metodlarla (EMR, NMR, İQ, UB və s.) analiz olunurlar.

Tədqiqatlara əsasən asfaltenlərdə hidrogen atomlarının aromatik fraqmentlərdə 7-11%, metil qruplarında 15-27%, metilen, metin qruplarında isə 32-50% miqdarında olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

Asfalten molekullarında karbon atomlarının miqdarı politsiklik həlqələrdə və alkil radikalalarında 50%-ə qədərdir. Oksigen atomları hidrosil, karbonil, karboksil və mürəkkəb efir qruplarında yerləşir. Kükürd atomları tiofen, tetrahidrotiofen həlqələri, sulfoksil qrupu, azot atomları piridin, pirrol və ya vanadil porfirinlər şəklində molekula daxil olurlar.

Müxtəlif neftlərdə asfaltenlərin element tərkibi, %-lə aşağıdakı kimi dəyişir:

C	80-80,5
H	7,3-9,4
O	0,2-9,0
S	0-9,0
N	0-3,0

Azərbaycan dəniz neft yataqlarından çıxarılan neftlərdəki asfaltenlərin element tərkibi (kütlə, %) aşağıdakı kimidir:

C	81,8-83,4
H	8,8-9,08
O	5,17-7,9
S	0,4-0,92
N	0,68-1,71

Asfaltenlərin orta molekul kütləsi isə 840-880 həddindədir.

Qeyd etmək lazımdır ki, asfaltenlərin molekul quruluşu haqqında hələ də dəqiq məlumat yoxdur. Onların orta molekul quruluşu haqqında yeni modellər təklif olunur. Hazırda asfalten molekullunun çox bloklu modeli qəbul olunmuşdur. Bu modelə əsasən asfalten molekulları bir çox politsiklik quruluşa malik bloklardan ibarətdir və bu bloklar öz aralarında karbon, sulfid və ya efir körpüləri ilə birləşirlər. Asfalten makromolekulu laylardan təşkil olunmuşdur, onlar arasındakı məsafə 0,35-0,37 nm-dir.

Asfaltenlər bir sıra kimyəvi reaksiyalara daxil olur (hidrogenləşmə, oksidləşmə, sulfolaşma). Metal xloridləri, ortofosfat turşusu ilə kompleks əmələ gətirirlər.

Asfaltenlər əsasında bir sıra təcrübi əhəmiyyətli məhsullar-radiasiya yapışqanları, toz və dənəvər halında ionitlər və s. hazırlanır. Asfaltenlərdən quyuların qazılmasında, bitumlara əlavələr kimi də istifadə etmək olar. Vanadiumun istehsalı üçün asfaltenlər ən yaxşı xammaldır.

3.13.1. Qatran və asfaltenlərin miqdarının təyini. İşin yerinə yetirilməsi üçün tələb olunan cihazlar və reaktivlər:

Ekstraksiya qurğusu (yumrudibli kolba, ekstraktor və küreli soyuducu); hündürlüyü 1140 mm, daxili diametri 18 mm, yuxarı hissəsində (uzunluğu 250 mm, diametri 52 mm) rezervuarı olan şüşə adsorbsiya kalonu; diametri 90 mm olan şüşə buxarlandırıcı kasaları; həcmi 100, 200, 500 ml olan Erlenmeyer

kolbaları; hava termostatu (200°C); su hamamı; 50°C -yə qədər qaynayan petroley efir fraksiyası; n-heptan (etalon); toluol; etil spirti; spirt-toluol qarışığı (1:1); benzin-həllədici (rezin üçün); ASK markalı silikagel (dənəvər, ölçüsü 0,2-0,5mm).

Üsul neftdən (neft məhsulu) n-heptan və ya petroley efiri ilə asfaltenlərin ayrılması və süzgecdən süzməklə çıxarılmasına əsaslanır. Filtratda həll olmuş qatranlar silikagel üzərində adsorbsiyaya uğradılır və spirt-toluol qarışığı ilə desorbsiya edilir.

Analizə hazırlıq. Farfor kasaya onun $3/4$ həcmi qədər silikagel tökülür və 6 saat termostatda $180\pm 10^{\circ}\text{C}$ temperaturda saxlanılır. Sonra silikagel isti halda quru kolbaya keçirilir və həmin termostatda 15 dəqiqə qızdırılır. Kolbadakı silikageli havanın rütubətindən qorumaq üçün rezin tıxacla kip bağlanılır.

Adsorbsiya kalonunun aşağı hissəsinə şüşə pambıq qoyulur və otaq temperaturuna qədər soyudulmuş silikagel kiçik hissələrlə (100q-a qədər) kalona tökülür və kalon şaquli vəziyyətdə olmaq şərti ilə onun aşağı hissəsi işçi masasına çox ehtiyatla vurulmaqla içərisindəki silikagel sıxlaşdırılır. Sıxlaşdırılma kalonda silikagelin səviyyəsi sabit qalana qədər davam etdirilir. Sorbentin hündürlüyü kalonun hündürlüyündən 3-4 sm aşağı olmalıdır.

Şüşə kasa $105-110^{\circ}\text{C}$ temperaturda bir saat quruducu şkafda saxlanılır, sonra isə eksikatora 30 dəqiqə soyudulur və 0,0002 q dəqiqliklə çəkilir. Kağız süzgeçlər ağzı açıq büksdə bir saat $105-110^{\circ}\text{C}$ temperaturda saxlanılır, 30 dəqiqə eksikatora soyudulur və qapalı büksdə 0,0002 q dəqiqliklə çəkilir.

Yuxarıda göstərilən əməliyyatlar sabit çəki alınana qədər davam etdirilir. Bu halda xəta 0,0004 q-dan çox olmamalıdır.

Analizin aparılması. Neft və neft məhsulu nümunəsi 5 dəqiqə qarışdırılır və ondan 3-10 q çəkilərək ekstraksiya qurğusunun 500 ml-lik kolbasına (Erlenmeyer) tökülür. Nümunə 40 hissə n-heptan və ya 30 hissə petroley efiri ilə durulaşdırılır.

Neftdən (neft məhsulundan) asfaltenləri çökdürmək üçün nümunənin n-heptandakı məhlulu 16 saat qaranlıqda saxlanılır.

Asfaltenləri petroley efiri ilə çökdürmək üçün ekstraksiya

qurğusu yığılır. Qurğu temperaturu 50-55°C olan su hamamı üzərinə qoyulur və hamama isti su əlavə etməklə 30-35 dəqiqə qaynadılır (petroley efiri yanğına qarşı təhlükəli olduğu üçün elektrik qızdırıcısından istifadə etmək olmaz) və 30 dəqiqə başa çatdıqdan sonra qurğu su hamamı üzərində bir saat saxlanılır. Analiz günəş şüaları olmayan yerdə aparılmalıdır.

Asfaltenlərin təyini: Konusvari qıfa süzgəc «abı lenta» qoyulur və içərisində asfaltenlər çökmüş n-heptan məhlulu qıf-dan ehtiyatla süzülür. Sonra çöküntü n-heptan (petroley efiri) vasitəsilə digər süzgəcə keçirilir və yuyulur. Yuma prosesi süzgəcdən həlledici şəffaf axana və süzgəcdən buxarlandıqda onun üzərində yağ ləkələri qalmayana qədər davam etdirilir. Əgər süzgəc üzərində bərk asfaltenlər layı qalarsa onda onu az miqdar benzolda həll etmək və məhlulu kolbaya keçirərək yenidən asfaltenləri benzol ilə ekstraksiya etmək lazımdır.

Sonra süzgəc bükülərək ekstraktora qoyulur, məqsəd asfaltenlərlə birgə çökən qatran və parafinləri kənar etməkdir. Ekstraksiya qurğusunun kolbasına (100 ml-lik) 50 ml n-heptan (petroley efiri) tökülür. Qurğu yığılır və elektrik qızdırıcısı üzərinə qoyulur. Petroley efirindən istifadə etdikdə qurğu 50-55°C qızdırılmış su hamamı üzərinə qoyulur, n-heptanla ekstraksiya 1 saat, petroley efiri ilə isə 30 dəqiqə aparılır.

Ekstraksiyanın başlanğıcında qızdırılma elə aparılmalıdır ki, süzgəc çöküntü ilə birlikdə həlledici ilə tam əhatə olunsun, sonra isə əməliyyat dəqiqədə 2-4 damla filtratın düşməsi ilə aparılmalıdır.

Həlledici kimi n-heptan götürüldükdə ekstraksiya spirtlə də təkrar aparılır, məqsəd yüksək temperaturda əriyən serezinləri tam çıxarmaqdır. Buna görə ekstraksiya sona çatdıqda, kolba digər kolba ilə əvəz edilir, içərisinə 50 ml spirt tökülür və 5-10 dəqiqə ekstraksiya davam etdirilir. Ekstraksiyanın sonunda içərisində spirt və ya petroley efiri olan kolba həcmi 500 ml olan asfaltenlər çökmüş kolba ilə əvəz edilir və içərisinə 50-100 ml toluol tökülür. Ekstraksiya qurğusu qapalı elektrik plitəsi üzərinə qoyulur və ekstraksiya saniyədə 2-4 damla süzgəcatın düşməsi ilə aparılır. Əməliyyat asfaltenlər tam həll

olana və toluol kolbaya tam şəffaf yığılana qədər davam etdirilir. Sonra ekstrakt şüşə və ya Erlenmeyer kolbasına köçürülür və toluol şüşə qabdan buxarlandırılır. Asfaltenlər 105°C-də qızdırılmaqla sabit kütləyə gətirilir.

Alınan asfaltenlər parıltılı, kövrək, qara-qəhvəyi rəngli maddələrdir. Asfaltenlərin qeyri-şəffaf və mөлhəm şəklində olması isə onların tərkibində yağların, parafinlərin olmasını göstərir. Bu isə onların yenidən təkrar çökdürülməsini tələb edir.

3.13.2. Karben və karboidlərin təyini. Asfaltenləri toluolda həll etdikdən sonra həll olmayan qalıq süzgəc kağızı ilə birlikdə sabit çəkiyə gətirilir. Alınan çəkiddən süzgəcin çəkisini çıxdıqda fərq nümunədəki mexaniki qarışıq, karben və karboidlərə uyğun gəlir.

3.13.3. Silikagel qatranlarının təyini. Asfaltenləri süzgəcdən keçirib yuduqdan sonra alınan süzgəcat 250 ml-lik Erlenmeyer kolbasına keçirilir və 50-70 ml konsentrat (qalıq) qalana qədər n-heptan (petroleyn efiri) qovulur. Kolbada qalan konsentrat üzərinə etil spirti ekstraktı əlavə olunur və həlledici inert qazın iştirakilə tam distillə edilir. Qalıq 30-50 ml benzində həll edilir.

Silikagel doldurulmuş adsorbsiya kalonuna qıf ilə 200 ml benzin tökülür. Benzin silikagele hopduqdan sonra kranı bağlayıb kalona süzgəcatın konsentratı verilir, kolba az miqdar həlledici ilə yuyulur və məhlul kalona tökülür. Sonra kalona 100 ml benzin tökülür, məqsəd silikagelin səthini həlledici ilə örtməkdir. Kalonun yuxarı hissəsi pambıqla örtülür və sakit buraxılır. Sonra tıxacı açıb, kran vasitəsilə həlledicinin keçməsi tənzimlənir, belə ki, dəqiqədə 5 ml həlledici keçməlidir.

Kalonda benzinin səviyyəsi silikagelin səthinə çatdıqda, kalona benzin və toluol qarışığı (6:1 nisbətində) hər dəfə 100 ml olmaqla verilir, bu əməliyyat kalondan təmiz həlledici (yağsız) axana qədər davam etdirilir. Yuyulmaya 500-600 ml həlledici sərf olunmalıdır. Yağlar yuyulduqdan sonra həlledici tam axıdılır. İçərisində həlledici olan kolba təmiz, quru 500 ml-lik kolba ilə əvəz edilir.

Qatranların desorbsiyası üçün kalona kiçik hissələrlə

400ml spirt-toluol qarışığı verilir və proses kalondan axan həlledicinin rəngi şəffaflaşana qədər davam etdirilir.

Alınmış məhluldan su hamamı üzərində spirt-benzol qarışığı buxarlandırılır. Buxarlanma sorucu şkafda şüşə kasada aparılır, buna görə əvvəlcə şüşə kasanın sabit kütləsi tapılır. Qarışığı distillə etmək üçün Erlenmeyer kolbası və Libix soyuducusu olan qurğudan istifadə olunur. Distillə inert qaz iştirakında aparılır. Qalan quru qalıq quruducu şkafda 105-110°C-də qurudulur, sabit kütləsi müəyyən edilir. İki təyinat arasındakı fərq 0,001q-dan çox olmamalıdır.

Asfaltenlərin kütlə payı A, %-lə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$A = \frac{m}{m_1} 100.$$

Burada m – neft nümunəsinin (neft məhsulu) kütləsi, q, m₁ – asfaltenlərin kütləsi, q.

Karben və karboidlərin cəmi X₁, %-lə aşağıdakı kimi tapılır:

$$X_1 = \frac{m_2}{m} 100 - C,$$

Burada m – neft (neft məhsulu) nümunəsinin kütləsi, q; m₂ – həll olmayan qalıq ilə süzgecin və təmiz süzgecin kütlələri fərqi, q; C – mexaniki qarışıqların miqdarı, %; Silikagel qatranlarının kütlə payı X₂, %-lə:

$$X_2 = \frac{m_3}{m} 100$$

m – neftin (neft məhsulu) kütləsi, q; m₃ – qatranların kütləsi, q;

Asfalten, qatran, karben və karboidlərin paralel təyinatları arasındakı fərq aşağıda göstərilənlərdən çox olmamalıdır.

	Miqdarı →%	Kənara çıxmalar
Asfaltenlər	0,5-ə qədər	20
	>0,5	10
Qatranlar	10-a qədər	10
	>10	5
Karben və karboidlər	0,1-ə qədər	20
	>0,1	15

ÇALIŞMALAR

1. Hansı birləşmələrə asfalt-qatran birləşmələr deyilir?
2. Qatran-asfalten maddələrin tərkibi haqqında nəyi bilirsiniz?
3. Tərkibindəki qatran-asfalten birləşmələrə görə neftlər hansı qruplara bölünür?
4. Müxtəlif neftlərdə bu birləşmələrin miqdarı necə dəyişir, misallar göstərin.
5. Qatran-asfalten maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri haqqında bildiklərinizi açıqlayın.
6. Qatran-asfalten birləşmələrin neft məhsullarında olması hansı mürəkkəbləşmələrə səbəb olur?
7. Hansı üsullarla bu birləşmələri kənar etmək olar və onların tətbiq sahələrini göstərin.

φ

3.14. Neftlərdə oksigen və onun təyini

Neftlərdə oksigenin miqdarı 0,05 -3,6% (kütlə) intervalında dəyişir. Kükürlü birləşmələrdə olduğu kimi oksigenli birləşmələr də fraksiyalar üzrə qeyri-bərabər paylanmışdır.

Neftin distilləsi zamanı oksigenli birləşmələr (benzin fraksiyasında onlar yoxdur) əsas etibarilə kerosin fraksiyasından başlayaraq daha ağır fraksiyaların tərkibinə daxil olur. Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu intervalı artdıqca onların tərkibində oksigenin miqdarı da artır.

Dobryanskiyə görə neftdə olan oksigenin 90-95%-i qatran və asfaltenlərin payına düşür.

Oksigen neftlərdə müxtəlif sinif oksigenli birləşmələr -

turşular, fenollar, ketonlar, efirlər, peroksidlər və nadir hallarda isə laktonlar, furan birləşmələri və anhidridlər şəklində olur.

Neftin oksigenli birləşmələrini iki qrupa bölmək olar:

1. Turş xassəli oksigenli birləşmələr (turşular və fenollar);
2. Neytral xassəli oksigenli birləşmələr (mürəkkəb efirlər, ketonlar).

Neftin tərkibində olan turş xassəli oksigenli birləşmələrə - alifatik sıra turşular, izoprenoid quruluşlu turşular, fenollar, alitsiklik, aromatik və hibrid (qarışıq karbohidrogen radikalla-rını saxlayan) quruluşlu turşular (və fenollar) daxildir.

Neftin tərkibində olan turş xassəli oksigenli birləşmələrin məcmusuna neft turşuları deyilir. Əvvəllər isə onlara ~~neftin~~ turşuları deyilirdi.

Neftin tərkibindən ayrılmış və identifikasiya olunmuş oksigenli birləşmələr 3.15-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.15

**Neftlərdən identifikasiya olunmuş oksigenli birləşmələr
(V.A.Sokolov, M.A.Bestujev, T.V.Tixomolovun nəticələrinə görə)**

Birləşmə	Karbon atomlarının sayı	İdentifikasiya olunmuş birləşmələrin sayı	Neft
1	2	3	4
Turşular:			
alifatik bir əsaslı normal quruluşlu	C ₁ -C ₉	10	Kaliforniya
şaxəli:	C ₂₀ -C ₂₄	5	Bakı, Yaponiya
2-metiləvəzli	C ₁ -C ₅	2	Kaliforniya
2-, 3-, 4-metiləvəzli	C ₆	3	Texas,
2-, 3-, 4- və 5-metiləvəzli	C ₇	4	Bakı,
3-etiləvəzli	C ₇	1	Rumıniya
izoprenoid quruluşlu	C ₁₁ -C ₁₅	3	Kaliforniya
alifatik iki əsaslılar			
dimetilmalein (anhidrid)	C ₆	1	Texas
ftal	C ₈	1	
tsiklik:			
tsiklopentan karbon	C ₆	1	Kaliforniya
2-metiltsiklopentan karbon	C ₇	1	Bakı,

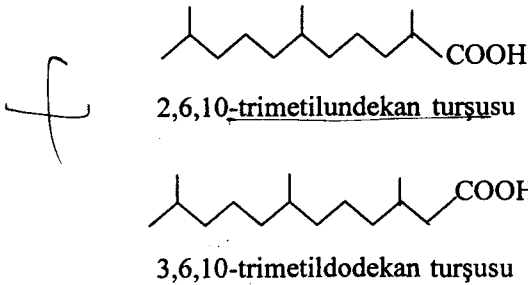
1	2	3	4
<i>Cədvəl 3.15-in davamı</i>			
3-metiltsiklopentan karbon	C ₇	1	Rumniya
2,2-dimetiltsiklopentan karbon	C ₈	1	
1,2,3-trimetiltsiklopentan karbon	C ₉	1	
tsikloheksan karbon	C ₇	1	
4-metiltsikloheksan karbon	C ₈	1	
2,2,6-trimetiltsikloheksan karbon	C ₁₀	1	
Tsiklopentilsirkə	C ₇	1	
2-metiltsiklopentilsirkə	C ₈	1	
2,3-dimetiltsiklopentilsirkə	C ₈	1	
2,3,4-trimetiltsiklopentilsirkə	C ₁₀	1	
3-metiltsiklopentilpropan	C ₉	1	
Ketonlar			
<i>alifatik:</i>			
Aseton	C ₃	1	Kaliforniya
Metiletilketon	C ₄	1	
Metilpropilketon	C ₅	1	
metilizopropilketon	C ₅	1	
Metilbutilketon	C ₆	1	
Etilizopropilketon	C ₆	1	
<i>tsiklik:</i>			
asetilizopropilmetiltsiklopentan	C ₁₁ -C ₁₅	1	Vilminqton
Fenollar			
Fenol	C ₆	1	Ukrayna, Rumniya, Texas Yaponiya
o- və p-krezollar	C ₇	3	
2,3-; 2,4-; 3,5-ksilenollar	C ₈	4	
2-naftol	C ₁₀	1	

Neft turşularından ən əhəmiyyətliləri naften turşuları və fenollardır.

Cədvəldən görüldüyü kimi neftin tərkibində müxtəlif oksigenli birləşmələr vardır. Neftin oksigenli birləşmələri içərisində ən çox öyrənilən neft turşularıdır. Neft turşularının müxtəlif neftlərdə miqdarı müxtəlifdir. Parafin əsaslı neftlərdə onların miqdarı az, naften əsaslı neftlərdə isə çoxdur. Benzin fraksiyasının tərkibində ancaq alifatik sıra turşular vardır. Bu turşular əsasən

normal və zəif şaxələnmis (yan zəncirdə bir metil qrupu olan) turşulardır. Hazırda neftlərdən tərkibində iyirmi beşə qədər karbon atomu saxlayan bütün normal quruluşlu turşular (alifatik) ayrılmışdır. Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca yan zəncirində iki və daha çox metil qrupu saxlayan şaxəli quruluşlu alifatik turşuların miqdarı artır.

Polimetil əvəzli alifatik turşulardan izoprenoid quruluşlu turşular xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Onların bir sıra nümayəndələri neftlərdən identifikasiya edilmişdir:



Neftin orta və yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarından ayrılan turşular əsas etibarilə naften turşularından ibarətdir (cədvəl 3.16).

Müxtəlif neftlərdə onların miqdarı 0,03-3,0% qədərdir.

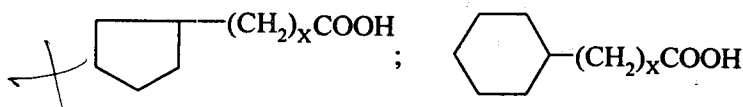
Cədvəl 3.16

Neft fraksiyalarında naften turşularının miqdarı, % (kütlə)

Neft	Xam neft	Distillat				
		solyar	qazoyl	iy	maşın	silindr
Balaxanı	1,76	2,48	1,60	2,98	2,68	1,90
Qrozni	1,00	1,60	4,10	4,00	-	3,00
Suraxanı	0,20	0,15	0,15	0,16	0,17	0,26
Kalujski	0,80	0,60	2,60	5,3	4,30	3,20
Dossor	0,80	-	0,80	1,10	2,70	4,60

Neftin tərkibində naften turşularının olması ilk dəfə 1874-cü ildə Eyxler tərəfindən (Bakı neftinin) kerosin fraksiyasını

qələvi ilə təmizlədikdə aşkar edilmişdir. Onlar əsasən beş və altı üzvlü polimetilen həlqəsindən ibarət monokarbon turşularıdır. Karboksil qrupu həlqəyə bilavasitə və ya bir neçə metilen qrupu vasitəsilə birləşə bilər.



$X = 0, 1, 2, 3$ və s.

Neftin yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarında kondensləşmiş həlqəli (həlqələrin sayı 1-5 olan) naften turşularının olması müəyyənləşdirilmişdir, lakin onlar çox az miqdardadırlar. Belə ki, tritsiklik naften turşularının neftə görə miqdarı 0,05%; tetratsiklik naften turşularının miqdarı 0,033% təşkil edir.

Naften turşuları suda pis həll olan, xüsusi iyli məlhəmvari konsistent şəklində maddələrdir. Onların əksəriyyəti kristallaşmır. Kimyəvi xassələrinə görə yağ turşularını xatırladırlar. Neft turşuları xloranhidridlər, anhidridlər, amidlər, mürəkkəb efirlər, nitritlər və bir sıra başqa birləşmələr əmələ gətirirlər. Naften turşuları qələvi və qələvi metallarla duzlar əmələ gətirirlər. Onların neft fraksiyalarının tərkibində olması arzu edilməzdir, çünki korroziyaya səbəb olurlar. Neft turşularını qələvilərlə işlədikdə onlar duz şəklində neft məhsullarının tərkibindən ayrılırlar. Bu işə neft məhsullarının keyfiyyətinin, istismar xassələrinin yaxşılaşmasına səbəb olur. Neft turşularını kerosin-qazoyl və yağ distillatlarının tərkibindən qələvilərlə ayırıldıqda əmələ gələn qarışıq «milonaft» adlanır. «Milonaft» sabun istehsalında, boy maddəsi, müxtəlif polimerlərin həlledicisi kimi və bakteriyalara qarşı işlədilir. Naften turşularının qələvi metallarla əmələ gətirdiyi duzlar suda yaxşı həll olur və kənd təsərrüfatında (heyvandarlıqda, bağçılıqda) insektisid və fizioloji aktiv maddələr kimi tətbiq olunur.

Texniki qarışıq olan «milonaft» mineral turşularla işlədikdə alınan qarışıq «asidol» (texniki naften turşuları) adlanır.

«Asidol» müxtəlif texniki məqsədlər üçün qatran, kərek, anilin boyalarının həlledicisi, şpalların çürüməsinin qarşısını alan maddə (onlara hopdurulur), ~~səbun istehsalında, rəngli lakların hazırlanmasında, toxuculuqda, antiseptik kimi işlədilir.~~

Neft turşuları içərisində ən əhəmiyyətli naften turşuları, xüsusilə onun duzları naftenatlardır. Naften turşusunun müxtəlif metallarla əmələ gətirdikləri duzlar sənaye əhəmiyyətlidir.

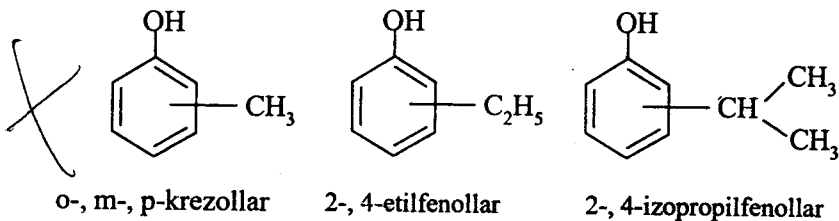
Naften turşularının natrium, kalium duzları ~~lepuşiyə yağların alınmasında emulqator, naftin susuzlaşdırılmasında de-emulqator kimi işlədilir.~~

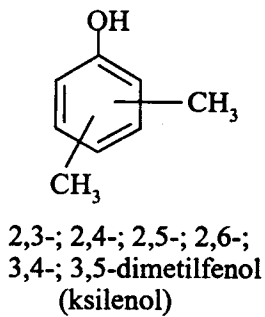
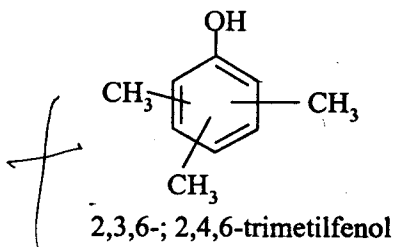
Naften turşusunun kalsium və alüminium duzları konsistent məlhəmlərin hazırlanmasında qatılaşdırıcı; kalsium, sink duzları motor yağlarına dispersləşdirici aşqar; xrom duzları antiseptik əlavə; qurğuşun, kobalt və manqan naftenatlar sikkativ kimi (olefinlərin polimerləşməsini sürətləndirən) lak sənayesində tətbiq olunur.

Alüminium-naftenatların skipidarda məhlulu lak kimi; manqan naftenat-parafinlərin oksidləşməsində katalizator; kimi istifadə olunur.

Naften turşularının Co, Ba, Zn, Sn, Al, Ni duzları yağlara əlavə; Cr duzları antielektrostatik aşqar; monotionaften turşularını isə Ag, Pd, Au, Se, Te, Bi, Co, Ni elementlərini ayırmaq üçün ən yaxşı ekstragent kimi istifadə olunur.

Neft turşuları içərisində ~~fenolun~~ miqdarına görə turşulardan sonra ikinci yeri tutur. Neftlərdə fenolun aşağıdakı nümayəndələri tapılmışdır.





Neftin tərkibində fenolların çox olmasına baxmayaraq hələ də onlar tam öyrənilməmişlər. Neft fenollarından ən çox öyrəniləni C₆-C₉ tərkibli fenollardır. Krezollar içərisində orto-izomer, ksilenollardan isə 2,4-; 2,5-dimetil fenollar üstünlük təşkil edir.

Neftlərin yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarında altı kondensləşmiş həlqəli fenolların olduğu aşkar edilmiş, lakin onların quruluşu tam öyrənilməmişdir.

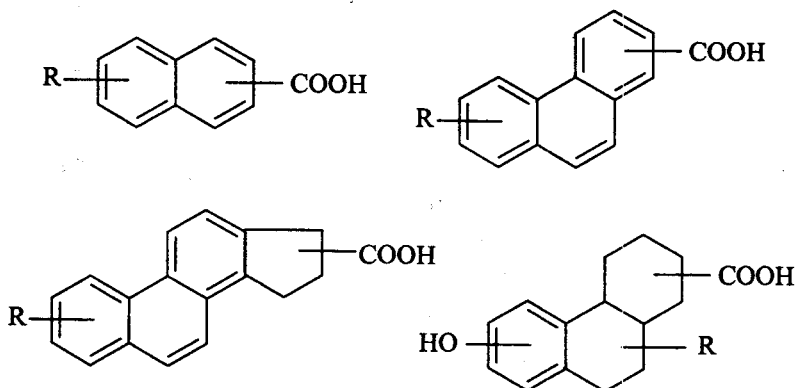
Neft məhsullarının tərkibində fenolların olması arzu edilmir, çünki onlar da neft məhsullarının istismar xassələrinə mənfi təsir göstərirlər. Digər tərəfdən fenollar əsasında bir sıra qiymətli məhsullar-stabilizatorlar, yağ və yanacaqlar üçün antioksidantlar, çox funksiyalı aşqarlar, plastik kütlələr və s. alınır. Bu baxımdan fenolların neft məhsullarının tərkibindən ayrılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Fenolları və naften turşularını ayırmaq üçün neft fraksiyalarını qələyilərlə işləyirlər. Bu zaman əmələ gələn fenolyatlar və naften turşularının duzlarını mineral turşularla işləyib, üzərinə soda əlavə etməklə su buxarı vasitəsilə fenollar qovulur. Göründüyü kimi, fenol və naften turşularına ehtiyac çoxdur. Gələcəkdə isə tələbat daha da artacaq. Lakin istər naften turşuları, istərsə də fenolların ehtiyatı məhduddur. Ona görə də neft fenolları və naften turşularının ehtiyatını artırmaq üçün onların sintetik üsullarla istehsalı üzvi və neft kimyəvi sintez qarşısında qoyulan ən zəruri məsələlərdən biridir.

Hazırda fenol daş kömürün quru distilləsindən və müxtəlif

sintetik üsullarla alınır. Sintetik üsullar içərisində əsas yeri fenolun kumoldan alınma üsulu tutur.

Qeyd etmək lazımdır ki, neftin digər sinif oksigenli birləşmələri də neft kimyəvi sintezdə müvəffəqiyyətlə xammal kimi işlədilə bilər. Lakin bu birləşmələrin neft məhsullarından çıxarılması, tərkibi və quruluşlarının öyrənilməsi sahəsindəki çətinliklər onların tətbiqinə imkan vermir.

Neftlərin tərkibində alifatik naften turşularından başqa müxtəlif ~~aromatik və qarışıq-naftenaromatik turşular~~, onların alkil törəmələrinin olması da müəyyən edilmişdir.



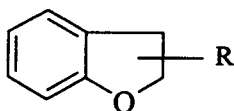
Bundan başqa neftin asfalt-qatranlı birləşmələrinin tərkibində asfaltogen turşuları da vardır. Onların tərkibində oksigendən başqa kükürd və ya azot atomu da olur. Bu turşuların quruluşu öyrənilməmişdir.

~~Neftin neytral xassəli oksigenli birləşmələri ən az öyrənilən sahədir. Onlara əsas etibarilə ketonlar (alifatik və tsiklik), efirlər (sadə və mürəkkəb), furan tipli birləşmələr və s. daxildir.~~

~~Neytral xassəli oksigenli birləşmələr içərisində nisbətən öyrəniləni ketonlardır. Kalfəniya neftinin benzin fraksiyasından bu tip ketonlar ayrılmış və indentifikasiya olunmuşdur. Tsiklik ketonlar neftin orta və yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarından ayrılmışdır (cədvəl 3.15).~~

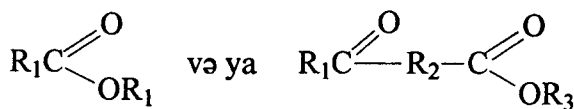
Neftin tərkibində olan sadə və mürəkkəb efirlərin əksəriyyəti onun yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarında toplanır.

Əksər kimyaçı tədqiqatçıların fikrincə sadə efirlər tsiklik birləşmələr olub, furan quruluşludurlar. Kaliforniya neftində sadə efirlərin aşağıda göstərilən nümayəndəsi tapılmışdır.



Alkildihydrobenzofuran

Mürəkkəb efirlərin tərkibi əsas etibarilə aromatik birləşmələrdən ibarətdir. Ümumi formulları:



3.14.1. Benzin, liqroin, kerosin və qazoyl distillatlarında birbaşa titrləmə yolu ilə turşuluğun təyini. Neft məhsullarında üzvi turşuluğun təyini iki qrupa bölmək olar:

1. Tədqiq olunan neft məhsullarının həlledicilərlə birlikdə birbaşa titrlənməsi.

2. Neft məhsullarından ekstraksiya vasitəsilə ayrılan turş birləşmələrin titrlənməsi.

İkinci üsuldən adətən tünd rəngli neft məhsullarında üzvi turşuların miqdarının təyində istifadə olunur.

Turşuların miqdarı turşuluq ədədi və ya turşuluq ilə xarakterizə olunur.

Tədqiq olunan 1 q neft məhsulunun neytrallaşmasına sərf olunan KOH-ın mq-la miqdarına *turşu ədədi*, 100 ml neft məhsullarının neytrallaşmasına sərf olunan KOH-ın mq-la miqdarına isə *turşuluq* deyilir.

Üzvi turşuların molekulyar kütləsi artdıqca turşu ədədi və ya

turşuluq azalır.

Açıq rəngli neft məhsulları (benzin, liqroin, kerosin və qazoyl) üçün turşuluq birbaşa titrləmə yolu ilə təyin olunur. Təyinat aşağıdakı kimi aparılır:

Həcmi 250 ml və əks soyuducu ilə birləşdirilmiş yastıdıbli kolbaya 50 ml 96%-li spirt tökülür və 5 dəqiqə müddətində qaynadılır. Qızdırılma elektrik plitəsində aparılır. İsti spirt dərhal KOH-ın 0,05 n spirtli məhlulu ilə titrlənir. Məhlula eyni zamanda 1-2 damla fenolftalein əlavə olunur. Titrlənmə çəhrayı rəng alınana qədər davam etdirilir. Sonra neytrallaşmış spirt üzərinə 50 ml tədqiq olunan neft məhsulu (benzin, liqroin, kerosin olduqda), dizel yanacaqlarından isə 20 ml əlavə olunur və qarışıq əks soyuducunun iştirakında yenidən 5 dəqiqə müddətində çalxalanmaq şərti ilə qızdırılır. Müddət başa çatdıqdan sonra isti qarışıq 0,05 n KOH məhlulu ilə 1-2 damla fenolftalein iştirakında titrlənir. Tədqiq olunan məhsulun turşuluğu aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$K = \frac{AT}{B} 100.$$

Burada A – titrlənməyə sərf olunan 0,05 n KOH məhlulunun həcmi, ml; B – tədqiq olunan məhsulun həcmi, ml; T – 0,05 n KOH məhlulunun titri, mq;

Təyinat zamanı alınan nəticənin düzgünlüyünü yoxlamaq üçün əməliyyat iki dəfə aparılır. İki yoxlama arasındakı fərq 0,1-0,15 mq arasında olmalıdır.

3.14.2. Birbaşa titrləmə yolu ilə yağ fraksiyalarında turşu ədədinin təyini. Yağ fraksiyalarının turşu ədədinin təyini aşağıdakı kimi aparılır: 100 ml-lik kolbaya analitik tərəzidə 0,01 q dəqiqliklə çəkilmiş 8-10 q yağ nümunəsi tökülür. Eyni həcmli kolbaya isə 50 ml 96%-li spirt tökülərək əks soyuducu ilə təchiz olunur və qarışdırılmaq şərti ilə elektrik peçində 5 dəqiqə müddətində qızdırılır. Qızdırılmış spirt isti halda 1-2 damcı fenolftalein iştirakında 0,05n KOH-ın spirtdəki məhlulu ilə neytrallaşdırılır.

İçerisində yağ nümunəsi olan kolbaya neytrallaşdırılmış spirt tökülür, əks soyuducu ilə birləşdirilir və elektrik sobasında 5 dəqiqə müddətində qarışıq çalxalanmaqla qızdırılır. Müddət başa çatdıqda qarışıq isti halda 0,05 n KOH məhlulu ilə (fenolftalein iştirakında) çəhrayı rəng alınana qədər neytrallaşdırılır.

Turşu ədədi aşağıdakı düstur ilə təyin edilir:

$$f \quad K = \frac{AT}{C}$$

burada K – turşu ədədi; A – titrlənməyə sərf olunan 0,05 n KOH-ın həcmi, ml; T – 0,05 n KOH-ın titri; C – yoxlanılan yağın kütləsi, mq.

Neft məhsullarının turşuluq və ya turşu ədədini təyin etmək üçün potensiometrik üsuldan da istifadə olunur. Adətən tünd rəngli neft məhsullarında təyinat zamanı bu üsul tətbiq olunur.

ÇALIŞMALAR

1. Neftin tərkibində hansı oksigenli birləşmələr vardır?
2. Oksigenli birləşmələri neçə qrupa bölmək olar? Əsaslandırın.
3. Neft turşularına hansı sinif oksigenli birləşmələr daxildir?
4. Naften turşuları hansı quruluşa malikdir və onları neft məhsullarından necə ayırmaq olar?
5. «Milonaft», «asidol» nədir və onların tətbiq sahələrini göstərin.
6. Naften turşularının neft məhsullarının tərkibində olması arzu edilmir. Nə üçün?
7. Naften turşularının sənaye əhəmiyyətli duzları hansılardır? Tətbiq sahələrini göstərin.
8. Neftin tərkibində olan aromatik karbon turşuları, fenol və onun törəmələri hansılardır?
9. Neftin neytral oksigenli birləşmələrindən olan izoprenoid quruluşlu turşular hansılardır?
10. Neftin neytral xassəli oksigenli birləşmələri haqqında nə bilirsiniz?

3.15. Benzinin karbohidrogen qrup tərkibinin təyini

Benzinin qrup tərkibini təyin etmək üçün anilin nöqtəsi, xromatoqrafik (FİA) və refraktometrik (dispersimetrik) metodlardan istifadə etmək olar.

Anilin nöqtəsi üsulu ilə benzinlərin qrup tərkibinin təyini. Neft məhsulları parafin, naften, aromatik və az miqdar işə heteroatomlu birləşmələrdən ibarətdir. Neft məhsulları, xüsusilə də avtomobil və reaktiv yanacaqları heterotomlu birləşmələrdən (oksigenli, kükürlü, azotlu) standartlarına uyğun gələne qədər təmizlənir. Buna görə də yanacaqların əsasən karbohidrogenlər qarışığından ibarət olması qəbul olunur.

Neft məhsullarından istifadə olunan zaman onların kimyəvi tərkibini bilmək lazımdır. Çünki, onların motor keyfiyyəti və başqa xassələri kimyəvi tərkibdən asılıdır. Məsələn, benzinləri, dizel yanacaqlarını xarakterizə edən oktan və setan ədədləri onların tərkibindəki müxtəlif sinif karbohidrogenlərdən və eləcə də onların quruluşlarından əsaslı surətdə asılıdır. Deməli, yanacaqların keyfiyyətini müəyyən etmək üçün onların tərkibini təşkil edən ayrı-ayrı qrup karbohidrogenlərin miqdarı təyin edilməlidir. Hazırda müasir analiz üsullarından (xromatoqrafiya) istifadə etməklə yanacaqların tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin əksəriyyətini həm vəsfi, həm də miqdarı təyin etmək olar. Lakin, yanacaqların motor keyfiyyətinin müəyyən edilməsində belə dəqiq analiz üsullarından istifadə olunması o qədər tələb olunmur. Buna görə də laboratoriyada neft fraksiyasında əsasən benzinlərin karbohidrogen qrupu, daha yüksək fraksiyaların işə struktur-qrup tərkibləri təyin edilir. Benzinin qrup tərkibini təyin etməyə başlamazdan əvvəl, onun düz distillə və ya kreking (termiki, katalitik və s.) benzini olması nəzərə alınmalıdır. Belə ki, düz distillə benzinləri üçün aromatik, naften və parafin karbohidrogenlərin miqdarı təyin olunduğu halda, kreking benzinləri üçün əlavə olaraq doymamış karbohidrogenlərin də miqdarı təyin edilir.

Anilin nöqtəsi üsulu ilə qrup tərkibini təyin etməyə başla-

mazdan əvvəl tədqiq olunan benzin aşağıdakı standart fraksiyalara (fr.) ayrılır.

- | | | |
|------------|---|--------------|
| I fr. q.b. | – | 60°C-ə qədər |
| II fr. | – | 60-95° |
| III fr. | – | 95-122° |
| IV fr. | – | 122-150° |
| V fr. | – | 150-175° |

I-benzol, II-toluol, III-ksilol fraksiyası adlanır. Q.b.-qaynama başlanğıcını göstərir. 60°C-ə qədər toplanan fraksiyada aromatik karbohidrogenlər olmur.

Düz distillə benzinlərində əvvəl aromatik karbohidrogenlərin miqdarı mövcud üsullarla təyin edilir, sonra isə həmin tədqiq olunan məhsuldan aromatik karbohidrogenlər çıxarılır. Bundan sonra qalan məhsulda naften karbohidrogenlərinin faizlə miqdarı təyin edilir. Aromatik və naften karbohidrogenlərin faizlə miqdarını 100-dən çıxmaqla parafin karbohidrogenlərinin miqdarı tapılır.

Lakin krekinq benzinlərinin karbohidrogen qrupu tərkibini təyin etmək üçün ilk növbədə mövcud üsullarla doymamış karbohidrogenlərin miqdarı təyin edilir və yerdə qalan hissədən doymamış karbohidrogenlər çıxarılır. Sonra isə ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlərin miqdarı yuxarıda göstərilən ardıcılıqla təyin edilir.

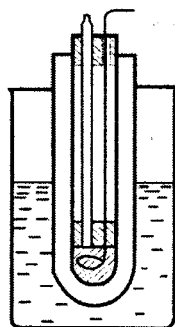
Doymamış karbohidrogenləri miqdarı təyin etmək üçün bir çox üsullar vardır. Bu üsullardan bəziləri 193, 203-cü səhifələrdə verilmişdir.

İndi isə düz distillə və krekinq benzinlərində anilin nöqtəsi üsulu ilə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı təyini ilə tanış olaq.

3.15.1. Anilin nöqtəsi üsulu ilə benzinlərdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı təyini. Karbohidrogenlər üçün xüsusi kütlə, şüasındırma əmsalı kimi, anilin nöqtəsi də əsas sabitlərdən biri hesab olunur. Tədqiq olunan fraksiyanın anilində tam həllolma temperaturuna anilin nöqtəsi və yaxud kri-

tik həllolma temperaturu deyilir. Aromatik karbohidrogenlər anilində yaxşı («oxşar birləşmələr bir-birində daha yaxşı həll olur» prinsipinə uyğun olaraq), naftenlər nisbətən pis, parafinlər isə pis həll olur. Deməli, tədqiq olunan məhsulun tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çox olduqda anilin nöqtəsi aşağı, parafin karbohidrogenlərin miqdarı çox olduqda isə yüksək olur. Müxtəlif sinif karbohidrogenlərin molekulyar kütləsi və qaynama temperaturu artdıqca onların anilin nöqtəsi də artır. Karbohidrogenlərin bu xassəsindən istifadə edərək, müxtəlif sinif karbohidrogenlər qarışığının anilində kritik həll olma temperaturuna əsasən aromatik karbohidrogenlərin miqdarı təyin edilir. İki cür anilin nöqtəsi təyin edilir: berabər həcmli, maksimal anilin nöqtəsi.

Anilin nöqtəsi 25-ci şəkildə göstərilən cihazda təyin edilir. Cihaz bir-birinin içərisinə tıxacla bərkidilmiş hündürlüyü 150 ± 3 mm, diametrləri 20 ± 3 və 40 ± 2 mm olan sınaq şüşələrindən və həcmi 750-800 ml olan kimyəvi stəkandan ibarətdir. Daxili sınaq şüşəsinə tıxacdan keçirilmiş termometr və alüminium (və ya şüşə) qarışdırıcı daxil edilir.



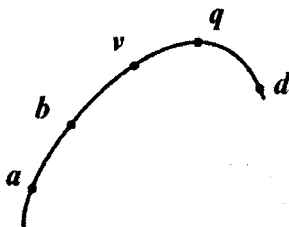
Şəkil 25. Anilin nöqtəsini təyin etmək üçün cihaz

Daxili sınaq şüşəsinə kimyəvi təmiz anilin (2-3 gün kalium əsası üzərində qurudulmuş, 3-4 dəfə hidrogen selində distillə edilmiş) tökülürək, üzərinə (tələb olunan miqdar) tədqiq olunan məhsul əlavə edilir. Termometrin ciyə kürəciyi anilin ilə tədqiq olunan məhsul təbəqəsinin tam ortasında şaquli vəziyyətdə dayanmalıdır. Sonra sınaq şüşələri 2/3 hissəsinə qədər su ilə doldurulub, azbest tor üzərinə qoyulmuş stəkana yerləşdirilərək ştativə bərkidilir. Kimyəvi stəkan tədricən qızdırılır. Qızdırılma zamanı anilin, tədqiq olunan məhsul qarışığı və stəkandakı su qarışdırılır. Qarışdırılma təbəqələr itənə qədər davam etdirilir və həmin anda temperatur qeyd edilir. Həmin temperatur iki təbə-

qenin bir-birində həll olma temperaturu kimi qəbul olunur. Gözlənilən anilin nöqtəsinə 5-10°C qalana qədər sistem elə qızdırılmalıdır ki, qarışığın temperaturu dəqiqədə 0,5^o-dən artıq qalxmasın. Qarışdırılma və qızdırılma dayandırılır. Bu zaman sistemin temperaturu tədricən azalır və termometrin civə yerləşən kürəciyinin bulantı ilə örtülməsi anında temperatur bir daha qeyd olunur və həmin temperatur da ~~anilin nöqtəsi~~ kimi qəbul olunur. Həllolma və bulanma temperaturları arasındakı fərq 0,2^o-dən çox olmamalıdır. «Bərabər həcmələr» üsulu ilə anilin nöqtəsinin təyində sınaq şüşəsinə 3 ml ~~anilin və 3 ml tədqiq olunan məhsul~~ əlavə edilir. Sonra isə yuxarıda ~~göstərilən qayda~~ ilə ~~anilin nöqtəsi~~ təyin edilir. «Maksimal anilin nöqtəsi»nin təyində isə sınaq şüşəsinə 2ml tədqiq olunan məhsul tökülərək, üzərinə 1,6 ml anilin əlavə edilir və qarışığın bulanma temperaturu yuxarıda göstərilən qayda üzrə təyin edilir. Sonra həmin qarışığın üzərinə 0,4 ml anilin əlavə edib, yenə də bulanma temperaturu təyin edilir (b-nöqtəsi). Bulanma temperaturunun qiyməti maksimuma çatıb, aşağı bulanma temperaturu (d-nöqtəsi) alınana qədər qarışığın üzərinə hər dəfə 0,4 ml anilin əlavə edilir və qarışığın bulanma temperaturu təyin edilir. Qeydə alınmış temperaturlar içərisində ən yüksək temperatur (q-nöqtəsi) tədqiq olunan neft məhsulu üçün «maksimal anilin nöqtəsi» kimi qəbul olunur (əyriyə bax) (şək. 26).

Anilin nöqtəsi üsulu ilə aromatik karbohidrogenləri miqdarı təyin edərkən əvvəlcə tədqiq edilən məhsul üçün «maksimal anilin nöqtəsi» təyin edilir. Həmin məhsulun tərkibindən aromatik karbohidrogenlər (krekinq benzinlərində isə həmçinin doymamış karbohidrogenlər də) çıxarıldıqdan sonra yenə də «maksimal anilin nöqtəsi», bir çox hallarda isə «bərabər həcmli anilin

nöqtəsi» təyin olunur. Təbiidir ki, «bərabər həcmli anilin nöqtəsi»ni təyin etməyə, «maksimal anilin nöqtəsi»ndə olduğun-



Şəkil 26. Maksimal anilin nöqtəsinin təyini zamanı alınan əyri.

dan az vaxt sərf olunur.

Anilin nöqtəsi üsulunun mahiyyəti ilə tanış olduqdan və anilin nöqtəsinin təyin olunma üsullarını öyrəndikdən sonra artıq tədqiq olunan fraksiyanın təhlilinə başlamaq olar.

Aromatik karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək üçün (düz distillə benzinlərində) tədqiq ediləcək fraksiyasının «maksimal anilin nöqtəsi» tapılır. Bu temperatur t_1 ilə işarə olunur. Sonra isə fraksiyadan aromatik karbohidrogenlər çıxarılır və qalığın, yəni aromatiksizləşdirilmiş hissənin anilin nöqtəsi yenidən təyin edilir. Bu temperatur isə t_2 ilə işarə edilir, t_2 və t_1 arasındakı fərq əsasən aromatik karbohidrogenlərin çəki faizlə miqdarı tapılır. Aromatik karbohidrogenləri ayırmaq üçün 98%-li sulfat turşusundan və yaxud silikageldən istifadə olunur. İşin gedişi irəlidə ətraflı verilmişdir.

Tədqiq olunan fraksiyanın tərkibində doymamış karbohidrogenlər olmadıqda, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı aşağıdakı formulaya əsasən hesablanır:

$$A = k(t_2 - t_1). \quad (1)$$

Burada A – tədqiq olunan fraksiyada aromatik karbohidrogenlərin miqdarı (%-lə); k – aromatik karbohidrogenlərin anilin əmsalı (bu əmsal qarışığın anilin nöqtəsini 1°C aşağı salan aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarıdır); t_1 – ilkin fraksiyanın maksimal anilin nöqtəsi; t_2 – həmin fraksiyadan aromatik karbohidrogenlər çıxarıldıqdan sonra onun maksimal anilin nöqtəsidir.

Aromatik karbohidrogenlərin təbiəti, tədqiq olunan fraksiyanın tərkibi və bəzi başqa faktorlar k əmsalının qiymətinə təsir edir. Elə buna görə də bu faktorların təsirini aradan qaldırmaq məqsədi ilə tədqiq olunan benzin, tərkibcə bir-birinə yaxın olan aromatik karbohidrogenlərə uyğun standart fraksiyalara ayrılır. Lakin 175° -dən yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarda anilin nöqtəsi üsulu ilə onların tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək düzgün hesab edilə bilməz. Çünki bu fraksiyalarda monotsiklik aroma-

tik karbohidrogenlərlə yanaşı müəyyən miqdar bitsiklik aromatik birləşmələr də olur.

Krekinq benzinlərində aromatik karbohidrogenlərin miqdarını təyin etdikdə istifadə olunan (1) formuluna fraksiyada olan doymamış karbohidrogenlərə görə müəyyən düzəliş verilir. Bunun üçün krekinq benzinində olan doymamış karbohidrogenlərin miqdarını və onlar üçün olan anilin əmsalını bilmək lazımdır (3.20-ci cədvələ bax). Tədqiq olunan fraksiyada aromatik karbohidrogenlərin miqdarı (%-lə) aşağıdakı formula ilə hesablanır:

$$A = K_A \left[(t_2 - t_0) - \frac{D}{2K_D} \right].$$

Burada K_A – aromatik karbohidrogenlər üçün anilin əmsalı; K_D – doymamış karbohidrogenlər üçün anilin əmsalı; (K_A və K_D -nin qiymətləri cədvəldən götürülür); t_2 – sulfat turşusu vasitəsi ilə doymamış və aromatik karbohidrogenlər çıxarılmış tədqiq olunan fraksiyanın bərabər həcmli anilin nöqtəsi; t_0 – tədqiq olunan fraksiyanın maksimal anilin nöqtəsi; D – həmin fraksiyada olan doymamış karbohidrogenlərin faizlə miqdarı.

Cədvəl 3.20

Aromatik karbohidrogenləri miqdarı təyin etmək üçün K_A və K_D anilin əmsalları

Fraksiyanın qaynama temperaturu, °C	Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı			K_D
	K_A			
	20%-ə qədər	20-40%	Doymamış k/hidrogenlərin orta molekul kütləsi	
60-95	1,20	1,18	93	2,3
95-122	1,22	1,20	110	2,6
122-150	1,30	1,22	126	2,8
150-175	1,40	1,30	142	3,1
175-200	1,46	1,40	163	3,3

Əgər tədqiq edilən fraksiyanın içərisində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 20-30%-dən çox olarsa, o anilində adi otaq temperaturunda həll olur. Belə neft fraksiyalarının anilin nöqtəsini təyin edərkən onun anilinlə qarışığının soyudulması tələb olunur. Lakin, çox vaxt fraksiyanın tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çox olduqda həmin fraksiyanın bir hissəsindən aromatik və doymamış karbohidrogenlər çıxarılır. Aromatik və doymamış karbohidrogenlərdən təmizlənmiş hissə ilə tədqiq olunan fraksiya 1:1 çəki nisbətində qarışdırılır. Başqa sözlə durulaşdırılır. Sonra isə qarışığın maksimal anilin nöqtəsi təyin edilərək aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarı aşağıdakı formula ilə hesablanır:

$$A = 2K_A \left[(t_2 - t_1) - \frac{D}{2K_D} \right]$$

Fraksiyalara ayrılmış benzində aromatik karbohidrogenlərin miqdarını aşağıdakı formula ilə hesablamaq olar:

$$A_x = \frac{A \cdot F}{100}$$

Burada A_x – benzinin içərisində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı (%-lə); A – fraksiyada aromatik karbohidrogenlərin miqdarı (%-lə); F – benzinin tərkibində tədqiq edilən fraksiyanın miqdarı (%-lə).

Krekinq benzinlərinin tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarını başqa qayda ilə də təyin etmək olar. Bunun üçün əvvəl benzin yuxarıda göstərilən fraksiyalara ayrılır. Sonra isə fraksiyaların bu və ya digərində doymamış karbohidrogenlərin miqdarı təyin edilir. Həmin fraksiyanın tərkibində doymamış karbohidrogenlər yarımxlorlu kükürlə təmizlənir (yarımxlorlu kükürlə doymamış karbohidrogenlərin ayrılması üsulu irəlidə ətraflı verilmişdir).

Tədqiq olunan fraksiyadan doymamış karbohidrogenlər

ayrıldıqdan sonra onun tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artıq öyrəndiyimiz metodla təyin edilir. Alınmış nəticələrə əsasən aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$a_1 = a \frac{100 - g}{100}$$

Burada a_1 – ilkin fraksiyada aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarı; a – doymamış karbohidrogenlər ayrıldıqdan sonra qalan məhsulda aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarı; g – ilkin fraksiyada doymamış karbohidrogenlərin faizlə miqdarı.

Benzinin tərkibində olan aromatik və doymamış karbohidrogenlərin miqdarı təyin edildikdən sonra onlar yerdə qalan hissənin tərkibindən çıxarılır. Sonra isə aromatik və doymamış karbohidrogenlərdən təmizlənmiş fraksiyanın tərkibində olan naftən və parafin karbohidrogenlərin miqdarı təyin edilir.

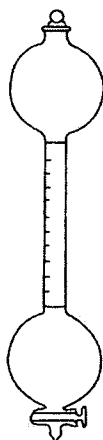
3.15.2. Düz distillə benzinlərinin tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşma üsulu ilə ayrılması. Aromatik sıra birləşmələrin qatı sulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq uyğun sulfoturşular əmələ gətirməsi üzvi kimya kursundan məlumdur. Bu reaksiyadan istifadə edərək neft fraksiyalarının tərkibində olan aromatik karbohidrogenləri ayırmaq və eləcə də onun miqdarını müəyyən etmək olar. Fraksiyanın sulfat turşusu ilə işlənməsi zamanı bir hissənin miqdarının artması (sulfat turşusu), digərinin isə azalması (benzin fraksiyası) hadisəsi baş verir. Bu prinsiptən istifadə etməklə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı təyin edilir. Bu məqsədlə sulfator (şəkil 27) adlanan xüsusi cihazdan istifadə edilir.

Sulfatora 98,5%-li 50 ml sulfat turşusu töküüb, onun üzərinə tədqiq edilən məhsuldan 25 ml əlavə edilir. Sonra sulfatorun ağzı tıxacla bağlanaraq, qarışıq çalxalanır. Hər dəfə qarışıq çalxalandıqdan sonra sulfatorun kran olan tərəfi yuxarı saxlanaraq kran açılır və sistemdə yaranan qaz və buxar havaya buraxılır (bu zaman ehtiyatlı olmaq lazımdır). Təcrübə zamanı sulfatorun qızması müşahidə edilərsə onda sulfator su ilə soyudulur.

Sulfolaşma sona çatdıqdan sonra sulfator ştativə bərkidilərək 2 saat müddətində sakit buraxılır. Bu zaman əmələ gələn sulfoturşular sulfat turşusu təbəqəsinə keçir. Tədqiq edilən fraksiyanın həcmində baş verən dəyişilmə sulfatorun dərəcəli şkalası ilə hesablanır.

Aromatik karbohidrogenlərin həcmi (faizlə) miqdarı aşağıdakı formula ilə hesablanır:

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



Şəkil 27. Sulfator

Burada A-tədqiq edilən fraksiyada olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı; V – götürülmüş fraksiyanın həcmi, ml; V₁ – sulfolaşmayan hissənin həcmi, ml; d – həmin fraksiyanın xüsusi kütləsidir. Bu üsul krekinq benzinlərinə tətbiq edilir.

Sulfolaşmadan sonra alınan hissə əvvəl su, qələvi, sonra isə yenidən neytral reaksiyaya qədər su ilə yuyulur və kalsiumxlorid üzərində qurudulur. Qurudulmuş hissənin maksimal anilin nöqtəsi təyin edilir.

3.15.3. Düz distillə benzinlərində olan aromatik karbohidrogenlərin xromatoqrafik adsorbsiya üsulu ilə ayrılması. Üsul, aromatik karbohidrogenlərin başqa sinif karbohidrogenlərə nisbətən silikagel üzərində daha yaxşı adsorbsiya olunmasına əsaslanır.

Müxtəlif sinif karbohidrogenlər qarışığı silikagel üzərindən keçirildikdə, aromatik karbohidrogenlər silikagel üzərində adsorbsiya olunaraq ayrılır. Sonra isə silikagelin üzərində daha yaxşı adsorbsiya olunan maddələrin köməyi ilə (məs. etil spiriti) adsorbsiya olunmuş aromatik karbohidrogenlər sıxışdırılıb çıxarılır. Deməli, xromatoqrafik adsorbsiya üsulundan istifadə etməklə benzinlərin tərkibində olan aromatik karbohidrogenləri ayırmaq olur. Eyni zamanda həmin benzinin tərkibində olan

aromatik karbohidrogenlərin miqdarını da təyin etmək mümkündür. Təcrübəyə başlamazdan əvvəl istifadə olunan silikagel hazırlanır və onun aktivliyi təyin edilir.

MDB ölkələrində KSM, ŞSM, və MSM markalı silikageldən istifadə edilir. Benzinlərdən aromatik karbohidrogenləri ayırmaq üçün 40 nömrəli ələkdən keçən və 80 nömrəli ələkdən keçməyən silikagel fraksiyasından istifadə edilir (bu nömrələr uyğun olaraq 100 və 200 meşə uyğun gəlir). Toplanmış fraksiya 2 nömrəli şüşə süzgeçli qıfda 6-7 dəfə qaynar distillə edilmiş su ilə yuyulduqdan sonra 70-80°C temperaturda qarışdırılmaqla axıcı hala gəlincəyə qədər qızdırılır. Sonra isə 150-255°C-də 6 saat müddətində qurudulur və içərisində kalsiumxlorid olan eksikatora soyudulur. Hazırlanmış silikageldən istifadə olunur və yaxud ağzı kip bağlanmış qabda saxlanılır. Silikagel hazırlandıqdan sonra onun adsorbsiya aktivliyi təyin edilir. Həcmmlə 10% benzol, 90% n-heptan qarışıqından 100q silikagelin adsorbsiya edə bildiyi benzolun miqdarı həmin silikagelin aromatik karbohidrogenlərə görə adsorbsiya aktivliyi qəbul olunur. Silikagelin adsorbsiya aktivliyi aşağıdakı formula ilə hesablanır:

$$K_1 = \frac{a \cdot b \cdot 100}{(100 - b) \cdot g} \text{ ml və } K_2 = K_1 \cdot d \cdot q$$

Burada K_1 – götürülmüş 100 q silikagelin aktivliyi (benzolun millilitrləri ilə ifadə olunmuş); K_2 – götürülmüş 100 q silikagelin aktivliyi (benzolun qramları ilə ifadə olunmuş); a – ayrılan təmiz n-heptanın miqdarı (ml); b – ilkin qarışıqda benzolun miqdarı (həcmi, %); g – götürülən silikagelin miqdarı (q -la); d – benzolun xüsusi kütləsi.

Silikagelin aktivliyini təyin etmək üçün 28-ci şəkildə göstərilən 1 №-li kalondan istifadə edilir. Əvvəlcə kalona aşağı hissədən keçə bilməyən silikagel dənəsi salınır və onun üzərinə hazırlanmış silikageldən 10 q tökülür. Silikagelin boruya kip doldurulması tələb olunur. Silikagelin səviyyəsi sabit qalana qədər şüşə boru aşağı hissədən yuxarıya qədər barmaqla ya-

vaş-yavaş vurulur. Sonra silikagelin üst səthinə süzgəc kağızından kəsilmiş dairəcik qoyularaq borunun aşağı və yuxarı tərəfi bağlanır. Boru xarici köynəyə keçirilir, şaquli vəziyyətdə ştativə bərkidilir. Yay zamanı təcrübə apararkən xarici köynəkdən keçirilən su soyudulmalıdır.

Silikagel soyuduqdan sonra borunun aşağı və yuxarı tərəfi açılır, uzunquyruqlu qıf vasitəsi ilə kalona 20 ml əvvəlcədən hazırlanmış (həcmcə 10% benzol və 90% n-heptan) qarışıq verilir. Qarışığın şüasındırma əmsalına əsasən (cədvəl 3.21) onun tərkibi əvvəlcədən yoxlanılır.

Kalonun altına kiçik ölçülü silindr qoyulur (10-15 ml-lik). Qarışığın süzülmə sürəti elə nizamlanmalıdır ki, 3-4 saniyədə silindrə 1 damcı (0,02 ml) maddə düşsün. Əgər təcrübə düzgün aparılsa 20 ml qarışıq 1 saat müddətində süzülüb qurtarmalıdır.

Cədvəl 3.21

Şüasındırma əmsalına əsasən benzol-n-heptan qarışığında benzolun miqdarı təyini (həcmi, %)

Benzolun miqdarı	n_D^{20}	Benzolun miqdarı	n_D^{20}	Benzolun miqdarı	n_D^{20}
0,0	1,3878	35,0	1,4242	70,0	1,4638
5,0	1,3927	40,0	1,4296	75,0	1,4637
10,0	1,3977	45,0	1,4352	80,0	1,4788
15,0	1,4029	50,0	1,4408	85,0	1,4819
20,0	1,4081	55,0	1,4462	90,0	1,4881
25,0	1,4132	60,0	1,4520	95,0	1,4946
30,0	1,4187	65,0	1,4578	100,0	1,5010

Kalona tökülmüş qarışıq silikagel tərəfindən udulduqdan sonra, oraya əlavə olaraq 1-2 sm hündürlüyündə silikagel, sonra 3-4 ml etil spirti əlavə edilir. Spirt silikagelə hopduqda adətən yeni qarışıqla spirt arasında sarı halqanın alınması müşahidə edilir. Əmələ gələn sarı halqa düzgün olmayan şəkllə düşsə və silikagel ayrı-ayrı təbəqələrə ayrılarsa onda təcrübə düzgün hesab olunmur (silikagel kalona kip doldurulmayıb). Belə halda kalon yenidən doldurulur və təcrübə təkrar edilir.

Spirit silikagelə tamamilə hopduqdan sonra kalona 20-30 ml distillə edilmiş su tökülür.

Şübhesiz ki, kalona tökülmüş spirt benzolu, benzol da öz növbəsində n-heptanı sıxışdıraraq sistemdən çıxarır.

Aşağıdan ayrılan n-heptanın təmizliyi şüasındırma əmsalına görə müəyyən edilir. Silindrə toplanan heptanın üzərinə düşən benzol damcılarının diffuziyasından sonuncunun gəlməyə başlaması müəyyən edilir. Diffuziya axını müşahidə edildikdə düşən damcılarda benzolun olması formalit reaksiyası ilə yoxlanılır. Bunun üçün saat şüşəsi üzərinə bir damcı formalin, 1-2 ml qatı sulfat turşusu tökülür və onların üzərinə kalondan düşən qarışıqdan bir damcı salınır. Qırmızı rəngin alınması benzolun olmasını göstərir.

Kalonda benzol çıxmağa başladığı anda silindrə toplanan n-heptanın miqdarı qeyd olunur. Bu zaman şüasındırma əmsalı və formalit ədədini təyin etmək üçün sərf olunan n-heptanın miqdarı da nəzərə alınır.

Təcrübə sona çatdıqdan sonra silikagel regenerasiya edilməlidir. Bunun üçün silikagel doldurulmuş boru köynəkdən çıxarılaraq 100-120°C-ə qədər qızdırılmış elektrik sobasına qoyulur və orada 3-4 saat müddətində saxlanır. Sonra silikagel borudan bir qaba tökülərək quruducu şkafta 150-155°C temperaturda 5-6 saat qurudulur və ağzı kip bağlanan qaba tökülərək saxlanılır.

Silikagelin aktivliyi təyin edildikdən sonra tədqiq edilən benzindən aromatik karbohidrogenlərin ayrılması əməliyyatına başlanılır.

Düz distillə benzinlərindən aromatik karbohidrogenləri çıxarmaq üçün 28-ci şəkildə göstərilən 2N_e-li kalondan istifadə edilir. Ölçü etibarlı ilə nisbətən böyük olan bu kalon yuxarıda göstərilən qayda üzrə doldurulur.

Bu metodla aromatik karbohidrogenləri ayırmaq üçün tədqiq edilən benzinin tərkibində olan aromatlərin miqdarı təqribi olaraq bilinməlidir.

Kalona silikagel doldurulduqdan sonra onun miqdarına və aktivliyinə əsasən təcrübə üçün götürülecək benzinin miqdarı hesablanır. Hesablama aşağıdakı formula ilə də aparılır:

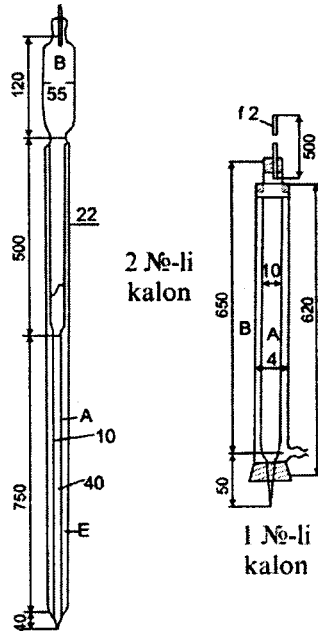
$$Y = \frac{k_1 \cdot g \cdot K}{A} \text{ ml.}$$

Burada Y – kalona tökülən benzinin miqdarı (ml); g – silikagelin miqdarı (q-la); k_1 – silikagelin aktivliyi; K – götürülmüş silikagel üçün əmsal; A – tədqiq edilən benzində olan aromatik karbohidrogenlərin həcmi miqdarı (%-lə).

Təcrübə ayırıcı mayedən istifadə etməklə aparılırsa onda $K=0,8$, əks halda isə $K=1$ götürülür (ayırıcı maye kimi pentan və izopentandan istifadə edilir).

Kalona tökülmüş benzin silikagel tərəfindən udulduqdan sonra, oraya 30 ml etil spirti tökülür. Benzinlə spirt arasında normal halqa (sarı) alınarsa onda təcrübəni davam etdirmək olar. Spirt tam udulduqdan sonra kalona o qədər distillə suyu tökülür ki, təcrübə qurtarana qədər silikagel üzərində su təbəqəsi qalsın.

Təcrübə zamanı vaxt keçdikcə kalondan tökülən mayenin axma sürəti azalır. Əgər kalondan bir damcının düşməsi üçün 10 saniyədən çox vaxt sərf olunursa onda kalonun yuxarı hissəsində sıxılmış azot və ya karbon qazı vasitəsi ilə təzyiq yaranır. Təzyiq o dərəcədə yaradılmalıdır ki, hesablayıcıdan keçən qabarcıqların sayı ölçü silindrinə düşən maye damcılarının sayına bərabər olsun. Silindrə yığılan mayenin (parafin və naf-



Şəkil 28. Adsorbsiya kalonu

ten karbohidrogenləri) miqdarı götürülən benzinə görə 80-90% olduqda diffuziya axınının yaranmasına ciddi fikir verilir. Difuziya axını yaranana kimi qəbuledici yenisi ilə əvəz edilir. Toplanmış birinci filtratın şüasındırma əmsalı təyin edilir. Filtratın şüasındırma əmsalı aromatik karbohidrogenlərin şüasındırma əmsalına bərabər olana qədər aralıq fraksiya toplanır. Bundan sonra qəbuledici yenisi ilə əvəz edilir, aromatik karbohidrogenlər və sərhəd təbəqəsində yerləşən maye bir yere yığılır. Sonuncu qəbuledicidə olan maye aromatik karbohidrogenlərlə spirtin qarışığından ibarətdir. Qarışığı su ilə yumaqla aromatik karbohidrogenləri spirdən ayırmaq olur.

Aralıq fraksiyanı yuyucu mayedən istifadə etməklə də ayırmaq olar. Yuyucu maye olaraq pentan və izopentandan istifadə edilir. Bu halda, kalona benzin töküldükdən sonra, ora götürülmüş silikagelin 1q-ı üçün 0,35 ml yuyucu maye tökülür. Yuyucu maye udulduqdan sonra kalona 30 ml spirt və nəhayət distillə edilmiş su tökülür. Yuyucu maye kimi pentandan istifadə etdikdə kalondan çıxan fraksiyanın şüasındırma əmsalı pentanın şüasındırma əmsalına uyğun gəldiyi an parafin və naften karbohidrogenlərin sonu hesab olunur. Bu zaman qəbuledici yenisi ilə əvəz edilir. Həmin qəbulediciyə pentan, aromatik hissə və spirtin bir hissəsi toplanır. Spirt su ilə yuyulur, yerdə qalan hissə isə qurudularaq distillə edilir.

Nəticədə tədqiq edilən benzinin tərkibində olan aromatik karbohidrogenlər ayrılır. İlk filtratın tərkibi naften və parafin karbohidrogenlərdən ibarət olur. Bu qarışıqdan tədqiqat üçün istifadə edilir. Yeni onun maksimal anilin nöqtəsi təyin edilir.

3.16. Doymamış karbohidrogenlərin miqdarı təyini üsulları

Neft məhsullarında doymamış karbohidrogenləri miqdarı təyin etmək üçün yod və brom ədədi üsullarından istifadə edilir. Bu üsullarla nümunədə doymamış karbohidrogenlərin miqdarı təyini ikiqat rabitəyə halogen birləşməsinə əsaslanır. Bir çox hallarda birləşmə reaksiyası ilə yanaşı, müəyyən qədər

əvəz etmə reaksiyasının da getməsi nəzərə alınaraq artıq sərflənmiş halogenin miqdarı ayrılan hidrogen-halogenid turşusunun miqdarına əsasən müəyyən edilir. Yod və brom ədədi üsulları ilə neft məhsullarında doymamış karbohidrogenlərin miqdarı analizindən alınan nəticələrin müqayisəsi göstərir ki, bu üsullar o qədər də dəqiq deyildir. Lakin sadəliyi və asanlıığı ilə fərqlənən bu üsullar neft praktikasında geniş tətbiq olunur.

Namyotkin yod ədədi üsulunu oksigen ədədi üsulu ilə əvəz etməyi təklif etmişdir. Bu üsulda tədqiq edilən nümunə benzoil peroksidin xloroformdakı məhlulu ilə titrlənir. Eyni zamanda bu məqsədlə hidrogen ədədi üsulu da təklif olunmuşdur. Lakin, göstərilən üsulların hər ikisi yod və brom ədədi üsullarından heç bir cəhətdən üstün deyildir.

3.16.1. Yod ədədinin təyini üsulları. 100 q neft məhsuluna birləşən yodun qramlarla miqdarına yod ədədi deyilir.

Yod ədədinin təyin edilməsi üçün ən çox yayılmış üsullar aşağıdakılardır:

1. Marqoşes;
2. Hübl;
3. Hübl-Valler;
4. Qalle-Bom;
5. Viys.

Bu üsullar mahiyyət etibarını ilə eyni olub bəzi əlamətlərinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Bu üsullarla alınan nəticələr bir-birindən fərqlənir. Məs: Hübl və Hübl-Valler üsulu ilə alınan nəticələr bir-birinə çox yaxın olur. Çünki, bu üsullar bir-birindən çox az fərqlənir; sürətli Marqoşes üsulu isə alınan nəticələr ilə Qalle-Bom üsulundan alınan nəticələrdən çox fərqlənir və s.

Yuxarıda göstərilən bütün üsullarda mühitdəki yodun artıq miqdarı natrium-tiosulfatla ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) titrlənir.

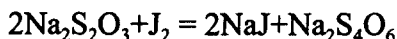
3.16.2. Marqoşes üsulu. Marqoşes üsulu standart üsul kimi təyyarə, T-1 və başqa yanacaqların yod ədədinin təyin edilməsində tətbiq edilir.

Lazım olan qablar və reaktivlər: Titrləmə üçün iki ədəd büret; Həcmi 0,8-1 ml olan ampullar; Həcmi 400-500 ml olan

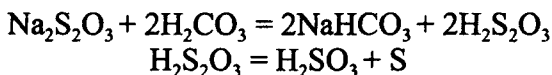
boğazı cilalanmış (§ 29) Erlenmeyer kolbası və cilalanmış tıxac (§ 29); 95%-li etil spirti; Natrium-tiosulfatın ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 n məhlulu; Sublimasiya olunmuş yodun 96%-li etil spirtində 0,2 n məhlulu; Təzə hazırlanmış nişasta məhlulu.

İndi isə natrium-tiosulfat (0,1n) məhlulunun və yüksək təmizlikdə yodun hazırlanması ilə tanış olaq.

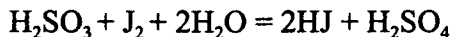
Hazırlanmış natrium-tiosulfat məhlulu sərbəst yodun miqdarını təyin etmək üçün istifadə olunur. Reaksiyanın tənliyini belə yazmaq olar:



Reaksiyanın sonunu təyin etmək üçün indikator kimi təzə hazırlanmış nişasta məhlulundan istifadə edilir. Tənlikdən aydın olur ki, 1 qram-atom yoda 1 qram-molekul natrium-tiosulfat ekvivalentdir. Lakin, natrium-tiosulfatın bir molekulunda beş molekul kristallaşma suyu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) olduğunu nəzərə alaraq, natrium-tiosulfatdan 0,1n məhlul hazırlamaq üçün üzərində nişan xətti olan 1 l-lik ölçü kolbasına $248,3:20=12,4$ q maddə töküb onu cizgiyə qədər distillə olunmuş suda həll etmək lazımdır. Distillə olunmuş suyun tərkibində həll olmuş şəkildə olan karbon turşusu natrium-tiosulfatla aşağıdakı tənlik üzrə reaksiyaya girir:



Reaksiya tənliklərindən aydın olur ki, məhlulda sərbəst sulfid turşusu əmələ gəlir. Əmələ gələn sulfid turşusu isə titrəmə zamanı yodla reaksiyaya girir:



Nəticədə natrium-tiosulfatın titri dəyişir. Buna görə də təzə hazırlanmış natrium-tiosulfat məhlulunun titri 8-14 gün ərzində dəyişir. Ancaq məhlulda olan karbon qazının hamısı re-

aksiyaya girib qurtardıqdan sonra natrium-tiosulfatın titri sabitləşir. Natrium-tiosulfat məhlulunun hazırlanması üçün istifadə edilmiş distillə suyu əvvəlcədən (karbon qazını çıxartmaq məqsədi ilə) xeyli qaynadılır.

Hazırlanmış 0,1n natrium-tiosulfat məhlulunun dəqiq titrini təyin etmək üçün (yodun qramlarla ifadə olunmuş titrini təyin etmək üçün) onu 0,1 n yod məhlulu ilə titrləyirlər (yod məhlulunda xlor və brom qarışıqları olmamalıdır).

Kristallik yodu sublimasiya etməklə xlor və bromdan təmizləmək olar. Bu məqsədlə 5-6 q yoda 1q hesabı ilə KJ qarışdırılır və məlum qayda ilə sublimasiya edilir.

Natrium - tiosulfat məhlulunun (0,1n) titrini təyin etmək üçün iki kiçik büks götürülür və hər birinin içərisinə 2,5-3 q kimyəvi təmiz kalium-yodid tökülərək üzərinə 0,5 ml distillə edilmiş su əlavə edilir. Bükslərin ağzı örtülərək analitik tərəzidə dəqiq çəkilir. Həllolmanın endotermik olması ilə əlaqədar olaraq, bükslərin xarici səthlərində nəm əmələ gələ bilər. Çəkiddə səhvə yol verilməsin deyə bükslərin səthi təmiz silinib qurudulur və tərəzidə çəkilir. Bükslərin çəkilişi dəqiq müəyyən edildikdən sonra onların qapaqları açılır və onlardan birinin içərisinə təxminən 0,4 q, digərinə isə 0,6 q miqdarda təmiz yod tökülür və dərhal qapaqla örtülərək yenidən tərəzidə çəkilir. Çəki fərqlərinə əsasən hər iki büksə əlavə edilmiş yodun miqdarı tapılır. Sonra bükslər hər biri ayrı-ayrılıqda içərisində 200 ml su və 1 qrama qədər kalium-yodid olan maili vəziyyətdə saxlanmış Erlenmeyer kolbasının boğazına qoyulur və kolbanın divarı ilə sürüşdürülərək suya salınır, bükslərin qapaqları da ehtiyatla öz kolbalarına salınır. Nəticədə, kolbalarda hazırlanmış yod məhlulları əvvəlcədən hazırlanmış 0,1n natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Məhlul açıq-sarı rəng aldıqda içərisinə 2-3 ml nişasta məhlulu tökülür və göy rəng itənə kimi titrləmə davam etdirilir. Kolbaların hər birində olan yod məhlulu titrləndikdən sonra, natrium-tiosulfatın titrini hesablamaq üçün orta arifmetik qiymət tapılır.

Misal: Qəbul edək ki, bükslərdən birində 0,5829 q, digərində isə 0,5774 q yod vardır.

Tutaq ki, 1-ci büksdə yodun titrlənməsinə 50,07 ml, 2-ci büksdəkinə isə 49,42 ml natrium-tiosulfat məhlulu sərf olunmuşdur. Beləliklə, hər bir kolbada olan yodun miqdarını sərf olunan natrium-tiosulfat məhlulunun miqdarına (ml) bölməklə həmin məhlulun hər bir millilitrinə ekvivalent yodun miqdarını təyin edə bilərik:

1-ci titrləmədə $0,5829:50,07=0,011661$ q yod; 2-ci titrləmədə isə $0,5774:49,42=0,011683$ q yod ekvivalentidir. Orta qiymət $0,011672$ q yod olur.

Nəzəri olaraq 0,1n natrium-tiosulfat məhlulunun bir millilitrinə $0,012697$ q yod ekvivalentdir. Bu qiymətlərə əsasən hazırlanmış natrium-tiosulfat məhlulu üçün (0,1n) əmsal tapa bilərik. Məhlulun praktiki titrinin nəzəri titrinə olan nisbətine əmsal deyilir. Bu hal üçün əmsal $0,011672:0,012697=0,9193$ -ə bərabərdir. Deməli, təyinatlar zamanı natrium-tiosulfatın sərf olunmuş məhlulunu 0,1 n məhlula keçirmək üçün onun hər bir millilitrini bu əmsala vurmaq lazımdır.

İşin gedişi. Tədqiq olunan benzindən boş çəkisi $0,0004$ q dəqiqliklə çəkilmiş ampulaya $0,2-0,4$ q doldurulur və ampulanın kapilyarının ucu zəif alov üzərində əridilərək bağlanır, yənidən dəqiq çəkilir. Ampulanın dolu və boş çəkisinə əsasən tədqiq olunan məhsulun çəkisi tapılır. Sonra ampula içərisinə 10 ml spirt tökülmüş 500 ml həcmində olan Erlenmeyer kolbasına salınır. Ampula bir ucu yastılanmış şüşə çubuq vasitəsilə sındırılır və məhsul spirtdə həll edilir. Şüşə çubuğun məhsul bulaşan ucu 5 ml etil spirti ilə yuyulur. Büretdən kolbaya 25 və ya 50 ml $0,2$ n yod məhlulu axıdılır. Yod məhlulu o qədər əlavə edilməlidir ki, yod nəzəri olaraq tələb olunan miqdardan $85-90\%$ artıq olsun. Sonra kolba 10% natrium-yodid məhlulu ilə islanmış cilalanmış tıxacla bağlanaraq sakit çalxalanır. Həmin kolbaya 170 ml distillə edilmiş su tökülür, tıxacla bağlanır və bərk çalxalanır. Bundan sonra kolbanın divarları və tıxac 30 ml distillə edilmiş su ilə yuyulur və kolba yenə də möhkəm bağlanaraq 5 dəqiqə sakit buraxılır. Nəhayət qarışıq $0,1$ n natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Titrlənmə zamanı məhlul açıq-sarı rəngə çevrildikdə 3 ml nişasta məhlulu əlavə edilir və

yarlanmış göy rəng itənə qədər titrləmə davam etdirilir.

Aparılan təcrübə ilə yanaşı kontrol, yəni məhsulsuz təcrübə də aparılır.

Paralel aparılmış təcrübələrdən alınmış nəticələrə əsasən yod ədədi aşağıdakı formulla hesablanır:

$$Y.ə. = \frac{(a - b)kT \cdot 100}{C}$$

Burada a – kontrol təcrübədə titrlənməyə sərf olunan 0,1n natrium-tiosulfat məhlulunun ml-lə miqdarı; b – tədqiq olunan nümunənin titrlənməsinə sərf olunan 0,1n natrium-tiosulfat məhlulunun ml-lə miqdarı; k – sabitdir.

k və T yuxarıda göstərilmiş qayda ilə təyin edilir. Tədqiq olunan yanacağın orta molekulyar kütləsini bilməklə doymamış karbohidrogenlərin faizlə miqdarını aşağıdakı formula ilə hesablamaq olar:

$$X = Y.ə. \cdot \frac{M}{254},$$

burada X – tədqiq edilən yanacaqda doymamış karbohidrogenlərin miqdarı (%-lə); $Y.ə.$ – tapılmış yod ədədi; M – yanacağın orta molekulyar kütləsi; 254 – yodun molekulyar kütləsi.

3.16.3. Hübl üsulu. Hübl üsulu ilə yod ədədini təyin etmək üçün aşağıdakı reaktivlərdən istifadə edilir.

1. 96%-li 500 ml etil spirtində 25 q yod və həmin qatılıqda 500 ml etil spirtində 30 q cive-xlorid həll edilməklə alınan məhsulların hər ikisi ağızları cilalanmış tıxaclarla bağlanmış qablarda saxlanılır. Yod ədədini təyin etməzdən 40 saat əvvəl həmin məhlullardan bərabər həcmdə götürülərək qarışdırılır (Hübl qarışığı).

2. Təzə qovulmuş xloroform; xloroform natrium-yodid məhlulu ilə qarışdırıldıqda rəngsiz olmalıdır.

3. 10%-li kalium-yodid məhlulu;

4. 1%-li nişasta məhlulu, distillə edilmiş isti suda nişastanı həll etməklə alınır.

5. 0,1n natrium-tiosulfat məhlulu.

Həcmi 500 ml olan cilalanmış tıxacla bağlanan yastı dibli kolbaya düz distillə benzinindən 1-2 q (əgər krekinq məhsulu tədqiq edilirsə onda nümunənin miqdarı 0,1-0,2q götürülür) tökülür. Nümunənin həll olması üçün kolbaya 10 ml xloroform və 20-25 ml hübl qarışığı tökülür. Yodun buxarlanmasının qarşısını almaq üçün kolba kalium-yodid məhlulu ilə isladılmış tıxacla bağlanaraq çalxalanır. Qarışıq qarışdırıldıqdan sonra şəffaf qalmalıdır. Əks halda qarışığın üzərinə yenə də xloroform tökülür. Kolba otaq temperaturunda qaranlıq yerdə saxlanılır. Əgər 30 dəqiqə keçənə qədər məhlul rəngsizləşərsə onun üzərinə büretdən (dəqiq qeyd etməklə) müəyyən miqdar hübl qarışığı əlavə edilir. Hübl qarışığı məhlul tünd-qəhvəyi rəng alana qədər əlavə edilir.

Hübl qarışığında olan yodun miqdarını müəyyən etmək üçün ilkin kolba ilə yanaşı eyni zamanda həmin şəraitdə kontrol təcrübə üçün iki kolba da götürülür. Həmin kolbalara da ilkin kolbaya tökülmüş miqdar reaktiv tökülür. İlkin kolbaya, nümunə üzərinə yuxarıda göstərilən miqdar hübl qarışığı və xloroform əlavə edərkən kontrol təcrübə üçün götürülmüş boş kolbalara da həmin miqdar hübl qarışığı və xloroform tökülür. 24 saat keçdikdən sonra ilkin kolbaya 20 ml 10% kalium-yodid məhlulu və 200-250 ml distillə edilmiş su tökərək daimi qarışdırmaqla reaksiyaya girməyən yod 0,1n natrium-tiosulfat məhlulu ilə açıq-sarı rəng alınana qədər titrlənir. Əgər qırmızı rəngdə civə-yodid çöküntüsü alınarsa, onda qarışığın üzərinə həmin çöküntü həll olana qədər kalium-yodid məhlulu əlavə edilir. Sonra qarışıq üzərinə indikator kimi 1 ml nişasta əlavə edərək mavi-bənövşəyi rəng itənə qədər titrləmə davam etdirilir. Həmin qayda ilə kontrol kolbalarda olan qarışıq da titrlənir. Yod ədədi Marqoşes üsulunda verilmiş formula ilə hesablanır.

Bu üsulla yod ədədini təyin etmək üçün çox vaxt tələb olunur.

3.16.4. Hübl-Valler üsulu. Hübl-Valler Hübl qarışıǵı üzərinə xlorid turşusu əlavə etməyi təklif etmişdir. Xlorid turşusunun əlavə edilməsində məqsəd həmin qarışıǵın stabilliyini artırmaqdır. (Bu üsul Hübl üsulundan bununla fərqlənir). Xlorid turşusundan istifadə etməklə eyni zamanda vaxta da qənaət edilir. Belə ki, Hübl üsulu ilə yod ədədi təyin edilərkən məhlul şüşə kolbada qaranlıq yerdə 24 saat, Hübl-Valler üsulunda isə 1 saat saxlanılır.

Bu üsul rezin sənayesində işlədilən benzinin yod ədədini təyin etmək üçün standart üsul kimi qəbul olunmuşdur.

Hübl-Valler üsulu ilə yod ədədini təyin etmək üçün aşağıdakı reaktiv və məhlullardan istifadə edilir:

1. Hübl-Valler məhlulu: distillə edilmiş 50 ml 96%-li etil spirtində (rektifikat) 25 q yod həll edilir, həmin spirtə 500 ml götürülərək 30 q civə-xlorid həll edilir, hər iki məhlul süzgcdən keçirilərək bir qaba yığılır və üzərinə xüsusi çəkisi 1,19 olan kimyəvi təmiz xlorid turşusu tökülür. Hübl-Valler qarışıǵı qaranlıq yerdə 15 gün saxlana bilər;

2. Xloroform kalium-yodid məhlulu ilə qarışdırıldıqda rəngsiz qalmalıdır;

3. Kalium-yodidin 10%-li sulu məhlulu;

4. 0,1 n natrium-tiosulfat məhlulu;

5. Təzə hazırlanmış 0,5%-li nişasta məhlulu.

Həcmi 500 ml olan cilalanmış tıxacla bağlanan şüşə kolbaya 10 ml xloroform tökülür; onun üzərinə xüsusi çəkisi məlum olan tədqiq edilən maddədən dəqiq 20 ml əlavə edilir. Qarışıq üzərinə büretdən bərabər sürətlə damcı-damcı 5 ml Hübl-Valler məhlulu tökülür. Sonra kolba 10%-li kalium-yodid məhlulu ilə isladılmış (yodun itkisinə yol verməmək məqsədi ilə) tıxacla möhkəm bağlanaraq ehtiyatla çalxalanır. Bu zaman qarışıq şəffaf olmalıdır. Əks halda onun üzərinə yenə müəyyən miqdar xloroform əlavə edilməlidir. Hübl-Valler qarışıǵında yodun miqdarını təyin etmək üçün eyni vaxtda kontrol təcrübə də aparılır. Bu məqsədlə ikinci kolbaya yalnız 10 ml xloroform, 5 ml isə Hübl-Valler qarışıǵı tökülür. İkinci kolbaya da birinci kolbaya tökülən qədər xloroform əlavə edilir.

Hər iki kolbada olan qarışıq qaranlıq yerdə 1 saat saxlandıqdan sonra, onların hər biri üzərinə 10 ml 10%-li kalium-yodid məhlulu və 200 ml distillə suyu tökülür. Həmin suyun bir hissəsi hesabına tıxac və kolbaların boğazları yuyulur. Əgər kalium-yodid məhlulu əlavə edilərkən tədqiq olunan benzin olan birinci kolbada qırmızı rəngli civə-xlorid çöküntüsü ayrılırsa, onda həmin kolbaya çöküntü itənə qədər yenə də əlavə olaraq kalium-yodid məhlulu əlavə edilir. Həmin miqdarda kontrol təcrübəyə, yeni kolbada olan qarışıq üzərinə kalium-yodid əlavə edilir.

Birinci kolbada olan qarışıq daimi qarışdırılmaqla 0,1n natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Qarışıq açıq-sarı rəngə boyandıqda onun üzərinə indikator kimi 2 ml təzə hazırlanmış nişasta məhlulu əlavə edilir və titrləmə açıq-bənövşəyi rəng itənə qədər davam etdirilir. Bu qayda ilə kontrol təcrübə də sona çatdırılır. Kontrol təcrübəyə və tədqiq olunan nümunə olan qarışığın titrlənməsinə sərf olunan natrium-tiosulfat məhlulu fərqinə əsasən (aşağıdakı formuladan istifadə etməklə) yod ədədi tapılır:

$$Y.ə. = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100}{C \cdot d_4^{20}}$$

Burada a – kontrol təcrübəyə sərf olunan natrium-tiosulfatın ml-lə miqdarı; b – nümunə olan kolbadakı qarışığın titrlənməsinə sərf olunan natrium-tiosulfatın ml-lə miqdarı; T – natrium-tiosulfatın titri (q -la ifadə olunmuş yod); C – nümunənin miqdarı (ml-lə); d_4^{20} – nümunənin xüsusi kütləsi.

Tədqiq edilən nümunənin yod ədədini təyin etmək üçün paralel təcrübə aparılır. Hər iki təcrübədən alınan nəticələr arasında fərq 1,5% -dən çox olmamalıdır. Yod ədədi kimi iki təcrübədən alınan iki nəticənin orta qiyməti götürülür.

3.16.5. Qalle və Bom üsulu. Qalle və Bom üsulu ilə yod ədədini təyin etmək üçün az vaxt sərf olunur və nümunənin təkrar analizindən alınan nəticələr demək olar ki, eyni olur.

Ona görə də bu üsulun laboratoriya təcrübəsində tətbiqi təklif olunmuşdur.

Burada əsas reaktiv kimi yodun 96%-li spirtdə 0,2 n məhlulu, həlledici kimi efirin asetonla qarışığı (1:2) götürülür.

Cilalanmış tıxacla bağlana bilən kolbaya 1-2 q tədqiq olunan düz distillə benzini (krekinq benzini olduqda isə 0,1-0,5q) tökərək, üzərinə 15 ml aseton-efir qarışığı və 25 ml yod məhlulu əlavə edilir. Qarışıq qüvvətli çalxalandıqdan sonra şəffaf qalmalıdır; əks halda onun üzərinə əlavə olaraq efir-aseton qarışığı əlavə edilir. Əgər qarışıq qarışdırılarkən rəngsizləşirsə, onun üzərinə yenə də tünd-qəhvəyi rəng alınana qədər yod məhlulu əlavə edilir.

Spirt məhlulunda yodun miqdarını təyin etməkdən ötrü kontrol təcrübə üçün iki şüşə kolba götürülür və onların hər birinə ilkin kolbaya tökülən qədər reaktivlər tökülür (neft məhsulu nəzərdə tutulmur). İlkin kolbada olan qarışıq üzərinə 200 ml distillə suyu əlavə edib 5 dəqiqə intensiv qarışdırıb, 5 dəqiqə sakit buraxılır. Bundan sonra qarışıq üzərinə indikator kimi 1 ml nişasta məhlulu əlavə edib, reaksiyaya girməyən yodun miqdarı qarışıqda 0,1n natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrləməklə tapılır. Bu qayda ilə kontrol təcrübə üçün götürülmüş kolbalardakı qarışıqlar da titrlənir. Titrlənmənin nəticələrinə əsasən Marqoşes üsulunda verilən formuladan istifadə etməklə yod ədədi hesablanır.

3.16.6. Viys üsulu. Viys Hübl qarışığını xlor-yodidın sirkə turşusunda məhlulu ilə əvəz etmişdir. Viys reaktivinin hazırlanması üçün 13 q yod 1 l buzlu sirkə turşusunda həll edilir və onun içərisindən məhlulun titri 2-yə çatana qədər (artıq olmaz) hidrogen-xloriddən təmizlənmiş xlor buraxılır. Bu an, bir çox halda məhlulun tünd-qəhvəyi rəngdən tünd-narıncı rəngə boyanması ilə təyin edilir.

Alınmış məhlulun Hübl qarışığından bəzi üstünlükləri vardır; o daha davamlıdır, 6 ay müddətinə qədər saxlandıqda az dəyişməyə məruz qalır və s. Bu üsulla yod ədədi təyin edilərkən yuxarıdakı üsullarda (Hübl, Hübl-Valler) göstərilən miqdar nümunə götürülərək, üzərinə 25 ml Viys reaktivini tökülür, in-

tensiv qarışdırılır və 15 dəqiqə sakit buraxılır. Sonra qarışıq üzərinə 20 ml kalium-yodid məhlulu, 100 ml distillə edilmiş su əlavə edərək titrlənir. Əgər Viys reaktivinin titri məlumdursa, onda kontrol təcrübənin aparılmasına ehtiyac qalmır.

3.17. Brom ədədinin təyin üsulları

Neft fraksiyalarında olan doymamış karbohidrogenlərin miqdarı brom ədədinə görə də tapılır. 100 q məhsuldakı ikiqat rabitə ilə birləşən bromun qramlarla miqdarına brom ədədi deyilir.

3.17.1. Kaufman-Qalpern üsulu ilə brom ədədinin təyini. Kaufman-Qalpern üsulu ilə brom ədədini təyin etmək üçün bromun əvvəlcədən natrium-bromid ilə doydurulmuş metil spirtində məhlulundan istifadə edilir. Bu üsulun başqa üsullardan üstünlüyü ondan ibarətdir ki, burada metil spirti mühitində bromla natrium-bromid kompleksi (NaBr_3) əmələ gətirir. Əmələ gəlmiş kompleksin karbohidrogenlərlə əvəzetmə reaksiyasına girmə qabiliyyəti zəifdir. Lakin bromun başqa həlledicilərdə (xloroform, karbon 4-xlorid və s.) isə əvəzetmə reaksiyasına daxil olma qabiliyyəti daha yüksəkdir. Digər tərəfdən Kaufman-Qalpern üsulu ilə brom ədədinin təyin edilməsi üçün nisbətən az vaxt tələb olunur (yod ədədi üsuluna nisbətən), alınan nəticələr daha dəqiq və sabit olur.

İşin gedişi üçün lazım olan məhlullar: 0,1 n natrium-tiosulfat məhlulu; Bromun metil spirtində 0,1n məhlulu; Nişasta məhlulu; 10%-li kalium-yodid məhlulu.

İşin gedişi. Tutumu 0,8-1 ml həcmində olan nazik divarlı 3-4 sm kapilyar boğazı olan ampulun boş çəkisi analitik tərəzidə müəyyən edilir; sonra ampulun kürəciyi zəif alovda qızdırılaraq onun ağzı tədqiq olunan benzinə salınır və kürəcik zəif hava axını ilə soyudulur. Bu zaman benzin ampulaya sorulur. Sonra ampulun ağzını yuxarıya tərəf çevirib, kürəciyi soyutmaqla ampulun kapilyarının ucu zəif alov üzərində bağlanır. Ampulun maddə ilə birlikdə çəkisi müəyyən edildikdən sonra fərqi əsasən analiz üçün götürülmüş benzinin miqdarı təyin edilir. Götürülmüş benzinin miqdarı 0,2-0,3 q intervalında olmalıdır.

250 ml həcmində olan cilalanmış tıxacla bağlana bilən yastı dibli kolbaya 10 ml xloroform tökülür və həmin ampul onun içərisinə salınır. Ampul şüşə çubuq vasitəsilə əzilir. Şüşə çubuğun ucu 1-2 ml xloroformla yuyulduqdan sonra büretdən kolbadakı qarışıq rəngsizləşməyincəyə qədər kolbaya brom məhlulu əlavə edilir; bundan sonra kolbaya, əlavə edilən qədər brom məhlulu tökülür və 5 dəqiqə qaranlıq yerdə saxlanır. Sonra həmin qarışığın üzərinə 40 ml 10%-li kalium-yodid məhlulu əlavə edilir və yenə də qaranlıq yerdə 5 dəqiqə saxlanır. Bromun artıq miqdarı 0,1n natrium-tiosulfat məhlulu ilə qarışığın rəngi açıq-sarı rəngə çevrilənə qədər titrlənir. Qarışığın üzərinə indikator kimi 1 ml nişasta məhlulu əlavə edib, titrlənmə rəngsiz sistem yaranana qədər davam etdirilir.

Yadda saxlamaq lazımdır ki, bromun titri vaxtdan asılı olaraq dəyişir. Buna görə də hər analizdən sonra kontrol təcrübə də aparılmalıdır. Kontrol təcrübə aparmaq üçün boş kolbaya 11-12 ml xloroform töküüb, üzərinə 10-20 ml brom məhlulu əlavə edilir, kolba 5 dəqiqə qaranlıqda saxlandıqdan sonra qarışığın üzərinə 40 ml 10%-li yodid məhlulu tökülür və yenə də 5 dəqiqə qaranlıqda saxlanır. Sonra isə qarışıq yuxarıdakı qayda ilə natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir.

Əsas və kontrol təcrübələri iki dəfə aparmaq lazımdır.

Brom ədədi (B.ə.) aşağıdakı formula ilə hesablanır:

$$B.ə. = \frac{7,992 \left(\frac{b \cdot c}{b_1} \right)}{g}$$

Burada 7,992 – bromun 0,1 q-ekivalent miqdarı; n – tiosulfat məhlulun normallığı; c – təcrübə üçün götürülmüş brom məhlulunun *ml* ilə miqdarı; b_1 – kontrol təcrübə üçün götürülmüş brom məhlulunun *ml*-lə miqdarı; b – kontrol təcrübəyə sərf olunan tiosulfat məhlulunun *ml*-lə miqdarı; g – nümunə çəkisi, *qr*-la.

Əgər tədqiq olunan benzin fraksiyasının orta molekul kütləsi məlum olarsa, onda həmin benzində olan doymamış

karbohidrogenlərin miqdarını müəyyən edə bilərik. Bu məqsədlə aşağıdakı formuldan istifadə edilir:

$$D = B.ə. \cdot \frac{M}{160}.$$

Burada D – benzinin tərkibində olan doymamış karbohidrogenlərin faizlə miqdarı; B.ə. – tapılan brom ədədi; M – tədqiq edilən benzin fraksiyasının orta molekul kütləsidir.

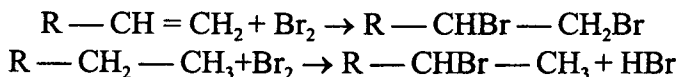
Ümumi benzinə görə doymamış karbohidrogenlərin miqdarını isə aşağıdakı formul vasitəsilə təyin etmək olar:

$$D_1 = \frac{D \cdot P}{100}.$$

Burada D_1 – benzinə görə doymamış karbohidrogenlərin faizlə miqdarı; D – fraksiyada doymamış karbohidrogenlərin faizlə miqdarı; P – ümumi benzinə görə tədqiq edilən benzin fraksiyasının faizlə miqdarı.

3.17.2. Təkmilləşmiş üsul ilə brom ədədinin təyini.

Brom ədədini təyin etmək üçün Qroznı Elmi-Tədqiqat İnstitutu mövcud üsulu təkmilləşdirmişdir. Üsul, mahiyyət etibarı ilə bromun ikiqat rabitəyə birləşməsinə əsaslanır. Bu üsulla brom ədədi təyin edilərkən nəzərə alınmışdır ki, birləşmə reaksiyası ilə yanaşı əvəzetmə reaksiyası da gedir. Buna görə də əvvəlcə birləşmə və əvəzetmə reaksiyasına sərf olunan bromun ümumi miqdarı tapılır, sonra bromun ümumi miqdarından əvəzetməyə sərf olunan bromun miqdarı çıxılır və birləşmə reaksiyasına sərf olunan bromun miqdarı tapılır. Birləşmə və əvəzetmə reaksiyalarının tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

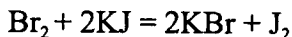


Reaksiya zamanı ayrılan hidrogen-bromidin miqdarına

əsasən əvəz etmə reaksiyasına daxil olan bromun miqdarını təyin etmək olar.

İşin gedişi üçün lazım olan məhlullar: 0,2 n brom məhlulu (0,2 n brom məhlulu hazırlamaq üçün 1 l karbon 4-xloriddə 10 ml brom həll edilir. Məhlulun titrinin sabit qalmamasını nəzərə alaraq, onun titri brom ədədini təyin etməzdən əvvəl təyin edilir); 0,1 n natrium-tiosulfat məhlulu; 10%-li kalium-yodid məhlulu; Nişasta məhlulu; 0,1 n kalium əsası məhlulu; Metiloranj.

İşin gedişi: 400-500 ml həcmində cilalanmış tıxacı olan yastı dibli kolbaya 20 ml karbon 4-xlorid tökülərək, onda analitik tərəzidə çəkilmiş nümunə həll edilir. Alınmış qarışıqın üzərinə büretdən brom məhlulu tökülərək (bromun rəngi 5 dəqiqə müddətində itməyənə qədər) titrlənir, sonra əlavə edilmiş məhlulun miqdarından iki dəfə artıq miqdarda həmin məhluldan əlavə edilir və qarışıq 30 dəqiqə sakit buraxılır. Yenidən qarışıq üzərinə 10%-li kalium-yodid məhlulunun artıq miqdarı (15 ml) əlavə edilir:



Qarışıq üzərinə 1 ml nişasta məhlulu əlavə edərkən ayrılan yod natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir və nəticədə yoda ekvivalent olan bromun miqdarı hesablama ilə tapılır. Burada, titrləməyə ən azı 10 ml natrium-tiosulfat məhlulu sərf olunmalıdır. Əgər sərf olunan natrium-tiosulfatın miqdarı az olarsa, onda növbəti təcrübədə brom məhlulunun miqdarını bir qədər artıq götürmək lazımdır.

Əvəz etmə reaksiyasına daxil olan bromun miqdarını təyin etmək üçün həmin qarışıq üzərinə 200 ml distillə edilmiş su əlavə edilir, metiloranj və ya fenolftalein iştirakı ilə kalium əsası məhlulu ilə titrlənir.

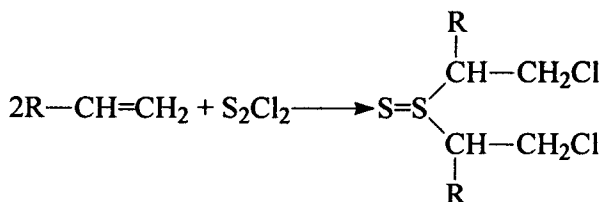
İkiqat rabitəyə birləşən bromun miqdarı (%-lə) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$X = \frac{100 \cdot a \cdot 0,007992}{V} - 2 \cdot \frac{100 \cdot c \cdot 0,007992}{V}$$

Burada X – ikiqat rabitəyə birləşən bromun faizlə miqdarı və yaxud «birləşmə ədədi»; a – reaksiyaya daxil olan halogenin titrlənməsinə sərf olunan tiosulfat məhlulunun *ml*-lə miqdarı; c – bromid turşusunun neytrallaşmasına sərf olunan kalium əsasının *ml*-lə miqdarı; V – tədqiq olunan nümunənin çəkisi, *q*-la; 0,007992 – 0,1 n natrium-tiosulfat məhlulunun 1 *ml*-nə ekvivalent olan bromun qramlarla miqdarı.

3.18. Fraksiyaların doymamış karbohidrogenlərdən yarımxlırlu kükürd (S₂Cl₂) vasitəsilə təmizlənməsi

Üsul doymamış karbohidrogenlərin yarımxlırlu kükürdlə asanlıqla xlorlu tiosulfid birləşmələr əmələ gətirməsinə əsaslanır. Reaksiyanın tənliyini belə yazmaq olar:

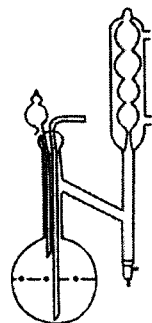


Yarımxlırlu kükürdlə doymamış karbohidrogenlər arasında gedən reaksiya ekzometrik olduğuna görə proses soyuqda aparılır. Yarımxlırlu kükürdün doymamış maddələrlə əmələ gətirdiyi birləşmələr sabit maddələr olmaqla bərabər yüksək temperaturda qaynayır. Buna görə də onları benzinin tərkibindən distillə etmək yolu ilə ayırmaq olar. Bu üsulun üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, doymamış karbohidrogenlərin həcmi faizlə miqdarını təyin etməklə bərabər onları başqa qrup karbohidrogenlərdən də ayırmaq olar.

Təcrübəni aparmaq üçün yarımxlırlu kükürddən başqa, 5%-li qələvi məhlulundan da istifadə edilir.

İşə başlamazdan əvvəl tədqiq olunan benzin fraksiyasının (standart fraksiya) əvvəldə yazılmış metodlardan biri ilə yod və yaxud brom ədədi təyin edilir və alınmış nəticəyə əsasən

məhsulun içərisində olan doymamış karbohidrogenlərin faizlə miqdarı hesablanır. Bundan sonra tədqiq olunan məhsuldan doymamış karbohidrogenlərin ayrılmasına başlanılır. Bunun üçün qurudulmuş və 0°C-yə qədər soyudulmuş tədqiq olunan məhsuldan 50 ml götürülərək cihazın reaksiya kolbasına tökülür (şəkil 29). Sonra kolba arası kəsilmədən çalxalanaraq məhsul üzərinə damcı qıfından damcı-damcı 15 ml yarımxlorlu kükürd verilir. Qarışıq bir gecə sakit buraxıldıqdan sonra ertəsi gün yarımxlorlu kükürdün artıq miqdarını parçalamaq məqsədi ilə qarışığın içərisinə əvvəl bir parça buz salınır, sonra isə 25%-li qələvi məhlulu ilə işlənir. Damcı qıfı bağlanır və reaksiyaya girməmiş karbohidrogenlər su buxarı ilə qovulur. Su buxarının köməyi ilə qovulan hissə əks soyuducuda kondensləşərək büretdə yığılır. Büretdə yığılan məhsulun həcmi sabit qaldıqdan sonra distillə dayandırılır. Büretdə toplanan benzinin miqdarı ilə reaksiyaya götürülmüş benzinin miqdarı arasındakı fərq əsasən tədqiq olunan məhsulun tərkibində olan doymamış karbohidrogenlərin miqdarı təyin edilir (həcmi %-lə). Eyni zamanda həmin məhsul başqa qrup karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək üçün istifadə edilir.



Şəkil 29. Yarımxlorlu kükürd vasitəsi ilə doymamış karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək üçün cihaz

Tədqiq olunan benzinin tərkibində doymamış karbohidrogenlərin miqdarı 25%-dən artıq olarsa, onda yarımxlorlu kükürdlə işləməzdən əvvəl məhsul içərisində doymamış və aromatik karbohidrogenlər olmayan benzin ilə doymamış karbohidrogenlərin miqdarı 25%-dən az olana qədər durulaşdırılır. Distillədən alınmış benzinin tərkibində doymamış karbohidrogenlərin qalıb-qalmamasını təyin etmək üçün onun yod və brom ədədi təyin edilir. Əgər təcrübə yuxarıda göstərilən qaydada dəqiq aparılmışsa, həmin benzinin içərisində doymamış

karbohidrogenlərin miqdarı 0,5-1,5 % intervalında olur. Buna görə də su buxarı ilə distillə edilmiş benzin ya yarımxlorlu kükürd və yaxud iki dəfə artıq həcm götürülmüş 85%-li sulfat turşusu ilə işlənir. Tədqiq edilən məhsulun içərisindən doymamış karbohidrogenlər çıxarıldıqdan sonra onun tərkibində olan başqa qrup karbohidrogenlərin tədqiqinə başlamaq olar.

3.19. Naften və parafin karbohidrogenlərin miqdarı təyini

Benzinlərin tərkibində olan naften və parafin karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək üçün aromatlərdən təmizlənmiş düz distillə benzinləri; aromatik, doymamış sıra birləşmələrdən təmizlənmiş krekinq benzinləri və yaxud tədqiq olunan fraksiya intervalında qaynayan təmiz naften və parafin karbohidrogenləri üçün tapılmış maksimal anilin nöqtələrindən (cədvəl 3.22) istifadə edilir.

Cədvəl 3.22
Parafin və naften fraksiyalarının orta anilin nöqtələri

Fraksiyanın qaynama temperaturu intervalı, °C	Orta anilin nöqtəsi		Fərq, °C
	Parafinlər, °C	Naftenlər, °C	
40-60	72	20	52
60-95	71	35	36
95-122	71	43	28
122-150	73	49	24
150-200	76	56	20

Naftenlərin həcmi faizlə miqdarı (Y) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$Y = \frac{100(t_1 - t)}{t_1 - t_2} \quad (1)$$

Burada t – naften və parafin karbohidrogenlərin qarışığının,

başqa sözlə doymamış və aromatik karbohidrogenlərdən təmizlənmiş fraksiyanın maksimal anilin nöqtəsi; t_1 – təmiz parafin karbohidrogenlərin orta maksimal anilin nöqtəsi; t_2 – təmiz naften karbohidrogenlərin orta maksimal anilin nöqtəsidir.

Naftenlərin həcmi faizlə miqdarından çəki faizlə miqdarına aşağıdakı ifadənin köməyilə keçmək olar:

$$X = Y \frac{d_2}{d}, \quad (2)$$

burada d_2 – təmiz naften karbohidrogenlərin orta xüsusi çəkisi; d – doymamış və aromatik karbohidrogenlərdən təmizlənmiş fraksiyanın xüsusi çəkisi.

Parafin və naften karbohidrogenlərin orta xüsusi çəkisi 3.23-cü cədvəldə verilmişdir:

Cədvəl 3.23
Parafin və naften karbohidrogenlərinin orta xüsusi çəkisi

Fraksiyanın qaynama intervalı, °C	15°C-də təyin olunmuş xüsusi çəki			
	Parafinlər üçün	Naftenlər üçün	5 üzvlü naftenlər üçün	6 üzvlü naftenlər üçün
40-60	0,650	0,754	0,754	-
60-95	0,675	0,765	0,754	0,780
95-122	0,700	0,772	0,766	0,778
122-150	0,718	0,782	0,779	0,785
150-175	0,783	0,794	0,791	0,798

Yuxarıda göstərilən hesablamaları aparmadan 3.24-cü cədvəldən istifadə etməklə anilin nöqtəsinə əsasən naftenlərin bilavasitə çəki faizini tapmaq olar.

(1) formulundakı Y -nın qiymətini (2) formulunda yerinə yazsaq, onda aşağıdakı formulu alırıq:

$$X = \frac{100 \cdot d_2 (t_1 - t)}{d \cdot (t_1 - t_2)} \quad (3)$$

Cədvəl 3.24

Anilin nöqtəsinə görə naftənlərin çəki faizi

Anilin nöqtəsi, °C	Fraksiyalarda naftənlərin çəki faizi ilə miqdarı				Anilin nöqtəsi, °C	Fraksiyalarda naftənlərin çəki faizi ilə miqdarı			
	60-95	95-122	122-150	150-200		60-95	95-122	122-150	150-200
75	-	-	-	5	57	42	53	69	95
74	-	-	-	10	56	44	56	73	100
73	-	-	0	15	55	47	60	79	-
72	-	-	4	20	54	50	63	81	-
71	0	0	9	25	53	52	67	85	-
79	3	4	13	30	52	55	70	88	-
69	6	8	18	35	51	51	74	92	-
68	9	12	22	40	50	61	77	96	-
67	12	16	26	45	49	64	81	100	-
66	15	19	31	50	48	67	84	-	-
65	18	23	35	55	47	70	87	-	-
64	21	27	40	60	46	73	90	-	-
63	24	31	44	65	45	75	93	-	-
62	27	34	48	70	44	77	97	-	-
61	30	38	52	75	43	80	100		
60	33	42	56	80	42	82			
59	36	45	60	90	41	85			
58	39	49	65		40	87			

$\frac{100 \cdot d_2}{t_1 - t_2}$ -ni K_1 -ə bərabər etsək onda (3) formulu aşağıdakı şəkil alır.

$$X = \frac{K_1(t_1 - t)}{d} \quad (4)$$

Burada K_1 – əmsaldır. K_1 və t_1 -in qiymətləri 3.25-ci cədvəldən götürülür.

Cədvəl 3.25

Naften və parafin karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək üçün K_1 və t_1 əmsalları

Fraksiyanın qaynama temperaturu intervalı, °C	K_1	t_1
40-60	1,50	75
60-95	1,97	70,8
95-122	2,22	75,5
122-150	2,51	76,0
150-175	3,69	75,1
175-200	3,63	79,1

Nəhayət, doymamış və aromatik karbohidrogenlərin miqdarını nəzərə almaqla aşağıdakı formula ilə ilkin benzin fraksiyasının tərkibində olan naften karbohidrogenlərin faizlə miqdarını hesablamaq olar:

$$X_1 = X \frac{100 - A - D}{100}. \quad (5)$$

Burada X_1 – ilkin benzin fraksiyasında naften karbohidrogenlərin miqdarı (%-lə); X – aromatik və doymamış karbohidrogenlərdən təmizlənmiş fraksiyada naften karbohidrogenlərin miqdarı (%-lə); A və D ilkin fraksiyada uyğun olaraq aromatik və doymamış karbohidrogenlərin miqdarı.

Düz distillə benzinləri üçün (5) formulu aşağıdakı kimi yazılır (doymamış karbohidrogenlərin olmadığını nəzərə alaraq).

$$X_1 = X \cdot \frac{100 \cdot A}{100}$$

Əgər krekinq benzinlərinin distilləsindən alınan 60°-yə

qəder qovulan fraksiyanın tərkibində olan naften karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək lazımdırsa, onda aşağıdakı formaldan istifadə edilir (həmin fraksiyanın tərkibində aromatik karbohidrogenlərin olmadığını nəzərə alaraq).

$$X_2 = \frac{X_1 - R}{100}$$

X_2 – benzinin tərkibində olan naften karbohidrogenlərin miqdarı (%-lə); X_1 – tədqiq olunan fraksiyada naftenlərin miqdarı (%-lə); R – benzinin distilləsi zamanı alınan həmin fraksiyanın miqdarıdır (%-lə).

Tədqiq olunan fraksiyanın tərkibində olan parafin karbohidrogenlərin faizlə miqdarı fərqlə əsasən aşağıdakı formula ilə hesablanır.

$$P = 100 - (A + D + N_1).$$

Burada P – fraksiyada olan parafin karbohidrogenlərin miqdarı, (%-lə); A , D və N_1 – fraksiyada uyğun olaraq aromatik, doymamış və naften karbohidrogenlərin miqdarı, (%-lə).

İlkin fraksiyada olan parafinlərin miqdarını da hesablamaq olar:

$$P_1 = 100 - (A_1 + D_1 + N_2).$$

Burada P_1 – tədqiq olunan benzinin tərkibində olan parafinlərin miqdarı; A_1 , D_1 və N_2 – həmin benzinin tərkibində olan uyğun olaraq aromatik, doymamış və naften karbohidrogenlərin miqdarıdır.

Tədqiq olunan benzinin karbohidrogen qrupu tərkibini təyin edərkən paralel təyinat aparılır. Ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlər üçün paralel təyinatlardan alınan rəqəmlər arasındakı fərq – doymamış sıra karbohidrogenlər üçün 0,2%, aromatik sıra karbohidrogenlər üçün 1-1,5%, naften və parafinlər üçün isə 2-3%-dən artıq olmamalıdır.

3.20. Benzinlərin karbohidrogen qrupu tərkibinin FİA metodu ilə təyini

Son zamanlar benzinlərin karbohidrogen qrupu tərkibinin sürətli təyini üçün flüoresent indikator analizi (FİA) metodundan istifadə edilir.

FİA metodundan istifadə etməklə termokatalitik çevrilmədən alınan benzinin rektifikasiyasından ayrılan IV fraksiyanın (150°C-q.s.) və eləcə də 360°C-ə qədər qaynayan neft məhsullarının da qrup tərkibini təyin etmək olar.

FİA metodu sadəliyi, dəqiqliyi və analizin qısa müddətə başa gəlməsi ilə fərqlənir.

Flüoresent indikator analizi metodunda indikator kimi flüoresensiya etmək qabiliyyətinə malik olan boyaqlardan istifadə edilir.

Lazım olan ləvazimat və reaktivlər: Şüşə kalon (şək.30); SŞ-MOZ markalı silikagel; İndikator; Sudan III; Etil spirti; Propil və ya izopropil spirti; Distillə suyu; Azot balonu; Mufel peçi; Termostat; Vakuum nasosu; Buxner qığı; Bunzen kəlbəsi; 0,063-0,125 mm ölçülü ələk; Uzunluğu 1,2 m olan borulu peç; Şpris (1 sm³ tutumu olan); Pambıq.

FİA metodu maye adsorbsion sıxışdırıcı xromatoqrafiyanın başqa bir növüdür. Bu metod karbohidrogenlərin silikagel üzərində müxtəlif dərəcədə adsorbsiya olma xassələrinə uyğun onların parafin-naften, olefin və aromatik hissəyə ayrılmasına əsaslanır. Analiz edilən qarışığa çox az miqdar əlavə ediləcək flüoresent indikator müxtəlif sinif karbohidrogenlərin sərhədində selektiv ayrılır. Karbohidrogenlərin sərhəddində ayrılmış indikator gündüz işığında rəngli təbəqələr şəklində görünür. Bu isə tədqiq olunan benzinin karbohidrogen qrupu tərkibini miqdarı təyin etməyə imkan verir.

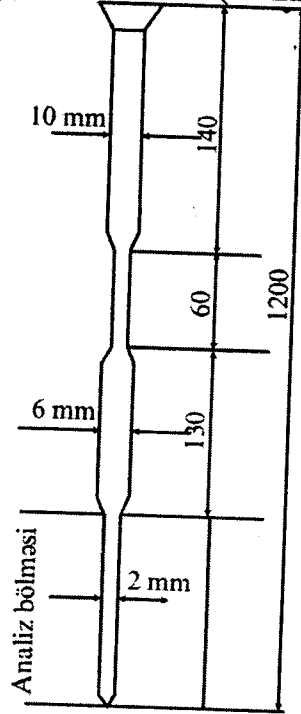
Əgər benzin fraksiyasının tərkibinə daxil olan fərdi karbohidrogenlərin vəsfi və miqdarı təyini lazımdırsa, onda parafin-naften, olefin və aromatik karbohidrogenləri kalondan çıxma ardıcılığı ilə ayrı-ayrı toplayıb qaz-maye xromatoqrafiyası metodu ilə analiz edirlər.

Analizin aparılma qaydası. Neft məhsullarının (benzinin)

karbohidrogen qrupu tərkibi uzunluğu 1,2 m olan şüşə kalonda (şəkil 30) təyin edilir. Bu kalonun aşağı hissəsinin daxili diametri çox kiçik (2mm) olub analiz bölməsi adlanır. Kalon qalın divarlı şüşədən hazırlanıb içərisi narın hala salınmış aktiv silikagellə kip doldurulur. Kalon doldurulan zaman onun aşağı hissəsinə adi pambıq yerləşdirilir. Kalon yuxarı bölməyə qədər doldurulur. Sonra analiz olunan nümunənin (1ml) üzərinə şüşə çubuğun ucunda indikator, məftil telin ucunda isə Sudan III daxil edilir. Alınan qarışıq qarışdırıldıqdan sonra şpris vasitəsilə 0,8 ml miqdarda kalona daxil edilir.

Bütün nümunə silikagel üzərində adsorbsiya olunduqdan sonra nümunənin və sıxışdırıcının qarışmasını minimuma çatdırmaq üçün kalonun yuxarı hissəsinə 3-4 sm hündürlükdə həmin silikageldən əlavə edilir. Sonra isə kalonun yuxarı bölməsinə sıxışdırıcı daxil edilir. Sıxışdırıcı kimi etil, propil və ya izopropil spirtindən istifadə edilir.

Nümunənin kalon boyu sürətlə hərəkətini təmin etmək üçün ora 0,7-0,8 atm. təzyiq altında sıxılmış azot qazı verilir. Analiz olunan qarışıq spirtlə sıxışdırıldıqca karbohidrogenlərin onların adsorbsiya xassələrinə uyğun parafin-naften, olefin və aromatik hissəyə ayrılır. Şübhəsiz ki, karbohidrogenlər kalon boyu yuxarıdan aşağıya aşağıdakı ardıcılıqla: aromatik, olefin, parafin-naften karbohidrogenləri təbəqələrinə ayrılır.



Şəkil 30. Karbohidrogenlərin ayrılması üçün şüşə kalon.

Flüoresent indikator göstərilən sıra karbohidrogenlər arası sərhəddə limonu-sarı rəngli halqalar əmələ gətirir. Sudan III reaktivisi isə aromatik karbohidrogenlər ilə spirt arası sərhəddə qırmızı rəngli sudan halqası əmələ gətirir.

Karbohidrogenlərin miqdarının hesablanması. Sudan halqası analiz bölməsinə daxil olduqda təbəqələrin hündürlüyünün ölçülməsi asan, tez və dəqiq olur. Müxtəlif qrup karbohidrogenlərin həcmi miqdarı (%-lə) ayrı-ayrı təbəqələrin və nümunənin zonasının ümumi uzunluğunu ölçməklə təyin edilir.

Hesablama aşağıdakı formullarla aparılır:

$$\text{Parafin-naften (həcmi \%)} = \frac{Z_{P-N}}{Z} \cdot 100;$$

$$\text{Olefin (həcmi \%)} = \frac{Z_0}{Z} \cdot 100;$$

$$\text{Aromatik (həcmi \%)} = \frac{Z_A}{Z} \cdot 100.$$

Burada Z_{P-N} – parafin-naften karbohidrogen təbəqəsinin uzunluğu, mm-lə; Z_0 – olefin karbohidrogenlər təbəqəsinin uzunluğu, mm-lə; Z – karbohidrogen təbəqələrinin uzunluğu, mm-lə; Z_A – aromatik karbohidrogenlər təbəqəsinin uzunluğu, mm-lə.

Rəngli halqaların kalon boyu hərəkəti zamanı ölçü əməliyyatı bir neçə dəfə aparılıb orta qiymət tapılır. Yadda saxlamaq lazımdır ki, təyinat zamanı «olefin» indikatoru olefin, «parafin-naften» indikatoru isə parafin-naften karbohidrogenlərin təbəqəsinə daxil olur. Sudan halqası isə aromatik karbohidrogenləri təbəqəsinin bir hissəsidir. Alkenil-aromatik karbohidrogenləri aromatik zonada adsorbsiya olunur. Bu metodun mütləq xətası 0,5% olur.

Silikagelin hazırlanması və regenerasiyası. Adsorbent kimi xüsusi hazırlanmış SŞ-MOZ markalı silikageldən istifadə edilir. Göstərilən markalı silikagel Moskva sənaye-təcrübə zavodunda hazırlanır. Silikagelin 0,063-0,125 mm fraksiyası 3-4 saat müddətində 500°C-də qızdırılır. Bu zaman silikagel tamamilə ağ rəngdə olmalıdır. Əks halda qızdırılma yenidən

550°C-də aparılır. Yadda saxlamaq lazımdır ki, temperaturu 550°C-dən yüksək qaldırmaq olmaz, çünki bu halda silikagel öz aktivliyini itirir.

Hər dəfə analizdən sonra kalon borulu peçdə silikagel quruyana qədər qızdırılır. Sonra isə kalon boşaldılır. Silikagelin regenerasiyası aşağıdakı qaydada aparılır. Əvvəl Buxner qığı Bunzen kolbasına keçirilərək su nasosu sisteminə qoşulur. Sonra isə silikagel süzgəc kağızı qoyulmuş qıfa tökülür. Üzərindən əvvəl isti distillə suyu, sonra isə 2-3 dəfə etil spirti axıdırılır. Sonra 120°C-də tam quruyana qədər termostatda, 500°C-də 2-3 saat müddətində isə mufel peçində qızdırılır.

İndikator. İndikator kimi Azərbaycan Respublikası EAnın Neft-kimya proseslər institutu 12№-li laboratoriyada alınmış boyaqdan istifadə edilir.

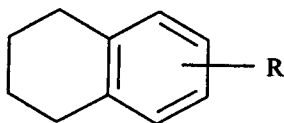
ÇALIŞMALAR

1. Benzinlərin karbohidrogen qrup tərkibinin təyində istifadə olunan metodlardan hansı daha üstündür?
2. Benzinlərin karbohidrogen qrup tərkibi nə məqsədlə təyin olunur?
3. Anilin nöqtəsi metodunun mahiyyəti nədən ibarətdir?
4. Benzinlərin qrup tərkibindən asılı olaraq anilin nöqtəsi necə dəyişir?
5. Maksimal anilin nöqtəsi necə tapılır?
6. Anilin nöqtəsi üsulunu neftin orta fraksiyalarına tətbiq etmək olarmı?
7. Anilin nöqtəsinin hansı növləri vardır?
8. Krekinq benzinlərinin tərkibinə parafın, naften və aromatik karbohidrogenlərdən başqa hansı sinif birləşmələr daxil olur? Bu halda analiz zamanı nə etmək tələb olunur?
9. Benzin fraksiyasının tərkibindən aromatik birləşmələri çıxarmaq üçün hansı üsullardan istifadə edilir?
10. Sulfolaşma metodunun mahiyyəti nədən ibarətdir?
11. Xromatoqrafik adsorbsiya üsulunun mahiyyəti nədən ibarətdir?
12. Xromatoqrafik analizdə hansı markalı silikagellərdən istifadə olunur?
13. Silikagel analizə necə hazırlanır?

14. Spirtin kalona əlavə edilməsində məqsəd nədən ibarətdir?
15. Analiz olunan sistemdən benzolun çıxma başlanğıcını necə bilmək olar?
16. Analiz sona çatdıqdan sonra silikagel necə aktivləşdirilir?
17. Təcrübə üçün götürülən benzinin miqdarı necə hesablanır?
18. Analiz zamanı sistemə nə üçün etil spirti daxil edilir?
19. Termokatalitik emaldan sonra benzinin karbohidrogen tərkibində hansı dəyişilmə baş verir və bunun kimyəvi izahı necədir?
20. Neft məhsullarında doymamış karbohidrogenləri miqdarı təyin etmək üçün hansı üsullar mövcuddur?
21. Yod ədədi üsulunun hansı variantları vardır və bunlar bir-birindən nə ilə fərqlənirlər?
22. Marqoşes üsulu hansı kimyəvi reaksiyalara əsaslanır?
23. Brom ədədi üsulu ilə doymamışlığı təyin edərkən birləşmə reaksiyasından başqa daha hansı reaksiya gedə bilər?
24. Neft məhsullarının doymamış karbohidrogenlərdən yarımxlorlu kükürd vasitəsilə təmizlənməsi nəyə əsaslanır?
25. Naften və parafin karbohidrogenlərin miqdarı necə təyin olunur?
26. Flüoresent indikator analiz (FİA) metodunun başqa metodlardan üstünlükləri nədir?
27. FİA metodundan istifadə etməklə hansı sinif karbohidrogenləri ayırmaq olur və ayrılma nəyə əsaslanır?
28. Analiz başa çatdıqdan sonra karbohidrogenlərin hesablanması necə aparılır?

3.21. Kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının analiz üsulları

Neftin distilləsi zamanı benzin fraksiyasından sonra toplanan kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının kimyəvi tərkibi daha mürəkkəb olur, başqa sözlə onların tərkibində olan komponentlərin sayı çox olmaqla daha mürəkkəb quruluşlu, xüsusilə hibrid quruluşlu birləşmələrlə zənginləşir. Hibrid quruluşlu birləşmələr müxtəlif sinif karbohidrogenlərin (parafin, naften, aromatik) fraqmentlərindən ibarətdir. Belə birləşmələrin ən sadə nümayəndəsi kimi alkiltetrahidronaftalini göstərmək olar:



Alkiltetrahidronaftalin

Qaynama temperaturu benzin fraksiyasından yüksək olan fraksiyaların fərdi karbohidrogen tərkibinin analizi hələ işlənib hazırlanmamışdır. Hazırda kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının qrup və struktur-qrup tərkibləri təyin edilir. Bu işə göstərilən fraksiyaların istismar keyfiyyətini aşkar etməyə imkan verir.

Orta (kerosin-qazoyl) və ağır (yağ) fraksiyalarının tərkibində olan karbohidrogenləri bir-birindən dəqiq ayırmaq mümkün deyil. Ancaq bu və ya digər üsulla uyğun xassəli karbohidrogenlərin konsentratını almaq olur. Bu məqsədlə selektiv adsorbsiyadan (qrup tərkibinin təyində) daha çox istifadə olunur.

Neftin 200°C temperaturdan yüksəkdə qaynayan hissəsi əvvəlcə aşağıda göstərilən fraksiyalara ayrılır: 200-250; 250-300; 300-350; 350-400; 400-450; 450-500; 500-540°C.

Sonra işə toplanmış bu fraksiyaların hər birinin ayrılıqda qrup tərkibi təyin edilir.

Kerosin, qazoyl və yağ fraksiyalarının karbohidrogen qrup tərkibini təyin etmək üçün keçmiş Ümumittifaq Neft Sənaye Elmi-Tədqiqat İnstitutunun işləyib hazırladığı adsorbsion metoddan geniş istifadə olunur. Adsorbsion metodla parafin-naften karbohidrogenlərinin, mono-, bi-, tri-, politsiklik aromatik birləşmələrin və həmçinin qatranların miqdarını təyin etmək olur. Ayrılma ASK markalı silikagel üzərində aparılır. Silikagel üzərində adsorbsiya olunmuş maddələri desorbsiya etmək üçün desorbent kimi petrolei efiri, onun benzolla qarışığı, benzol və spirt-benzol qarışığından istifadə edilir. Analiz ayrılmış fraksiyaların şüasındırma əmsalı və dispersiya qiymətlərinə əsasən aparılır.

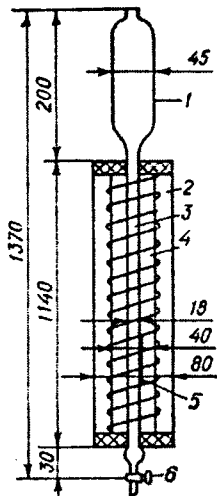
Kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının karbohidrogen qrup

tərkibinin tədqiqi zamanı bəzi hallarda onların tərkibində olan normal quruluşlu parafinlərin miqdarı da təyin edilir. Bu məqsədlə karbamidlə kompleksmələgətmə, CaA markalı seolit üzərində adsorbsiya, ekstraktiv kristallaşma və s. kimi metodlardan istifadə olunur. Bu metodların bir-birindən üstün və fərqli cəhətləri vardır. Bu metodlardan bəziləri haqqında kitabın sonrakı səhifələrində ətraflı məlumat verilir.

Adsorbsion metodla neft qalıqlarında karbohidrogen qrup tərkibini də təyin etmək olar. Lakin qrup tərkibini təyin etməzdən əvvəl neft qalıqlarının tərkibindən qatran-asfalt fraksiyası çıxarılır. Neft qalıqlarının asfaltsızlaşdırma metodikası kitabın qatran-asfaltlı birləşmələrinin analizi bəhsində verilmişdir.

Adsorbsion metod ilə kerosin-qazoyl, yağ fraksiyaları, həmçinin ağır distillə məhsulları, asfaltsızlaşdırılmış qalıq məhsulların karbohidrogen qrup tərkibini təyin etmək olur.

Tədqiq olunan nümunə silikagellə doldurulmuş kalona tökülür. Silikagel üzərində adsorbsiya olunmuş karbohidrogenləri desorbsiya etmək üçün dielektrik sabitləri müxtəlif olan mayelərdən istifadə olunur. Analiz donma temperaturu 20°C -dən aşağı olan neft məhsulları üçün $30-35^{\circ}\text{C}$, qalan neft məhsulları üçün otaq temperaturunda aparılır. Analiz aparılan cihaz (şəkil 31) yuxarısı genişlənmiş adsorbsiya kalonu (1), mufta (2), termometr yaxud termocüt və krandan ibarətdir. Mufta bir-birinin içərisinə geydirilmiş iki şüşə borudan ibarətdir. Muftanın daxili borusu (4)



Şəkil 31. Adsorbsion kalon. 1-yuxarısı genişlənmiş kalon; 2-mufta; 3-kalonun adsorbsion hissəsi; 4-muftanın daxili borusu; 5-termometr və ya termocüt; 6-kran.

nixrom məftillə sarınmışdır. Kalonun adsorbsiya gedən hissəsi ilə muftanın daxili borusu arasına termometr (5) və ya termocüt qoyulur. Krandan (6) çıxan süzgəcat diametri 28, hündürlüyü isə 150 mm olan dərəcələnməmiş qəbulediciyə yığılır. Məhlulun axma sürəti (2-2,5 ml/dəq) kalonun aşağı hissəsində olan kran ilə tənzim olunur. Nümunənin tərkibində olan qrup karbohidrogenləri kalondan aşağıda göstərilən ardıcılıqla çıxır: parafin-naften karbohidrogenlər, aromatik birləşmələr (mono-, bi-, tri- və politsiklik), qatranlı maddələr.

İstifadə olunan reaktiv və materiallar. Ölçüləri 0,2-0,5 mm olan sorbentin (ASK markalı silikagel) miqdarı tədqiq olunan nümunənin miqdarından bir neçə dəfə çox götürülür. Məs. 200-500°C temperaturda qaynayan neft fraksiyalarının analizində sorbentin məhsula nisbəti 10:1; 350-450°C intervalında qaynayan və asfaltlardan təmizlənmiş qalıq məhsulların analizində isə bu nisbət 20:1 götürülür.

Petroley efiri, 40-70⁰ və 70-100⁰C fraksiyaları, etil spirt-texniki rektifikat.

Analiz aşağıdakı ardıcılıqla aparılır: əvvəl adsorbsion kalona 100 qr. silikagel tökülərək onun üzərinə islanma istiliyini götürmək üçün 100 ml petroley efiri əlavə olunur. Sorbent tam islanana kimi kalona petroley efiri ilə 1:3 nisbətində durulaşdırılmış nümunə tökülür.

Əgər 500°C temperatura qədər neft məhsulu analiz edilirsə onda həmin məhsuldan 0,1 dəqiqliklə çəkilərək 10 qr., ağır distillat və deasfaltlaşmış qalıqların analizində isə 5 qr. götürülür.

Tədqiq olunan maddələrin qaynama temperaturundan asılı olaraq ardıcıl müxtəlif miqdar həlledicilərlə desorbsiya aparılır. Ayrı-ayrı qrup karbohidrogenlərin daha dəqiq ayrılmasını aparmaq üçün benzol və petroley efiri həlledicilərinin qarışığından istifadə olunur.

Analizin aparılmasında desorbent kimi istifadə olunan maddələrin tələb olunan miqdarı 3.26-cı cədvəldə verilmişdir.

Kalondan spirt-benzol qarışığı buraxıldıqdan sonra, oraya 100 ml petroley efiri əlavə edilir. Kalonun aşağı hissəsindən 15-20 ml süzgəcat toplanır. Filtratın tərkibi götürülmüş həlle-

dici və ayrılmış karbohidrogenlərdən ibarət olur. Bu qayda ilə fraksiyalar toplanır. Toplanmış bütün fraksiyaların su hamamında, inert qaz axınında həlledicisi qovulur. Həlledicilərdən ayrılmış fraksiyalar çəkilərək onların ümumi kütləyə görə faizlə miqdarı hesablanır. Sonra isə həmin fraksiyaların kitabın əvvəlində verilmiş metodika ilə şüasındırma əmsalları və dispersiyaları təyin edilir. Alınmış nəticələrə əsasən qrup karbohidrogenlərin miqdarı təyin edilir.

Cədvəl 3.26

Adsorbsion analiz üçün lazım olan desorbentın miqdarı, ml-lə

Desorbent	Distillədən alınan fr., °C			Asfaltsızlaşmış qalıq
	200-350	350-500	350-540	
Petroley efiri:				
Fraksiya 40-70°C	300	-	-	-
70-100°C	-	300	250	250
Benzol və petroley efiri qarışığı:				
5:95	-	200	200	200
15:85	-	200	200	300
Benzol	100	100	100	100
Spirit-benzol qar.	100	100	100	100

Şüasındırma əmsalı 1,49; dispersiyası isə 85-dən yüksək olmayan fraksiyalar parafin-naften karbohidrogenlərinə aid edilir.

Şüasındırma əmsallarının şərti qəbul olunmuş qiymətlərinə görə aromatik birləşmələr aşağıda göstərilən dörd fraksiyada toplanır:

	n_D^{20}
I fr.	1,49-1,53
II fr.	1,53-1,55
III fr.	1,55-1,59
IV fr.	> 1,59

Kükürlü birləşmələr bir çox xassələrinə görə aromatik karbohidrogenlərə oxşardır. Buna görə də aromatik karbohidrogenlərlə yanaşı kükürlü birləşmələr də desorbsiya olunurlar. Dördüncü fraksiya toplandıqdan sonra şüasındırma əmsalının (n_D^{20}) qiyməti azalır. Bu kükürlü birləşmələrin miqdarının artması ilə əlaqədardır.

Şüasındırma əmsalını təyin etmək mümkün olmayan fraksiya qatranlı birləşmələrə aid olur.

Əldə edilmiş nəticələrə əsasən analizin balansını tərtib olunur. Paralel aparılmış analizdən alınan nəticələrin fərqi 2%-dən artıq olmamalıdır.

Adsorbsion analizdən alınan nəticələrin işçi jurnalında aşağıda göstərilən formada yazılması məsləhət görülür.

Adsorbsion analiz (tədqiq olunan məhsulun adı)

Fraksiyanın həcmi, sm ³	Sınaq şüşəsinin fr. ilə çəkisi, q	Sınaq şüşəsinin boş çəkisi, q	Kütlə, q		Çıxım,%		Şüasındırma əmsalı	Dispersiya
			Fraksiyanın ayrılıqda çəkisi, q	Cəmi	Ayrılıqda fraksiya	Cəmi		
							n_D^{20}	W

Neft qalıqlarının adsorbsion metodla karbohidrogen qrup tərkibini təyin etməzdən əvvəl onun tərkibindən qatran-asfaltlı birləşmələr çıxarılır. Bu məqsədlə tutumu 250 ml olan Erlenmeyer kolbasına 10 q tədqiq olunacaq qalıq məhsul və onun üzərinə 10 dəfə artıq miqdarda petrolei efiri əlavə edərək məhlul 3 saat müddətində saxlanılır. Həmin müddətdə asfaltenlər məhluldan ayrılır. Sonra kolbanın içərisində olan məhlul və asfaltenlər süzgəc kağızından süzülür. Yağ fraksiyası asfaltenlərdən tam ayrılana qədər petrolei efiri ilə yuyulur. Süzgəcat çəkisi müəyyən edilmiş kolbaya keçirilərək su hamamında distillə edilir və beləliklə həlledici ayrılır. Sonra qalıq otaq temperaturuna qədər soyudularaq yenidən çəkilir. So-

nra isə asfaltenlərdən təmizlənmiş nümunədən 5 q götürülərək yuxarıda yazılmış qayda ilə analiz edilir.

Neftin ağır fraksiyalarının tərkibində olan normal quruluşlu parafinləri təyin etmək üçün də adsorbsion üsuldan istifadə etmək olar. Adsorbent kimi CaA seolitdən istifadə olunur.

3.22. Neftin ağır fraksiyalarında normal parafinlərin adsorbsiya metodu ilə təyini

Məlum olduğu kimi, normal parafinlər yağların istismar keyfiyyətini kəskin pisləşdirir. Buna görə də neftin yağ fraksiyalarında-parafinlərin miqdarı təyini mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Adsorbsiya metodunun mahiyyəti yağ fraksiyalarında olan normal parafinlərin CaA seoliti üzərində yaxşı adsorbsiya olunmasıdır.

Analizə başlamazdan əvvəl tədqiq olunan fraksiya (yağ) silikagel üzərində qatransızlaşdırılır. Sonra isə təmizlənmiş nümunə 1:1 nisbətində izooktanda həll edilir. İşlənən seolitin aktivliyinə görə götürüləcək nümunənin miqdarı təyin edilir (100 q seolitə 5-6 q normal parafin götürülür). Nümunədə 1-10, 11-25 və 25%-dən çox n-parafinlər olduqda 100 q, seolit nümunəyə uyğun olaraq 50, 20 və 10 q götürülür. Seolit analizdən əvvəl 400-470°C temperatur, 1-3 mm c. st. qalıq təzyiqdə 3-3,5 saat müddətində aktivləşdirilir (şəkil 32).

Həmin təzyiqdə sistem tədricən 270°C-ə qədər soyudulur. Sonra sistemin təzyiqi atmosfer təzyiqinə gətirilərək adsorbent üzərinə hazırlanmış məhlul verilir.

İzooktan və nümunədən ibarət məhlul damcı qıfından 2,5 saat⁻¹ sürətlə sisteme verilir.

Adsorbsiya olunmayan karbohidrogenlər adsorberdən çıxaraq soyuducuda (5) soyuyur və qəbulediciyə (6) tökülür. Proses zamanı seolitin səthində və kristalları arasında ilişib qalan az şaxəli parafin, aromatik birləşmələr və digər karbohidrogenləri yuyub çıxarmaq üçün sistem, ilkin məhsula görə beş dəfə çox qalıq təzyiqdə izooktanla təkrar yuyulur. Bundan sonra isə normal parafinlərin desorbsiyası aparılır. Tərkibində ondan çox

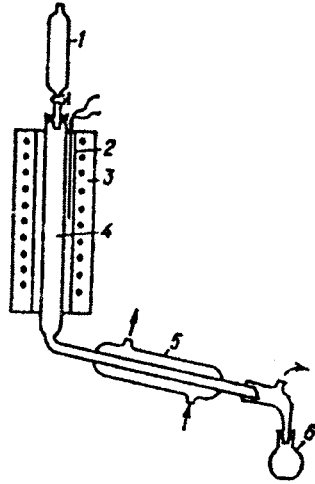
karbon atomu olan parafinlərin desorbsiyası çətin getdiyinə görə sıxışdırıcı desorbentdən-etil spirtindən istifadə edilir. Proses n-parafinlər tam çıxarılmaya qədər davam etdirilir. Desorbsiya atmosfer təzyiqində, 270°C temperaturda aparılır. Etil spirti sistemə 0,5 saat¹ həcmi sürətlə verilir. Etil spirti n-parafinlərdən soyuducuda ayrılır. Belə ki, normal parafinlər soyuducuda kristallaşır, etil spirti isə soyuducudan qəbulediciyə tökülür. Normal parafinlər soyuducudan çıxarılaraq su ilə yuyulur, süzgeç kağızı ilə qurudulur və çəkilir.

Yağ fraksiyasında normal parafinlərin kütlə payı (X, %) bu düsturla hesablanır:

$$X=100 \frac{A}{m}$$

burada A – ayrılmış n-parafinlərin miqdarı, qr-la; m – nümunənin miqdarı, qr-la.

Ayrılmış maddənin təmizliyi qaz-maye xromatoqraf və UB-spektroskopiya ilə təyin edilir. Normal parafinlərin təyin edilməsində tətbiq edilən bu metod yüksək selektivliyə malikdir. Metodun xətası 0,1%-ə qədərdir.



Şəkil 32. CaA seolit üzərində normal parafinlərin ayrılması üçün qurğu. 1-damcı qıfı; 2-termocüt; 3-qızdırıcı peç; 4-adsorber (uzunluğu 500 mm, diametri 28 mm); 5-soyuducu; 6-qəbuledici

3.23. Karbamidlə kompleksmələgətirmə metodu ilə kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarında normal quruluşlu parafinlərin təyini

Analizin aparılması üçün istifadə olunan cihaz və reaktivlər: Həlledicini qovmaq üçün cihaz; Qabda mayeni qarış-

*dırmaq üçün cihaz; Su nasosu; Tutumu 200, 250 ml olan cila-
lanmış qapaqlı Erlenmeyer kolbası; 3 və 4 №- li Şotta qıfı; Ayı-
rıcı qıf; Təmiz və ya analiz üçün kimyəvi təmiz karbamid; Təmiz
və ya analiz üçün kimyəvi təmiz benzol və ya xloroform; n-
Heksan və ya petroleý efiri; Etil spirti (rektifikat).*

Göstərilən cihaz və reaktivlər əldə edildikdən sonra işə başlanılır. İş (analiz) aşağıdakı qaydada aparılır.

Çökülmüş parafin-naften fraksiyası Erlenmeyer kolbasına keçirilərək benzol və ya xloroformla durulaşdırılır. Əgər götürülən fraksiya mayedirsə, nümunə və həlledici 1:1 nisbətində, bərkdirsə, 1:5-dən 1:10-a qədər nisbətdə götürülür. Fraksiya bərkdirsə və yüksək temperaturda əriyirsə onda onu əvvəl bir az qızdırdıqdan sonra üzərinə həlledici əlavə olunur. Sonra kolbaya kerosin fraksiyası üçün 1:2 və ya 1:2,5, yağ fraksiyası üçün isə 1:3 və ya 1:4 nisbətində bərk karbamid əlavə olunaraq qarışıq intensiv qarışdırılır. Sonra qarışıq üzərinə aktivləşdirici kimi az hissələrlə etil spirti (karbamidin miqdarına görə 2,5 dəfə artıq) əlavə olunur. Hər dəfə etil spirti əlavə edildikdən sonra intensiv qarışdırılma aparılır. Əks halda lazım olan nəticə alınmır. Sonra kolbanın ağzı bağlanaraq qarışdırıcı aparata bərkidilir və aparat işə salınır. Proses otaq temperaturunda bir saat müddətində davam etdirilir. Tədqiq olunan fraksiya bərkdirsə qarışdırma əvvəlcə 10 dəqiqə müddətində su hamamında 45-50°C temperaturda əldə aparılır və sonra işə aparata bərkidilir. Alınmış ağ kristallik kompleks Şotta qıfı və su nasosundan istifadə etməklə süzülür. Alınmış kompleks 2-3 dəfə az miqdar həlledici ilə yuyulur. Tədqiq olunan fraksiyanın qaynama temperaturu 350°C-dən yüksək olduqda 3-45°C-ə qədər qızdırılmış həlledicidən istifadə olunur. Qızdırılmış həlledicidən istifadə etməkdə məqsəd qıfın soyuq divarları üzərində bərk karbohidrogenlərin müəyyən qədər kristallaşmasının qarşısını almaqdır. Alınan kompleks bir neçə dəfə yuyulduqdan sonra süzgəc kağızına keçirilərək 2-3 saat müddətində həlledicinin iyi itənə qədər sorucu şkafda qurudulur. Qurudulmuş kompleksi ayırıcı qıfa keçirərək üzərinə 60-80°C-ə qədər qızdırılmış 2-3 həcm su əlavə edilir. Bu zaman

kompleks parçalanır. Karbamid suda həll olur və beləliklə iki (su, üzvi) təbəqə alınır. Analiz zamanı çox itkiyə yol verməmək üçün kolba və qıf həlledici və isti su ilə yuyularaq kompleksin parçalanma məhsulu üzərinə əlavə edilir.

Ayrırcı qıf soyudulduqdan sonra oraya n-heksan və ya petroleyn efiri tökülür. Əgər karbamidin suda məhlulu bulanıq olarsa onda oraya bir az xörək duzu tökülür. Sonra ayrırcı qıfda olan aşağı hissə (karbamidin suda məhlulu) axıdılır, üst təbəqə-üzvi hissə isə 2-3 dəfə isti su ilə yuyulur. Məqsəd orada qalan karbamidin qalığını kənar etməkdir. Üzvi hissə sudan ayrılaraq $CaCl_2$ üzərində qurudulur. Sonra həlledici defleqmatörə kolbada su hamamında azot mühitində qovulur. Ayrılan normal parafinlər çəkilərək miqdarı təyin edilir.

ÇALIŞMALAR

1. Neftin düz distilləsindən alınan ağır fraksiyaların (kerosin-qazoyl və yağ) analizində hansı metodlardan istifadə olunur?
2. Hibrid quruluşlu maddələr hansı birləşmələrdir?
3. Ağır fraksiyaların tərkibinin analizində selektiv adsorbsiyadan nə məqsəd üçün istifadə olunur?
4. Adsorbsion analizdə hansı reaktivlərdən istifadə olunur?
5. Analiz prosesi zamanı toplanan fraksiyaların analizi və hesablanması necə aparılır?
6. Adsorbsion analiz aparmazdan əvvəl analiz üçün götürülmüş fraksiyanın tərkibindən qatran-asfaltlı birləşmələr necə çıxarılır?
7. Yağ fraksiyalarının tərkibində olan n-parafinlərin analizi nə üçün vacib hesab edilir?
8. Neft fraksiyalarının tərkibində olan n-parafinlərin miqdarı təyində hansı metodlardan istifadə olunur?
9. n-Parafinlərin CaA seoliti üzərində analizi necə aparılır?
10. CaA seolitinin analizə başlamazdan əvvəl aktivləşdirilməsi necə aparılır?
11. Nə üçün analiz zamanı n-parafinlər izoparafin və başqa sinif karbohidrogenlərə nisbətən daha tez sistemdən çıxır?
12. Kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarında karbamidlə kompleks əmələgətirmə metodu ilə normal parafinlərin analizində hansı reaktivlərdən istifadə olunur?

13.n-Parafinlərin karbamidlə əmələ gətirdiyi kompleksi dağıtmaq üçün nədən istifadə olu-nur?

3.24. Struktur analizi

Struktur-qrup analizində tədqiq olunan orta və ağır neft fraksiyalarını təşkil edən hibrid quruluşlu karbohidrogenlər (parafin, naften və aromatik) qarışığı vahid «orta (orta statistik) molekul» kimi nəzərdə tutulur. Bu «orta molekul»un xassələri isə naften, aromatik fraqmentlərinin və alkil zəncirinin nisbəti ilə təyin olunur.

Struktur-qrup analizinə əsasən tədqiq olunan fraksiyanı təşkil edən ayrı-ayrı qrup karbohidrogenlərin miqdarı yox, yalnız onları təşkil edən fraqmentlərin nisbi miqdarı haqda fikir söyləmək olur. Struktur-qrup analizinin nəticələrini müxtəlif üsullarla ifadə etmək olar: tədqiq olunan fraksiyanın orta molekul kütləsinə uyğun, «orta molekul»da aromatik və naften həlqələrinin ümumi sayının təyini, struktur-qrup tərkibini təşkil edən fraqmentlərin kütlə tərkibinin təyini, yəni bütün aromatik və naften həlqələrinin, alkil radikallarının faizlə miqdarı, «orta molekul»da bütün fraqmentlər üzrə karbon atomunun paylanmasının hesablanması (%-lə).

Struktur-qrup analizi 1932-ci ildə Vatterman, Flyuqter və Van-Vesten tərəfindən əsaslandırılmış və təklif olunmuşdur. Onlar birbaşa struktur-qrup analizi metodunu işləyib hazırlamışlar. Bu metod tədqiq olunan fraksiyanın «orta molekul»unda fraqmentlərin nisbətinin, həmin fraksiyada aromatik həlqələrin hidrogenləşdirilənə qədər və sonra molekul kütləsinin, element tərkibinin təyin olunmasından alınan nəticələrə əsaslanır. Təklif olunmuş metod çox mürəkkəbdir. Əvvəla hidrogenləşmə çox yüksək selektivliklə aparılmalıdır, yəni proses zamanı krekinq və başqa reaksiyalar getməməlidir. Element tərkibi yüksək dəqiqliklə təyin edilməlidir. Lakin sonralar bir çox tədqiqatçılar struktur-qrup analizi üçün daha asan üsullar işləyib hazırlamışlar.

1947-ci ildə Tademini işləyib hazırladığı n-ρ-M analiz me-

todu buna misal göstərilə bilər. Bu metod indiyə qədər də öz əhəmiyyətini itirməmişdir.

Yuxarıda adı çəkilən metoddan orta və ağır neft fraksiyalarının analizində istifadə olunur. Əvvəlcə tədqiq olunan fraksiyanın məlum metodlarla şüasındırma əmsalı, sıxlığı və molekül kütləsi təyin olunur. Təyin olunmuş bu fiziki sabitlər əsasında düstur və nomogrammalardan istifadə etməklə «orta molekül» hesablanır. Göstərilən fiziki sabitlər ilə fraksiyanın tərkibi arasında xətti asılılıq olması müəyyən edilmişdir:

$$C = a\Delta\rho + b\Delta n + \frac{c}{M}$$

burada M – molekül kütləsi; $\Delta\rho$ – tədqiq olunan məhlul ilə, maye halda olan və sonsuz uzun zəncirə malik alkanın sıxlıqları arasındakı fərq; Δn – şüasındırma əmsalları arasında olan fərq; a , b , c – bir çox neftlərin yağ fraksiyaları əsasında hesablanmış sabitlər; C – fraksiyanın «orta molekül»unda olan bütün karbon atomlarının miqdarına nisbətən hər hansı bir fraqmentdə olan karbon atomunun payı (%).

Həlqələrin sayını hesablamaq üçün də tənlik verilmişdir:

$$K = a'M\Delta\rho + b'M\Delta n + \frac{c'}{M}$$

burada K – həlqələrin sayı; a' , b' , c' – sabitlərdir.

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

Son illərdə neftin orta, ağır fraksiyalarının və eləcə də neft qalıqlarının tədqiqində müasir fiziki-kimyəvi metodlardan istifadə olunur. Aparılan belə kompleks tədqiqat neftin tərkibində olan yüksəkmolekullu birləşmələrin quruluşu haqqında daha geniş məlumat verir.

Hal-hazırda dünya miqyasında işlənib hazırlanmış inteqral struktur analiz (İSA) sxemindən geniş istifadə olunur. İnteqral struktur analiz element tərkibi, orta molekul kütləsi, heteroatomların müxtəlif funksional qruplar üzrə paylanması və müxtəlif fiziki-kimyəvi analizdən alınmış nəticələrdən istifadə olunmaqla aparılır. Şübhəsiz ki, inteqral struktur analizin müxtəlif variantlarından alınmış nəticələr orta, ağır və neft qalıqlarının tərkibində olan yüksəkmolekullu birləşmələrin quruluşu haqqında daha geniş məlumat verir.

3.24.1. n-ρ-M metodu ilə fraksiyanın struktur-qrup tərkibinin təyini. İşin yerinə yetirilməsində sıxlıq, şüasındırma əmsalı, molekul kütləsinin təyində istifadə edilən cihaz, reaktiv və materiallardan istifadə edilir.

Tədqiq olunan neft fraksiyasının 20°C temperaturda piknometrdə sıxlığı, refraktometrdə şüasındırma əmsalı və krioskopik metodla molekul kütləsi təyin edilir. Əgər götürülən nümunə yüksək özlülüyə malikdirsə və ya bərkdirsə, bu halda onun şüasındırma əmsalı və xüsusi kütləsi 70°C-də təyin olunur.

Eyni zamanda tədqiq olunan fraksiyanın tərkibində olan kükürdün miqdarı məlum deyilsə, onda onun miqdarı (%-lə) təyin edilir.

Parafin karbohidrogenləri üçün aşağıda göstərilən fiziki sabitlər qəbul olunub:

$$\begin{array}{ll} n_D^{20} - 1,4750; & n_D^{20} - 1,4600; \\ \rho_4^{20} - 0,8510; & \rho_4^{70} - 0,8280. \end{array}$$

Tədqiq olunan nümunənin «orta molekul»unda karbonun paylanması və həlqələrin miqdarı aşağıda verilmiş tənliklərlə hesablanır.

Hesablamanı sadələşdirmək məqsədi ilə əvvəlcə V, W, X, U kimi faktorların qiymətləri hesablanır. Sonra isə bu faktorların qiymətlərindən asılı olaraq «orta molekul»da karbonun paylanması və həlqələrin miqdarı bu və ya digər tənliyin köməyiylə hesablanır.

Maye neft məhsulları üçün aşağıdakı tənliklərdən istifadə olunur:

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

$$W=(p-0,8510)-1,11(n-1,4750)$$

Sonra aromatik halqalarda karbonun kütlə payı (C_{ar} , %-lə) hesablanır:

$$V\text{-nin müsbət qiymətlərində} - C_{ar} = 430V + \frac{3660}{M},$$

$$V\text{-nin mənfi qiymətlərində} - C_{ar} = 670V + \frac{3660}{M}.$$

Ümumi halqalarda karbonun miqdarı ($C_{ü}$, %) aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$W\text{-nin müsbət qiymətlərində} - C_{ü} = 620W - 3S + \frac{10000}{M},$$

$$W\text{-nin mənfi qiymətlərində} - C_{ü} = 1440W - 3S + \frac{10600}{M}.$$

Burada S – tədqiq olunan nümunədə kükürdün kütlə payıdır (%).

Naften halqalarında karbonun kütlə payı (C_n , %) isə fərqi əsasən hesablanır:

$$C_n = C_{ü} - C_{ar}$$

Alkil törəmələrində karbonun kütlə payı da (C_a , %) fərqi əsasən hesablanır:

$$C_a = 100 - C_{ü}.$$

Tədqiq olunan neft fraksiyalarının «orta molekul»unda halqaların sayı aşağıda verilmiş tənliklə hesablanır:

Aromatik halqaların sayı K_{ar} :

V-nin müsbət qiymətlərində $-K_{ar}=0,44+0,05 MV$,

V-nin mənfi qiymətlərində $-K_{ar}=0,44+0,08 MV$.

Ümumi halqaların sayı $K_{ü}$:

W-nin müsbət qiymətlərində $-K_{ü}=1,33+0,146 \frac{M}{W} -0,005S$,

W-nin mənfi qiymətlərində $-K_{ü}=1,33+0,180 \frac{M}{W} -0,005S$.

Naften halqalarının sayı K_n :

$$K_n = K_{ü} - K_{ar}.$$

Əgər tədqiq olunan neft fraksiyası bərk və ya yüksək özlülüyə malikdirsə, onda yuxarıda göstərilən hesablamalar aşağıdakı kimi aparılır:

$$X=2,42(n-1,4600)-(p-0,8280);$$

$$U = (p-0,8280)-1,11(n-1,4600).$$

Aromatik halqalarda karbonun miqdarı:

X-in müsbət qiymətlərində $-C_{ar} = 410X + \frac{3660}{M}$,

X-in mənfi qiymətlərində $-C_{ar} = 720X + \frac{3660}{M}$.

Ümumi halqalarda karbonun miqdarı:

$$U\text{-nün müsbət qiymətlərində} - C_{\delta} = 775U - 3S + \frac{11500}{M},$$

$$U\text{-nün mənfi qiymətlərində} - C_{\ddot{u}} = 1400U - 3S + \frac{12100}{M}.$$

Naften halqalarında karbonun miqdarı:

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

Alkil törəmələrində karbonun miqdarı:

$$C_a = 100 - C_{\ddot{u}}$$

Aromatik halqalarının sayı:

$$X\text{-in müsbət qiymətlərində} - K_{ar} = 0,41 + 0,055 MX,$$

$$X\text{-in mənfi qiymətlərində} - K_{ar} = 0,41 + 0,080 MX.$$

Ümumi halqaların sayı:

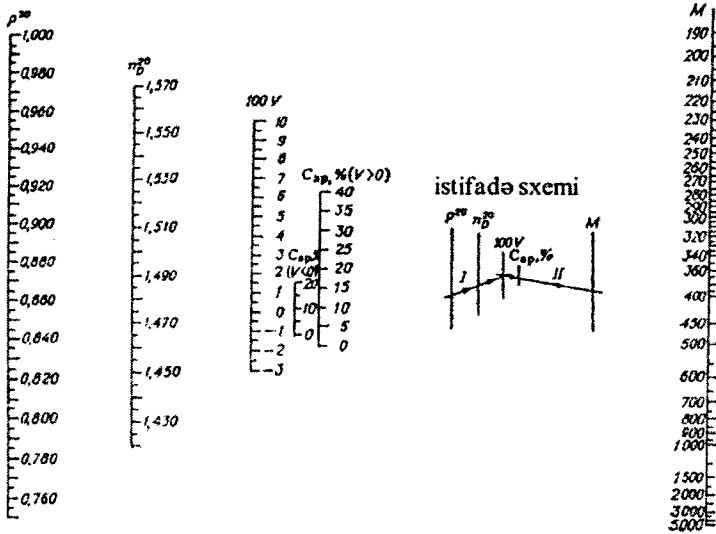
$$U\text{-nün müsbət qiymətlərində} - K_{\ddot{u}} = 1,55 + 0,146 \frac{M}{U} - 0,005S,$$

$$U\text{-nün mənfi qiymətlərində} - K_{\ddot{u}} = 1,55 + 0,180 \frac{M}{U} - 0,005.$$

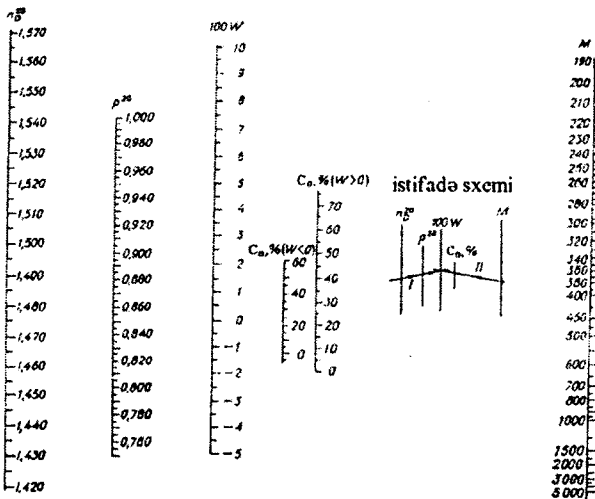
Naften halqalarının sayı;

$$K_n = K_{\ddot{u}} - K_{ar}$$

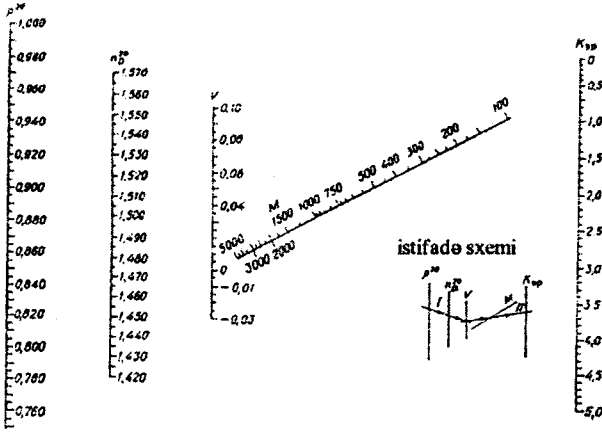
Yuxarıda göstərilən hesablamalardan alınan nəticələri 33, 34, 35, 36-cı şəkillərdə göstərilən nomogrammalardan istifadə etməklə də əldə etmək olar.



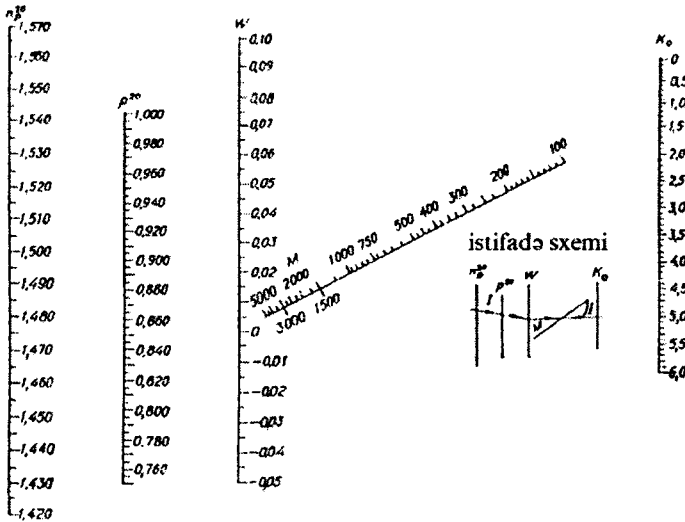
Şəkil 33. Aromatik fraqmentlərdə karbonun kütlə payını təyin etmək üçün nomoqramma (20°C üçün göstəricilər)



Şəkil 34. Həlqəvi quruluşlarda olan karbonların ümumi miqdarını təyin etmək üçün nomoqramma (20°C üçün göstəricilər)



Şəkil 35. Aromatik halqaların orta sayını təyin etmək üçün nomogramma (20°C üçün göstəricilər)



Şəkil 36. Ümumi halqaların sayını təyin etmək üçün nomogramma (20°C üçün göstəricilər)

ÇALIŞMALAR

1. Hansı fraksiyalar üçün struktur-qrup analizi aparılır?
2. «Orta (orta statistik) molekul» dedikdə hansı birləşmələr nəzərdə tutulur?
3. Struktur-qrup analizi kimlər tərəfindən işlənilib hazırlanmışdır?
4. Struktur-qrup analizinin mahiyyəti nədən ibarətdir?
5. Hibrid quruluşlu birləşmələrin struktur-qrup analizi üçün hansı metodlar təklif olunmuş və bunlardan hansı daha əlverişlidir?
6. n-ρ-M metodunun mahiyyəti nədən ibarətdir?

NEFT FRAKSIYALARI TƏRKİBİNİN MÜASİR ANALİZ ÜSULLARI İLƏ TƏDQIQI

4.1. Neft və neft məhsullarının tərkibinin xromatoqrafik üsulla tədqiqi

Xromatoqrafiya – qeyri-mütəhərrik fazadan arasıkəsilmədən keçən komponentlərin, iki faza arasında paylanmasına əsaslanan fiziki-kimyəvi ayrılma və analiz üsuludur.

Yarpaqların xlorofil piqmentlərini təşkil edən müxtəlif rəngli maddələrin təcrübi olaraq öz tərkib hissələrinə ayrılma imkanı çoxdan məlumdur. Elə buradan da xromatoqrafiya metodu və ya rənglərin qeyd olunma adı meydana çıxmışdır.

Yarpaqlardan alınmış mayeni (xlorofil piqmentləri) şüşə boruya doldurulmuş adsorbent üzərindən keçirdikdə həmin mayenin tərkibini xarakterizə edən müxtəlif rəngli təbəqələr əmələ gəlir və həmin təbəqələr arasında məsafə vaxtdan asılı olaraq artır. Nəticədə, çıxışda rənglərin sayı qədər fraksiya toplamaq olur. Sonralar bu üsul rəngsiz mayələrin tərkibinin analizi üçün də tətbiq edildi.

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

I. Ayrılmanın əsasını təşkil edən hadisənin təbiətinə görə fərqlənən adsorbsion, paylanma, çökmə xromatoqrafiya növləri;

a) *adsorbsion xromatoqrafiya* – ayrılacaq maddələrin bərk adsorbent səthində adsorbsiya olunmalarının müxtəlif olmalarına əsaslanır;

b) *paylanma xromatoqrafiya* – ayrılan maddələrin mövcud iki maye, yaxud maye və qaz fazaları arasında udulmalarının paylanma əmsallarının müxtəlif olmalarına əsaslanır;

v) *çökmə xromatoqrafiya* – ayrılan maddənin reaktiv (çökdürücü) ilə çöküntü əmələ gətirərək tədqiq edilən sistemdən ayrılmasına əsaslanır.

II. İstifadə olunan fazanın aqreqat halına görə xromatoqrafiyanın təsnifatı daha geniş yayılmışdır. Fazaların aqreqat halına görə xromatoqrafik metodların aşağıdakı növləri vardır:

–qeyri-mütəhərrik faza maye (paylayıcı) (adsorbent üzərinə hopdurulmuş), mütəhərrik faza qaz (qazdaşıyıcı) götürülürsə onda buna paylayıcı qaz-maye xromatoqrafiya deyilir (QMX). Belə xromatoqrafiyanın temperaturu proqramlaşdırılmış kalonkalı, kapilyar kalonkalı variantları vardır;

–mütəhərrik faza maye olduqda bu, paylayıcı maye xromatoqrafiya adlanır (PMX). Bu növ xromatoqrafiyanın kalonkalı, kağız xromatoqrafiya variantları da mövcuddur;

–qeyri-mütəhərrik faza bərk (adsorbent), mütəhərrik faza qaz götürülürsə (qaz-daşıyıcı) buna qaz-adsorbsion xromatoqrafiya (QAX) deyilir. Temperaturu proqramlaşmış kalonkalı xromatoqrafiya variantı məlumdur;

–mütəhərrik faza olaraq maye götürüldükdə buna maye adsorbsion xromatoqrafiya deyilir (MAX). Bu xromatoqrafiyanın da kalonkalı, iondəyişdirici, nazik təbəqəli variantları vardır.

III. Analizin aparılma metodikasına görə xromatoqrafiyanın frontal, elyuent, sıxışdırıcı variantları da məlumdur.

Neft-kimya və neft emalı sənayesində, eləcə də üzvi sintezdə xromatoqrafiyanın başqa növlərinə nisbətən qaz-maye xromatoqrafiyadan daha çox istifadə olunur. Qaz-maye xromatoqrafiya 1952-ci ildə Ceymson və Martin tərəfindən kəşf olunmuşdur. Bu metod aşağıda göstərilən üstünlüklərə malikdir:

a) yüksək ayırma və həssaslığa malik olub onlarla, yüzlərlə komponentdən ibarət mürəkkəb qarışığı qısa müddətə analiz edir. Qaz-maye xromatoqrafda nəzəri boşqabların sayı təxminən 10^6 (kapilyar kalonkalarda) olur;

b) metod yüksək həssaslığa malikdir. Tədqiq olunan qarışığın tərkibində $10^{-10}\%$ mikroqarışığı belə təyin etmək olur;

v) analiz üçün az miqdar nümunə kifayət edir (0,1 mq);

q) analiz üçün az vaxt sərf olunur, ekspres üsul hesab olunur;

d) həssaslığı yüksək olan xromatoqraflarda analizin orta nisbi səhvi 2% olur;

e) xromatoqraf cihazı çox sadədir və s.

4.1.1. Benzin fraksiyası tərkibinin tədqiqi üsulları. Neft çoxlu sayda üzvi maddələrin qarışığından ibarət olduğundan onun kimyəvi tərkibinin analizi çox çətindir. Hazırda neftin düz distilləsindən, eləcə də neft və neft məhsullarının emalından alınan benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi qaz-maye xromatoqrafiya metodu ilə təyin edilir, çünki benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi neftin kimyəvi tərkibi ilə müqayisədə xeyli sadədir. Qaynama başlanğıcından 180-200°C temperatura qədər qaynayan benzin fraksiyasının tərkibi karbohidrogenlərdən (parafin, naften, aromatik) və molekulumun tərkibində 5-dən 10-a qədər karbon atomu saxlayan heteroatomlu birləşmələrdən ibarətdir.

Düz distillə benzinlərinin tərkibini təşkil edən ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlərin və eləcə də heteroatomlu birləşmələrin nisbəti ilkin neftin tərkibindən asılı olaraq geniş intervalda dəyişir.

Neft məhsullarının termokatalitik emalından alınan katalizatdan ayrılan benzin fraksiyasının tərkibində yuxarıda göstərilən sinif birləşmələrdən başqa, olefin, az miqdar asetilen və dien sıra birləşmələr də olur.

Benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi iki məqsəd üçün təyin edilir:

- 1) fərdi komponent tərkibinin təyini;
- 2) qrup tərkibinin təyini.

Fərdi komponent tərkibinin təyini üçün fraksiya xromatoqrafik analizə uğradılır. Sonra işə alınan xromatoqrammanın identifikasiyası aparılaraq fraksiyanı təşkil edən maddələrin hər birinin miqdarı hesablanır. Qrup tərkibinin təyində işə benzin fraksiyasını təşkil edən ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlərin (parafin, naften, aromatik) miqdarı təyin edilir. Əgər fraksiya düz distillə benzini deyilsə onda onun tərkibində olan olefinlərin də miqdarı təyin edilir.

Benzinin fərdi komponent tərkibinin təyini üçün qaz-maye

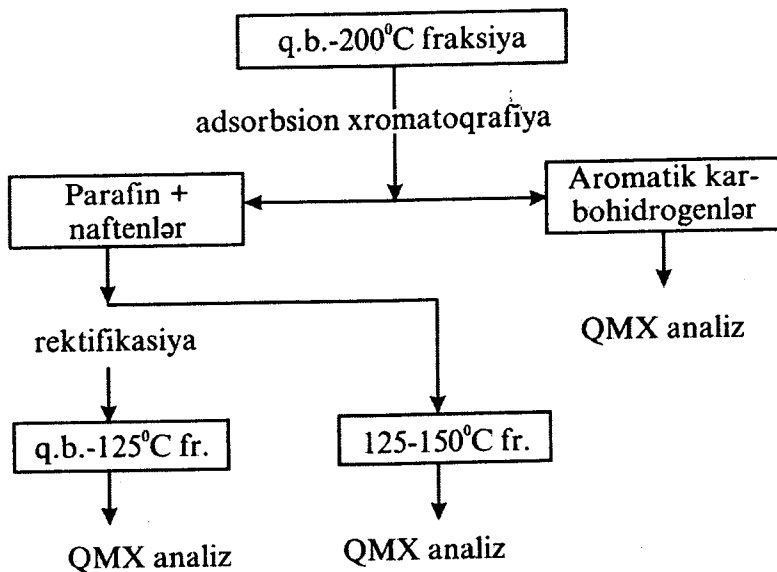
xromatoqrafiyadan geniş istifadə edilir. Xromatoqrafik analiz zamanı nəticələrin düzgün alınması qeyri-mütəhərrik fazanın və dəqiq ayrılmanı təmin edən şəraitin düzgün seçilməsindən asılıdır. Uyğun fazanın və şəraitin (kalonkanın diametri və uzunluğu, temperatur, qazdaşıyıcının sürəti və s.) düzgün seçilməsi fraksiyanı təşkil edən komponentlərin yüksək dəqiqliklə ayrılmasını təmin edir.

Qaynama temperaturu geniş intervalda (qaynama başlanğıcı -180°C) olan benzinin analizi dəyişən temperatur şəraitində aparılır. Yeni sistemin temperaturu əvvəlcədən nəzərdə tutulmuş proqram üzrə artır. Analizin bu cür aparılması komponentlərin çox dəqiq ayrılmasına və eləcə də analiz vaxtının azalmasına səbəb olur. Analiz sistemdə temperaturun sabit saxlanması ilə aparıldıqda isə fraksiyanın tərkibini təşkil edən komponentlər dəqiq ayrılmır. Bu şəraitdə kiçik intervalda qaynayan fraksiyaların analizi aparılır. Eyni vaxtda temperatur və qazdaşıyıcının sürətinin proqramlaşması ilə analiz aparıldıqda isə daha keyfiyyətli xromatoqramma alınmaqla yanaşı, analiz müddətini daha da azaltmaq olur.

Hazırda müxtəlif intervalda qaynayan düz distillədən alınan benzin fraksiyalarının fərdi karbohidrogen tərkibinin təyini üçün bir neçə xromatoqrafik analiz üsulu işlənib hazırlanmışdır. Bu məqsədlə A.I.A.Petrovun işləyib hazırladığı üsuldən daha geniş istifadə olunur. Ümumiyyətlə, bu fraksiya çox mürəkkəb qarışıq olub müxtəlif quruluşlu karbohidrogenlərdən ibarətdir. Fraksiyanın tərkibinə 200-ə qədər karbohidrogen daxil olur. Analiz aşağıda göstərilən sxem (şəkil 37) üzrə aparılır. Əvvəlcə neft düz distillə edilərək qaynama başlanğıcından 200°C -yə qədər qaynayan fraksiya toplanır. Sonra toplanmış fraksiya silikogel üzərindən keçirilir. Yeni adsorbsion xromatoqrafiya metodu ilə parafin və naften sıra karbohidrogenlər aromatik sıra birləşmələrindən ayrılır. Aromatik karbohidrogen qarışığının tərkibi kapilyar kalonka ilə təmin olunmuş qazmaye xromatoqrafda analiz olunur. Parafin-naften sıra karbohidrogenlərdən ibarət olan qarışıq isə nəzəri boşqablarının sayı 25-50 olan rektifikasiya kalonunda distillə edilərək q.b.- 125°C

və 125-150°C-ə qədər qaynayan iki fraksiyaya ayrılır. Sonra isə hər iki fraksiya ayrı-ayrılıqda kapilyar kalonkalı xromatoqrafda analiz edilir.

Yuxarıda göstərilən sxem üzrə analizi aşağıdakı şərtlər daxilində yerinə yetirmək olar. Qaz-maye xromatoqraf daxili diametri 0,25-0,3 mm, uzunluğu 50 və ya 100 m olan metal (mis və ya paslanmayan polad) kapilyar kalonka, alovla ionlaşma detektoru ilə təchiz olunmalıdır. Qazdaşıyıcı kimi azot, helium, arqon, hidrogendən istifadə etmək olar. Kapilyar kalonkanın daxili səthinə qeyri-mütəhərrik faza kimi skvalan (2,6,10,15,19,23-heksametiltetrakozan) hopdurulur. Skvalanın asetonda 20%-li məhlulu xüsusi qurğunun köməyi ilə kapilyar kalonkaya doldurulur. Sonra isə kalonka analizin aparıldığı temperaturda olan termostata yerləşdirilərək içərisindən qazdaşıyıcı buraxılır.



Şəkil 37. Qaynama başlanğıcı – 200°C olan fraksiyanın analiz sxemi.

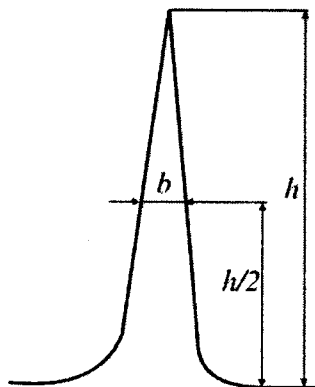
Ən vacib şərtlərdən biri də kalonkanın yüksək effektivliyə malik olmasıdır. Effektivlik isə nəzəri boşqabların sayı (NBS) ilə müəyyən edilir və 70°C-də qazdaşıyıcının sürəti 1-2 sm³/san götürülərək hər hansı karbohidrogenə görə aşağıdakı formula ilə hesablanır:

$$NBS = 5,54 \left(-\frac{t_R}{v} \right)^2.$$

Burada t_R – komponentin tutulma müddəti, mm və ya sm-lə; v – xromatoqrafik pikin hündürlüyünün yarı hissəsindəki eni, mm və ya sm-lə (şəkil 38).

Nəzəri boşqabların sayı 50-70 min intervalında olduqda kalonkanın effektivliyi yüksək hesab olunur.

Tədqiq olunan fraksiyanın xromatoqrafik analizinin təhlili, yeni alınan xromatoqrammanın identifikasiyası üçün fərdi parafin və naften karbohidrogenlərdən və yaxud onların qarışığından istifadə olunur. Eyni zamanda hər bir karbohidrogen üçün ədəbiyyatda verilmiş saxlanma müddətindən



Şəkil 38. Xromatoqrafik pik.

istifadə etməklə də alınan xromatoqrammanın vəsfi identifikasiyası aparıla bilər. Fərdi karbohidrogenlərə görə identifikasiya aparmaq üçün, əvvəlcə hər bir maddənin ayrı-ayrılıqda xromatoqrafik analizi aparılır və onların saxlanma və ya çıxma müddəti təyin olunur. Sonra isə tədqiq olunan benzin fraksiyasının analizi aparılaraq xromatoqramması alınır. Alınan xromatoqrammada hər bir pikin çıxma müddəti fərdi karbohidrogenlərin çıxma müddəti ilə müqayisə edilərək nəticədə hər pikin hansı birləşməyə aid olması müəyyən edilir.

Xromatoqrammanın vəsfi təhlili üçün parafin və naften karbohidrogenlərin qarışığından da istifadə edilir. Bu məqsədlə $AlCl_3$ və ya $AlBr_3$ -in iştirakı ilə n-oktan, izooktan, n-nonanın və naften karbohidrogenlərin izomerləşməsi aparılır. İzomerizat təmizləndikdən sonra xromatoqrafik analizə uğradılaraq komponentlərin xromatoqrammada çıxma ardıcılığı əldə edilir (cədvəl 4.1).

Cədvəl 4.1

İzomerizatda karbohidrogenlərin xromatoqrafik təyini və çıxma ardıcılığı

No№	Karbohidrogen	No№	Karbohidrogen
1	İzobutan	18	2,2,4-Trimetilpentan
2	n-Butan	19	n-Heptan
3	İzopentan	20	2,2-Dimetilheksan
4	n-Pentan	21	2,5-Dimetilheksan
5	2,2-Dimetilbutan	22	2,4-Dimetilheksan
6	2,3-Dimetilbutan	23	2,2,3-Trimetilpentan
7	2-Metilpentan	24	3,3-Dimetilheksan
8	3-Metilpentan	25	2,3,4-Trimetilpentan
9	n-Heksan	26	2,3,3-Trimetilpentan
10	2,2-Dimetilpentan	27	2,3-Dimetilheksan
11	2,4-Dimetilpentan	28	2-Metilheptan
12	2,2,3-Trimetilbutan	29	4-Metilheptan
13	3,3-Dimetilpentan	30	3,4-Dimetilheksan
14	2-Metilheksan	31	3-Metilheptan
15	2,3-Dimetilpentan	32	3-Etilheksan
16	3-Metilheksan	33	n-Oktan
17	3-Etilpentan		

İzomerləşmə reaksiyası aşağıdakı kimi aparılır.

Kolbaya 5-10 ml göstərilən bu və ya digər karbohidrogen tökülərək üzərinə 10% kütləyə görə təzə $AlCl_3$ və ya $AlBr_3$ əlavə edilir və otaq temperaturunda 20-24 saat müddətində saxlanır. İzooktan götürülən halda izomerləşmə reaksiyası üçün 6-8 saat kifayət edir. Reaksiyanı dayandırmaq üçün rəngsiz üst

təbəqə başqa qaba keçirilərək 40%-li KOH məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Sonra yenidən üst təbəqə başqa qaba keçirilir, neytral reaksiyaya qədər su ilə yuyulur, qurudulur və distillə edilir. n-Oktanın izomerləşməsindən birli-, ikili-, üçlü- və eləcə də dördlü karbon atomu saxlayan ikiövəzli birləşmələr alınır. İzomerləşmə prosesi zamanı alkilləşmə və dealkilləşmə kimi əlavə reaksiyalar da gedir və nəticədə az miqdar C₄-C₇ və C₉ karbohidrogenlər də alınır.

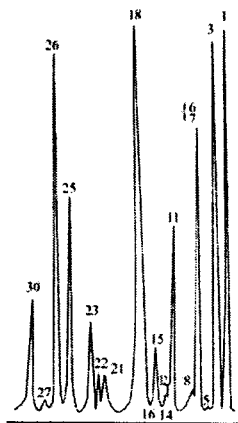
Naften karbohidrogenlərin izomerləşməsi AlBr₃ -ün iştirakı ilə 5-10 dəqiqə müddətində aparılır. İzomerizatın təmizlənməsi yuxarıda göstərilən qayda üzrə aparılır.

İzooktanın izomerləşməsindən alınan qarışıqın xromatoqramması 39-cu şəkildə verilmişdir.

Tədqiq olunan fraksiyanın (q.b.-125°C) tərkibi C₉-a qədər karbohidrogenlərdən (parafin, naften) ibarət olur.

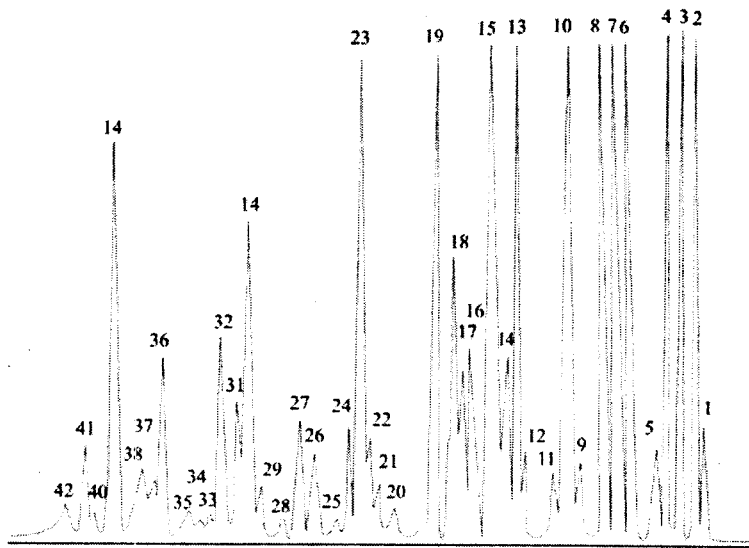
Analiz zamanı ola bilsin ki, qarışıqda olan karbohidrogenlərdən bəzilərinin nisbi saxlanma müddətləri eyni olduğundan (müəyyən temperaturda) xromatoqrafik piklər üst-üstə düşsün. Lakin müxtəlif temperaturlarda onların saxlanma müddətləri bir-birindən fərqlənə bilər. Buna görə də fraksiyanın xromatoqrafik analizi 30, 50, 70°C temperaturlarda aparılır.

Götürülən fraksiyanın xromatoqrafda analizi zamanı kalonkanın temperaturu 30°C olduqda metiltsikloheksan, 1,1,3-trimetiltsiklopentan və 2,2-dimetilheksan eyni vaxtda çıxaraq bir xromatoqrafik piklə ifadə olunur. Lakin, kalonun temperaturu 70°C olduqda bu karbohidrogenlər üç xromatoqrafik piklə xarakterizə olunurlar. Belə misalları çox göstərmək olar. Buna görə də analiz 70°C-də aparılır. Temperatur dəyişməsi ilə karbohidrogenlərin



Şəkil 39. İzooktan izomerizatının xromatoqramması

çixma ardıcılığı dəyişdiyinə görə analiz sabit temperaturda aparılır. Tədqiq olunan fraksiyanın (q.b.-125°C) 70°C temperaturda analizindən alınan xromatoqramma 40-cı şəkildə verilmişdir.



Şəkil 40. q.b.-125°C fraksiyasında olan parafin və naftin karbohidrogenlərin xromatoqramması (q-mütəhərrik faza-skvalan; temperatur-70°C). 1-2-metilpropan; 2-n-butan; 3-2-metilbutan; 4-n-pentan; 5-2,2-dimetilbutan; 6-tsiklopentan+2,3-dimetilbutan+2-metilpentan; 7-3-metilpentan; 8-n-hekstan; 9-2,3-dimetilpentan; 10-2,4-dimetilpentan+metilsiklopentan; 11-2,2,3-trimetilbutan; 12-3,3-dimetilpentan; 13-2-metilhekstan+tsiklohekstan; 14-2,3-dimetilpentan; 15-3-metilhekstan+1,1-dimetiltsiklopentan; 16-1,3-sis-dimetiltsiklopentan+3-etilpentan; 17-1,3-trans-dimetiltsiklopentan; 18-1,2-trans-dimetiltsiklopentan; 19-n-heptan; 20-2,2-dimetilhekstan; 21-1,2-sis-dimetiltsiklopentan; 22-2,5-dimetilhekstan+1,1,3-trimetiltsiklopentan; 23-metiltsiklohekstan; 24-etiltsiklopentan; 25-2,2,3-trimetilpentan; 26-1,2,4-trans, trans-trimetiltsiklopentan+3,3-dimetiltsiklohekstan; 27-1,2,3-trans, trans-trimetiltsiklopentan; 28-2,3,4-trimetilpentan; 29-2,3-dimetilhekstan+2,3-metiltilpentan; 30-2-metil-heptan; 31-4-metilheptan; 32-3-metilheptan; 33-3-etilhekstan; 34-1,2,4-trans, sis-trimetiltsiklopentan; 35-1,2,3-trans, sis-trimetiltsiklopentan; 36-1,3-sis-dimetiltsiklohekstan; 37-1,1-dimetiltsiklohekstan+1,3-sis-metiltiltsiklopentan; 38-1,3-trans-metiltiltsiklopentan+1,2-

trans-metiletilsiklopentan; 39-n-oktan; 40-1,2,3,4-trans, trans-tetrametilsiklopentan; 41-1,2-trans-dimetilsikloheksan; 42-1,3-trans-dimetilsikloheksan+1,4-sis-dimetilsikloheksan.

4.2-ci cədvəldə isə müxtəlif temperaturlarda aparılan xromatoqrafik analiz zamanı karbohidrogenlərin tutulma vaxtlarının qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 4.2

Müxtəlif temperaturlarda C₃-C₈ tərkibli parafin və naftenlərin nisbi tutulma vaxtlarının qiymətləri (kalonun ölçüsü 50000 x 0,25 mm, faza-skvalan)

Karbohidrogen	Temperatur, °C		
	70	50	30
1	2	3	4
n-Propan	0,401	0,257	0,159
2-Metilpropan	0,435	0,301	0,186
n-Butan	0,465	0,332	0,221
2,3-Dimetilpropan	0,480	0,437	0,233
2-Metilbutan	0,571	0,455	0,342
n-Pentan	0,623	0,512	0,415
2,2-Dimetilbutan	0,732	0,637	0,555
Tsiklopentan			0,704
2,3-Dimetilbutan	0,850	0,797	0,721
3-Metilpentan			0,772
n-Heksan	1,000	1,000	1,000
2,3-Dimetilpentan	1,176	1,243	
Metilsiklopentan			1,273
2,4-Dimetilpentan	1,199	1,291	1,332
2,2,3-Trimetilbutan	1,298		1,435
Benzol	1,313	1,371	1,410
3,3-Dimetilpentan	1,463	1,606	1,745
2-Metilheksan	1,500	1,718	1,935
Tsikloheksan	1,517	1,657	1,785
2,3-Dimetilpentan	1,579	1,792	
1,1-Dimetilsiklopentan		1,817	2,005
3-Metilheksan	1,621	1,867	2,135
1,3-sis-Dimetilsiklopentan		1,967	2,235
3-Etilpentan	1,722	2,035	2,334
1,3-trans-Dimetilsiklopentan	1,772		2,295

1	2	3	4
<i>Cədvəl 4.2-nin davamı</i>			
1,2-trans-Dimetiltsiklopentan	1,801	2,083	2,360
n-Heptan	1,912	2,325	
2,2-Dimetilheksan	2,220		
1,2-sis-Dimetiltsiklopentan	2,296	2,738	
1,1,3-Trimetiltsiklopentan	2,338	2,832	
2,5-Dimetilheksan	2,393	2,958	
Metiltsikloheksan	2,405	2,903	
2,4-Dimetilheksan	2,435	3,047	
Etiltsiklopentan	2,517	3,117	
2,2,3-Trimetilpentan	2,561	3,195	
1,2,4-trans-, trans-Trimetiltsiklopentan	2,651	3,342	
3,3-Dimetilheksan	2,679	3,362	
1,2,3-trans-, trans-Trimetiltsiklopentan	2,813		
Toluol	2,830	3,495	
2,3,4-Trimetilpentan	2,924	3,645	
2,3-Dimetilheksan	3,017	3,910	
2,3-Metiletilpentan			
2,3,3-Trimetilpentan	3,075	3,953	
2-Metilheptan	3,102	4,132	
1,1,2-Trimetiltsiklopentan	3,110	4,135	
4-Metilheptan	3,168	4,205	
2,3-Dimetilheksan		4,320	
3-Metilheptan	3,219	4,410	
3-Etilheksan	3,422	4,480	
1,2,4-trans-, sis-Trimetiltsiklopentan	3,480	4,540	
1,2,3-trans-, sis-Trimetiltsiklopentan	3,569	4,645	
1,3-sis-Dimetiltsikloheksan	3,780	4,930	
1,4-trans-Dimetiltsikloheksan			
1,1-Dimetiltsikloheksan	3,850	4,995	
1,3-sis-Metiletiltsiklopentan			
1,2-trans-Metiletiltsiklopentan	3,916	5,187	
1,3-trans-Metiletiltsiklopentan			
1,1-Metiletiltsiklopentan	4,031	5,324	
n-Oktan	4,131		
1,2,3,4-trans-, trans-, trans-Tetrametiltsiklopentan	4,264		
1,2-trans-Dimetiltsikloheksan	4,337		
1,3-trans-Dimetiltsikloheksan	4,446		
1,4-sis-Dimetiltsikloheksan			

Alınmış xromatoqrammanın identifikasiyasını aparmaq üçün etalon maddələrdən (n-hekstan, n-heptan, n-oktan) istifadə edilir. Etalon maddələrin də eyni şəraitdə analizi aparılır və saxlanma müddətləri təyin edilir. Tapılmış saxlanma müddətləri parafin-naften qarışığı üçün alınmış xromatoqrammanın pikləri ilə müqayisə edilir. n-Hekstanın tutulma müddəti vahid qəbul edilərək xromatoqrammada olan bütün başqa piklərin də tutulma müddətləri tapılır. Alınan rəqəmlər 4.2-ci cədvəl ilə müqayisə edilərək qalan piklər də identifikasiya edilir.

Xromatoqrama tam identifikasiya edildikdən sonra tədqiq edilən qarışığın tərkibini təşkil edən komponentlərin miqdarı aşağıda göstərilən metodlarla hesablanır.

Daxili standart metodu. Bu metodda tədqiq olunan fraksiyanın üzərinə istənilən elə bir standart maddə əlavə edilir ki, onun piki analiz zamanı xromatoqrammada olan bütün piklərdən ayrılınsın. Sonra isə qarışıqda olan istənilən komponentin faizlə qatılığı aşağıdakı düstur vasitəsi ilə hesablanır:

$$C = \frac{S'_i}{S'_{ST}} \cdot P \cdot 100 .$$

Burada S'_i – komponentin pikinin sahəsi; S'_{ST} – standart maddənin pikinin sahəsi; P – standart maddənin çəkisinin analiz edilən nümunənin çəkisinə olan nisbətidir.

Pikin sahəsi oturacağı ilə hündürlüyünün hasilinin yarısına bərabərdir.

Daxili normallaşma metodu. Qarışıqda olan hər hansı komponentin miqdarı onun pikinin gətirilmiş sahəsinin bütün piklərin sahələrinin cəminə olan nisbəti ilə hesablanır.

$$C_i = \frac{S'_i}{\sum S'_i} \cdot 100$$

Burada S'_i - komponentin gətirilmiş sahəsi, yeni pikin sahəsi-

nin S_i düzəliş əmsalına K vurma hasilini göstərir.

Xromatoqrammanın miqdarı hesablanmasında başqa metodlardan da istifadə edilir.

Rektifikasiya ilə ayrılmış 125-150°C fraksiyasının analizi. Bu fraksiyanın tərkibi əvvəlki fraksiyadan daha mürəkkəbdir. Çünki bu fraksiyanın tərkibində 9 karbon atomu olan bütün karbohidrogenlər olur. Belə karbohidrogenlərdən termodinamiki daha davamlı, miqdarca çox olan birləşmələrin miqdarı təyin edilir.

Bu fraksiyanın (125-150°C) analizi 80 və 106°C temperaturlarda yuxarıda göstərilən kalonda aparılır. Həmin şəraitdə n-nonanın izomerləşmə məhsulu xromatoqrafik analize uğradılır. İzomerizatin xromatoqrammasında olan piklərin identifikasiyası 41-ci şəkildə verilmiş xromatoqrama və 4.3-cü cədvəldən istifadə etməklə aparılır. Fraksiyanın üzərinə n-oktan və n-nonan əlavə edilərək xromatoqramması çəkilir. Eyni şəraitdə çəkilmiş xromatoqrama izomerizatin xromatoqramması ilə müqayisə edilərək fraksiyanın tərkibində olan parafinlərin pikləri identifikasiya edilir. Naften karbohidrogenlərinin piklərinin identifikasiya edilməsində isə 4.4 və 4.5-ci cədvəllərdə verilmiş karbohidrogenlərin çıxma ardıcılığından istifadə edilir.

4.4 və 4.5-ci cədvəllərdən görüldüyü kimi bir çox karbohidrogenlər xromatoqrafik analiz zamanı ayrılmaz, yəni onların pikləri üst-üstə düşür. Ona görə də bəzi hallarda onların miqdarı birgə hesablanır. Lakin, bəzi ayrılmayan komponentlərin fəza izomerlərinin tarazlıq nisbətlərinə əsaslanaraq onların ayrı-ayrı miqdarı hesablanır. Məsələn, 1,2,3,4-tetrametiltsiklopentanın 327°C-də qarışıqda tarazlıq nisbəti faizlə aşağıdakı kimi olur:

trans, trans, trans	– 53,7
trans, sis, trans	– 12,0
trans, trans, sis	– 24,8
sis, sis, trans	– 5,8
sis, sis, trans	– 3,4
sis, sis, sis	– 0,3

Cədvəl 4.3

125-150°C fraksiyalarının tərkibində olan C₈ parafinlərin nisbi tutulma müddətləri
(qeyri-mütəhərrik faza-skvalan, n-nonanın nisbi tutulma müddəti vahid qəbul olunur)

Karbonhidrogen	Kalonun t ⁰ -u, °C		Karbonhidrogen	Kalonun t ⁰ -u, °C	
	80	106		80	106
n-Oktan	0,507	0,622	3,3-Dimetilheptan	0,653	0,748
2,3,5-Trimetilheksan	0,554	0,672	2,3-Dimetilheptan	0,733	0,804
2,2-Dimetilheptan	0,564	0,672	4-Etilheptan	0,752	0,825
2,3-Dimetilheptan	0,582	0,685	4-Metilheptan	0,770	0,825
2,4-Dimetilheptan	0,596	0,700	2-Metilheptan	0,780	0,832
3,6-Dimetilheptan	0,606	0,700	3-Etilheptan	0,793	0,846
2,5-Dimetilheptan	0,624	0,720	3-Metiloktan	0,812	0,860
3,5-Dimetilheptan	0,634	0,727	n-Nonan	1,000	1,000

Cədvəl 4.4

125-150°C fraksiyasında olan parafin və naften karbonhidrogenlərinin çıxma ardıcılığı
(qeyri-mütəhərrik faza-skvalan, temperatur – 80°C)

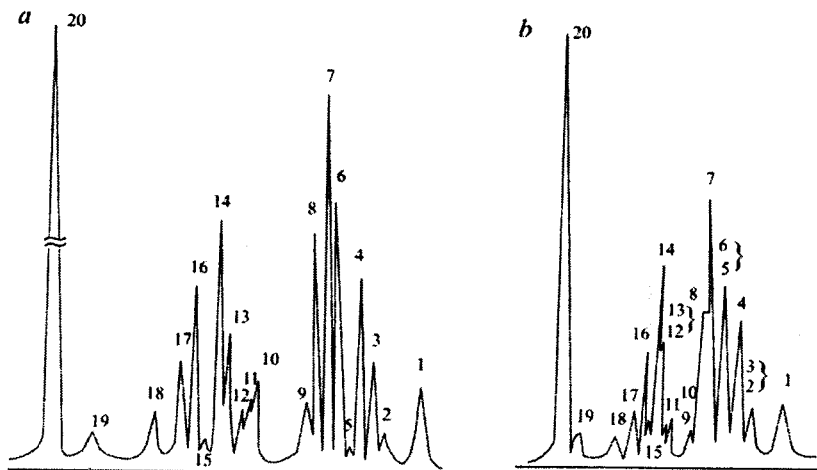
Pikin Nəsi	Karbonhidrogen
1	2
1	n-Oktan
2	1,2,3,4-trans, trans, trans-Tetrametiltsiklopentan
3	1,2-trans-Dimetiltsikloheksan
4	1,3-trans-Dimetiltsikloheksan+1,4-sis-dimetiltsikloheksan
5	2,3,5-Trimetilheksan
6	2,2-Dimetilheptan+1,1,2,4-trans-tetrametiltsiklopentan+1,1,3,4-sis-tetrametiltsiklopentan+izopropiltsiklopentan
7	2,4-Dimetilheptan
8	2-Metil-4-etilheksan
9	2,6-Dimetilheptan
10	1,1-Dimetil-3-etiltsiklopentan
11	2,5-Dimetilheptan

1	2
	<i>Cədvəl 4.4-ün davamı</i>
12	3,5-Dimetilheptan+propiltsiklopentan+1,2,3,4-trans, sis, trans-tetrametiltsiklopentan
13	1,2-sis-Dimetiltsikloheksan
14	1,2,3,4-sis, trans-Tetrametiltsiklopentan+3,3-dimetilheptan
15	Etiltsikloheksan
16	1,4-trans-Dimetil-2-trans-etiltsiklopentan
17	1,1,3-Trimetiltsikloheksan+1,4-trans-dimetil-3-sis-etiltsiklopentan+1,3-sis-dimetil-1-etiltsiklopentan
18	1,3,5-sis,sis-Trimetiltsikloheksan+1,1,4-trimetiltsikloheksan+1,3-trans-dimetil-2-trans-etiltsiklopentan
19	1,2-trans-Dimetil-3-trans-etiltsiklopentan
20	2,3-Dimetilheptan
21	4-Etilheptan+1,2,3,4-sis,sis, trans-tetrametiltsiklopentan
22	3,4-Dimetilheptan
23	4-Etilheptan+1,2,3,4-sis, trans, sis-tetrametil-tsiklopentan
24	2-Metiloktan
25	3-Etilheptan+1,3,5-sis, trans-trimetiltsikloheksan+1,2,4-trans, sis-trimetiltsikloheksan + bitsiklo [3,3,0] oktan
26	3-Metiloktan+1-metil-3-sis-izopropiltsikloheptan
27	Təyin olunmamışdır
28	1,4-sis-Dimetil-2-sis-etiltsiklopentan+1,4-sis-dimetil-2-trans-etiltsiklopentan+1,3-trans-dimetil-2-sis-etiltsiklopentan+bitsiklo [3,2,1] oktan
29	1,2-trans-Dimetil-3-sis-etiltsiklopentan
30	1,2-sis-Dimetil-3-trans-etiltsiklopentan+1,2,4-trans-trans-trimetiltsiklopentan+tributiltsiklopentan+1,2-sis-dimetil-4-trans-etiltsiklopentan
31	1-Metil-2-trans-propiltsiklopentan
32	1,2,3-trans, trans-Trimetiltsikloheksan+1-metil-3-sis-propiltsiklopentan+1,2-trans-dimetil-1-etiltsiklopentan
33	1-Metil-3-trans-propiltsiklopentan+1,2,4-sis, sis-trimetiltsikloheksan
34	1,2,4-sis, trans-Trimetiltsikloheksan+1,1,2-trimetiltsikloheksan
35	1,2-trans-Dimetiltsiklopentan+izobutiltsiklopentan+1,1,3,5-trans-tetrametiltsikloheksan
36	1-Metil-3-sis-etiltsikloheksan+1,3-sis-dietiltsiklopentan+1,3-trans-dietiltsikloheksan
37	1-Metil-4-trans-etiltsikloheksan+n-nonan

**125-150°C fraksiyasında olan parafin və naften
karbohidrogenlərinin çıxma ardıcılığı
(qeyri-mütəhərrik faza-skvalan, temperatur - 106°C)**

Pikin Nəsi	Karbohidrogen
1	2
1	n-Oktan
2	1,2,3,4-trans, trans, Tetrametiltsiklopentan
3	1,2-sis-Dimetiltsikloheksan+1,3-trans-dimetiltsikloheksan+1,4-sis-dimetiltsikloheksan+2,3,5-trimetilheksan+2,2-dimetilheptan
4	2,4-Dimetilheptan+1,1,2,4-sis, trans-tetrametiltsiklopentan
5	1,1,3,4-sis-tetrametiltsiklopentan+izopropiltsiklopentan
6	2,6-Dimetilheptan+2-metil-4-etilheksan
7	2,5-Dimetilheptan
8	3,5-Dimetilheptan+1,1-dimetil-3-etiltsiklopentan
9	3,3-Dimetilheptan+propiltsiklopentan+1,2,3,4-trans, sis, trans-tetrametiltsiklopentan
10	1,2-sis-Dimetiltsikloheksan+1,2,3,4-sis, trans, trans-tetrametiltsiklopentan
11	Etiltsikloheksan
12	1,4-trans-Dimetil-2-trans-etiltsiklopentan+1,4-trans-dimetil-2-sis-etiltsiklopentan
13	1,1,3-Trimetiltsikloheksan+1,1,4-trimetiltsikloheksan+1,3,5-sis, sis-trimetilheksan+1,2-trans-dimetil-4-trans-etiltsiklopentan+1,3-sis-dimetil-1-etiltsiklopentan+1,3-trans-dimetil-2-trans-etiltsiklopentan
14	2,3-Dimetilheptan+1,2-trans-dimetil-3-trans-etiltsiklopentan+4-etilheptan
15	3,4-Dimetilheptan+4-metiloktan+1,2,3,4-sis, trans, sis-tetrametiltsiklopentan
16	2-Metiloktan
17	3-Etilheptan
18	3-Metiloktan+1,3,5-sis, trans-trimetiltsikloheksan+1, 2, 3, 4 - sis, sis, trans-tetrametiltsiklopentan
19	1,2,4-trans, sis-Trimetiltsikloheksan
20	1-Metil-3-sis-izopropiltsiklopentan+bitsiklo [3,3,0]oktan
21	1,4-sis-Dimetil-2-trans-etiltsiklopentan+1,3-trans-dimetil-2-sis-etiltsiklopentan

1	2
<i>Cədvəl 4.5-in davamı</i>	
22	1,2-trans-dimetil-2-sis-etilsiklopentan
23	1,2-sis-Dimetil-3-trans-etilsiklopentan+1,2-sis-dimetil-4-sis-etilsiklopentan+1,2-trans-dimetil-4-sis-etilsiklopentan+üçlü-butilsiklopentan
24	1,2,4-trans, trans-trimetilsikloheksan+1-metil-2-trans-propilsiklopentan
25	1-Metil-3-sis-propilsiklopentan+1,2-trans-dimetil-1-etilsiklopentan
26	1-Metil-3-trans-propilsiklopentan+1,2,3-trans, trans-trimetilsikloheksan
27	1,2,4-sis, sis-trimetilsikloheksan+1,2,4-sis, trans-trimetilsikloheksan+izobutilsiklopentan+1,1,2-trimetilsikloheksan+n-nonan
28	1-Metil-3-sis-etilsikloheksan+1,3-trans-dietilsiklopentan
29	1-Metil-4-trans-etilsikloheksan



Şəkil 41. n-Nonanın izomerizasının xromatoqramması (qeyri-mütəhərrik faza-skvalan). a - analiz temperaturu-80°C; b - temperatur-106°C, 1-n-oktan; 2-2,3,5-trimetilheksan; 3-2,2-dimetilheptan; 4-2,4-dimetilheptan; 5-2,4-metiletilheksan; 6-2,6-dimetilheptan; 7-2,5-dimetilheptan; 8-3,5-dimetilheptan; 9-3,3-dimetilheptan; 10-2,3-dimetilheptan; 11-4-etilheptan; 12-3,4-dimetilheptan; 13-4-metiloktan; 14-2-metiloktan; 15-etilheptan; 16-3-metiloktan; 17-19-C₁₀ parafinləri; 20-n-nonan.

Ayrı pik kimi çıxan 1,2,3,4-trans, trans, trans-tetrametil-tsiklopentanin miqdarını bilərək onun başqa karbohidrogenlərə birgə çıxan bütün izomerlərinin miqdarını təyin etmək olar.

Düz distillə benzinindən ayrılan aromatik karbohidrogenlərin analizi. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi maye-adsorbsion xromatoqrafiya metodu ilə ayrılmış aromatik karbohidrogenlər də yuxarıda göstərilən ölçüdə kapilyar kalon ilə təchiz edilmiş qaz-maye xromatoqrafda analiz edilir. Burada qeyri-mütəhərrik maye faza olaraq polietilenqlikol, dibutilterefalat, trikrezilfosfat və s. kimi polyar birləşmələrdən istifadə edilir. Qaz-daşıyıcının sürəti 3-3,5 sm³/dəq., analiz zamanı kalonkanın temperaturu 100°C götürülür.

Alınmış xromatoqrammanın identifikasiyası fərdi aromatik karbohidrogenlərdən istifadə edilməklə aparılır. 4.6-cı cədvəldə C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərin iki qeyri-mütəhərrik faza üzərində nisbi tutulma müddətləri verilmişdir.

Cədvəl 4.6

Müxtəlif qeyri-mütəhərrik fazalarda C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərin nisbi tutulma müddətləri

Karbohidrogen	Qaynama temperaturu, °C	Q-mütəhərrik faza	
		Polipropilen	Polietilen
1	2	3	4
Benzol	80,01	0,16	0,23
Toluol	110,6	0,37	0,41
Etilbenzol	136,2	0,74	0,70
p-Ksilol	138,3	0,80	0,73
m-Ksilol	139,1	0,82	0,76
o-Ksilol	144,4	1,00	1,00
İzopropilbenzol	152,4	1,10	0,92
n-Propilbenzol	159,2	1,41	1,14
1-Metil-3-etilbenzol	161,3	1,53	1,24
1-Metil-4-etilbenzol	162,0	1,53	1,25
1,3,5-Trimetilbenzol	164,7	1,75	1,39
1-Metil-2-etilbenzol	165,2	1,77	1,57
Üçlü-bütibenzol	169,2	1,77	1,34
İzobutilbenzol	172,8	1,90	1,36

1	2	3	4
İkili-butilbenzol	173,3	2,02	1,43
1,2,4-Trimetilbenzol	169,3	2,09	1,75
1-Metil-3-izopropilbenzol	177,1	2,30	1,61
1-Metil-2-izopropilbenzol	178,8	2,55	1,96
1,2,3-Trimetilbenzol	176,1	2,68	2,44
1,3-Dietilbenzol	181,0	2,76	2,05
1-Metil-3-propilbenzol	182,5	2,87	1,97
1-Metil-4-propilbenzol	183,5	2,91	1,99
1-Butilbenzol	183,5	2,94	2,08
1,4-Dietilbenzol	183,8	2,95	1,94
1,2-Dietilbenzol	183,5	3,09	2,32
1,3-Dimetil-5-etilbenzol	183,8	3,20	2,12
1-Metil-2-propilbenzol	184,0	3,23	2,37
1,4-Dimetil-2-etilbenzol	186,9	3,60	2,62
1,3-Dimetil-4-etilbenzol	188,4	3,76	2,73
1,2-Dimetil-4-etilbenzol	189,8	3,92	2,86
1,3-Dimetil-2-etilbenzol	190,0	4,08	3,21
1,2-Dimetil-3-etilbenzol	193,9	4,64	3,66
1,2,4,5-Tetrametilbenzol	196,0	5,28	3,92
1,2,3,5-Tetrametilbenzol	197,9	5,53	4,17
1,2,3,4-Tetrametilbenzol	205,0	6,95	5,62

Xromatoqrafik analiz zamanı kalonun temperaturu 100°C götürülür.

Beləliklə, neftin düz distilləsindən alınan q.b. -200°C intervalında qaynayan fraksiyanın tərkibini təşkil edən fərdi karbohidrogen tərkibi vəsfi və miqdarı təyin edilmiş olur. Həmin fraksiyanın tərkibində olan heteroatomlu birləşmələrin təyini barədə əvvəldə məlumat verilmişdir.

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi neft məhsullarının termiki emalından alınan benzin fraksiyasının tərkibi düz distillədən alınan benzindən xeyli fərqlənir. Buna görə də termiki və katalitik krekinqdən alınan benzinlərin fərdi karbohidrogen tərkibinin analizi düz distillədən alınan benzin üçün yuxarıda göstərilən analiz üsulundan fərqli aparılır.

4.1.2. Termiki və termokatalitik çevrilmədən alınan benzin fraksiyasının (q.b.-180°C) fərdi karbohidrogen tərkibinin təyini. Neft məhsullarının termiki və termokatalitik

çevrilməsindən alınan benzin fraksiyasının tərkibində parafin, naften, aromatik karbohidrogenlərdən başqa müxtəlif quruluşlu doymamış birləşmələr də olur. Neft məhsullarının emalından alınan bu benzinlərin fərdi karbohidrogen tərkibinin təyini üçün bir çox sxemlər işlənib hazırlanmışdır. Bu məqsədlə son vaxtlar aşağıda göstərilən analiz sxemindən daha çox istifadə olunur. Analiz sxemi 42-ci şəkildə verilmişdir.

Əvvəlcə tədqiq olunan nümunə rektifikasiya kalonunda dörd fraksiyaya ayrılır:

I fr. q.b.-100°C,

II fr. 100-120°C,

III fr. 120-150°C,

IV fr. 150°C-q.s*.

Birinci fraksiyanın tərkibi qaz-maye xromatoqrafda analiz edilir. Analiz kapilyar kalon və alovla-ionlaşma detektoru ilə təchiz olunmuş istənilən xromatoqrafda aşağıda göstərilən şəraitdə aparıla bilər.

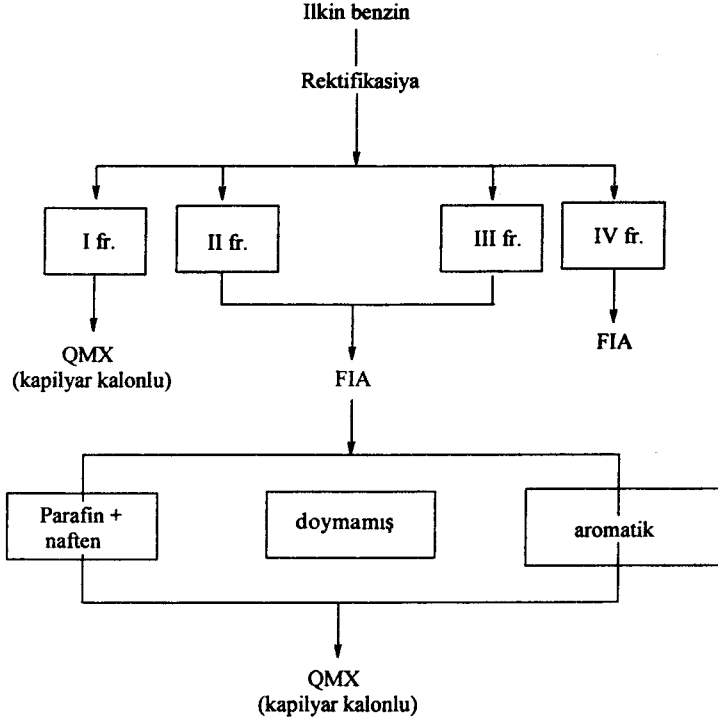
Kapilyar kalonun materialı – uzunluğu 120 m, diametri 0,25 mm olan mis ya paslanmayan polad, qeyri-mütəhərrik faza-skvalan, kalonun temperaturu 55°C, daşıyıcı qaz-helium, daşıyıcı qazın verilmə sürəti – 100 sm³/dəq, kalonun çıxışında təzyiq – 0,15 MPa götürülür.

İkinci və üçüncü fraksiyaların tərkibi çox mürəkkəb olduğundan həmin fraksiyalar qaz-maye xromatoqrafik analizdən əvvəl qrup tərkibinə, yəni, parafin+naften, aromatik və doymamış birləşmələrə ayrılır (analiz sxeminə bax). Sonra ayrılmış hər bir qrup karbohidrogenləri, yuxarıda göstərilən şəraitdə (təzyiq və temperatur müstəsna olmaqla) xromatoqrafik analizə uğradılır.

İkinci fraksiyanın analizində kalonun temperaturu 70°C, kalonun çıxışında təzyiq 0,21 Mpa; üçüncü fraksiyanın doymuş və doymamış hissələrinin analizində kalonun temperaturu 80°C, aromatik hissəsinin analizində isə 90°C, kalonun çıxışında təzyiq isə 0,21 MPa götürülür.

* q.s. – qaynama sonu

Dördüncü fraksiyanın tərkibi daha mürəkkəbdir. Buna görə də bu fraksiyanın FİA və yaxud anilin nöqtəsi metodu ilə yalnız qrup tərkibi öyrənilir. Göstərilən metodlar kitabın sonrakı bəhsində verilir.



Şəkil 42. Termiki və termokatalitik krekinq benzininin analiz sxemi

ÇALIŞMALAR

1. Xromatoqrafiya nəyə deyilir?
2. Rəngsiz maddələrin xromatoqrafik analizinə əsas verən nə olmuşdur?
3. Xromatoqrafik analizi hansı əlamətlərinə görə təsnif etmək olar?

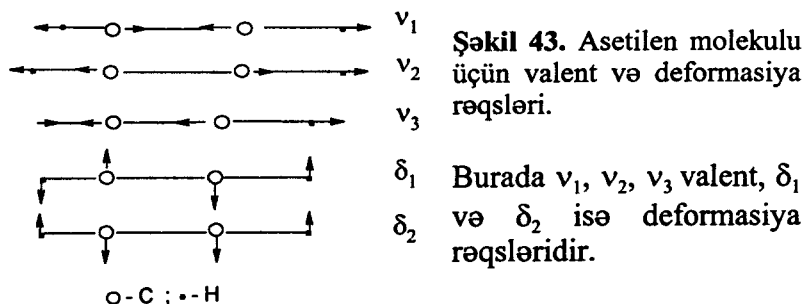
4. Benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibinin analizində xromatoqrafiyanın hansı növündən daha çox istifadə olunur?
5. Benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi haqqında nə deyə bilərsiniz?
6. Termokatalitik prosesdən alınan benzinlə düz distillə benzini arasında fərq nədən ibarətdir?
7. Benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi hansı məqsədlər üçün təyin olunur?
8. Geniş intervalda qaynayan benzin fraksiyasının analizi hansı şəraitdə aparılır?
9. A.I.A.Petrovun düz distillədən alınan benzinin analizi üçün hazırladığı sxemi çəkin.
10. Skvalanın kimyəvi formulu necədir?
11. Nəzəri boşqabların sayı hansı formul ilə təyin olunur?
12. Xromatoqrammanın identifikasiyası üçün hansı üsullardan istifadə olunur?
13. Xromatoqrammanın miqdarı təhlili üçün hansı metodlardan istifadə olunur?
14. Termiki və termokatalitik çevrilmədən alınan benzin fraksiyasının xromatoqrafik analiz sxemini çəkin.
15. Aromatik karbohidrogenlərin xromatoqrafik analizində qeyri-mütəhərrik faza kimi hansı maddələrdən istifadə olunur?

4.2. İnfraqırmızı (İQ) spektroskopiya

Elektromaqnit spektrlərində müşahidə olunan 5000-200 sm^{-1} oblastı molekulda atomların rəqslərini xarakterizə edir. Təcrübi olaraq göstərilən oblast iki metodla tədqiq olunur: infraqırmızı (İQ) spektroskopiya və kombinasiya səpilmə (KS) spektroskopiyası. Bu spektrlərin təbiəti bir-birindən kəskin fərqlənir. İQ-spektroskopiyada molekulda atomların rəqsi hərəkətindən, KS-spektroskopiyasında isə molekulun polyarizasiyasından istifadə olunur.

Fiziki tədqiqat metodu kimi İQ-spektroskopiyadan neft və neft məhsullarının tədqiqində geniş istifadə olunur. Məlum olduğu kimi, göstərilən oblastda müxtəlif struktur qruplarının valent və deformasiya rəqsləri müşahidə edilir. Valent və deformasiya rəqsləri simmetrik və asimmetrik olmaqla iki yere

bölünür. Şəkil 43-də asetilen molekulu üçün valent və deformasiya rəqsləri sxematik olaraq göstərilmişdir.



Şəkil 43. Asetilen molekulu üçün valent və deformasiya rəqsləri.

Burada v_1 , v_2 , v_3 valent, δ_1 və δ_2 isə deformasiya rəqsləridir.

Metil qrupunun simmetrik və asimmetrik valent rəqsləri $2872;2962\text{sm}^{-1}$, simmetrik və asimmetrik deformasiya rəqsləri $1375;1460\text{sm}^{-1}$ oblastında; metilen qrupunun C-H rabitəsinin simmetrik və asimmetrik valent rəqsləri $2855;2925\text{sm}^{-1}$, deformasiya rəqsləri isə $720;730\text{sm}^{-1}$ oblastında müşahidə olunur.

Aromatik fraqmentdə =C-H rabitəsinin valent rəqsləri $3000-3100\text{sm}^{-1}$, C=C rabitəsinin rəqsləri $1580-1615\text{sm}^{-1}$ və $1480-1515\text{sm}^{-1}$; =C-H rabitəsinin müstəvidən kənar deformasiya rəqsləri $675-870\text{sm}^{-1}$, müstəvi rəqsləri isə $1000-1250\text{sm}^{-1}$ udulma zolaqlarına malikdirlər. Aromatik həlqədə baş verən əvəzləmədən asılı olaraq müstəvidən kənar deformasiya rəqsləri aşağıdakı kimi müşahidə edilir: mono-əvəzolunma $670-710$ və $730-770\text{sm}^{-1}$; 1,2-əvəzolunma $735-770\text{sm}^{-1}$; 1,3-əvəzolunma $760-800\text{sm}^{-1}$; 1,4-əvəzolunma $800-850\text{sm}^{-1}$.

Vinil qrupunun C=C, C-H rabitələrinin xarakterik valent rəqsləri $1620-1670$ və $3000-3160\text{sm}^{-1}$; =C-H rabitəsinin müstəvidən kənar deformasiya rəqsləri mono-, trans-əvəzolunmada $890-1000\text{sm}^{-1}$, sis-əvəzolunmada isə $670-730\text{sm}^{-1}$ oblastlarında müşahidə olunur.

Udulma zolaqlarının intensivliklərini qiymətləndirmək üçün optiki sıxlıq (A_{maks}), yaxud udulmanın maksimumunda şüalanma (T_{maks}), eləcə də inteqral intensivlik - $A(\nu)d\nu$ anlayış-

larından istifadə olunur.

Optiki sıxlıq aşağıdakı düsturun köməyilə hesablanır.

$$A = \lg \frac{J_0}{J} = kd .$$

Burada $k=0,4343$; d – küveytin qalınlığı; J_0 – düşən monoxromatik işığın, J – nümunədən keçən monoxromatik işığın intensivlikləridir.

İnfraqırmızı spektroskopiyada bir sıra hallarda $\ln J_0/J$ -nin qiymətinədən istifadə olunur. Adətən bu qiymət inteqral intensivliyin hesablanmasında tətbiq edilir. İnteqral intensivlik $\ln J_0/J - \nu(\text{sm}^{-1})$ koordinantlarında qurulmuş əyrinin sahəsindən tapılır.

Arenlərin miqdarını hesablamaq üçün C=C rabitəsinin $\nu=1610 \text{ sm}^{-1}$ oblastında zolağının (S_1), alkanların miqdarını hesablamaq üçün isə C-C rabitəsinin $\nu=725 \text{ sm}^{-1}$ oblastında zolağının (S_2) sahəsindən istifadə olunur. $A=S_1/S_2$ nisbəti isə neftin aromatikləşmə dərəcəsini xarakterizə edir. Naften strukturları İQ-spektrdə müşahidə olunmur. Parafin əsaslı neftlər üçün $A<0,35$, parafin-naften əsaslı neftlər üçün $0,3 \leq A \leq 0,5$, naften əsaslı neftlər üçün isə $0,6 < A < 1,2$, $1,2 \leq A \leq 3,5$ olur.

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

İQ-spektroskopiyaadan əldə olunan nəticələr benzinlərin fraqment tərkibi haqqında məlumat almağa, həm də oktan ədədini hesablamağa imkan verir. Udulma zolaqlarının intensivliklərinə görə metil, metilen, olefin, aromatik fraqmentlərinin miqdarı xarakterizə oluna bilər.

$700, 760, 790, 1490, 1510, 1600, 1650, 1370 \text{ sm}^{-1}$ analitik udulma zolaqlarının intensivlikləri öyrənilmişdir. Piklərin intensivlikləri küveytin 1 sm qalınlığında, benzinin $1,2-1,8 \text{ mol/l}$

effektiv qatılıq diapazonunda ölçülmüşdür. Hər bir nümunənin effektiv qatılığı $C=\rho/M$ düsturu ilə hesablanır (burada, ρ - sıxlıq, M - şərti olaraq 100 q/mol qəbul olunmuş molyar kütlə). Nümunə məhlulları CCl_4 -də hazırlanmışdır. Ölçümlərin nəticələri cədvəl 4.7-də verilmişdir.

Cədvəl 4.7

Benzinlərin İQ-spektrində analitik zolaqların pik intensivlikləri

Nüm., №	A_{760}	A_{790}	A_{1490}	A_{1510}	A_{1600}	A_{1645}	A_{1370}	A_{2870} A_{1370}
1.	0,452	0,107	0,363	0,072	0,156	0,082	57,45	456,56
2.	0,511	0,102	0,347	0,201	0,161	0,016	57,19	457,78
3.	0,967	0,336	0,989	0,255	0,400	0,021	58,06	374,74
4.	1,090	0,459	1,171	0,356	0,514	0,026	55,9	310,02
5.	1,582	0,629	1,797	0,538	0,724	0,061	52,23	303,45
6.	0,834	0,301	0,918	0,292	0,449	0,036	52,79	348,97
7.	1,722	0,828	2,063	0,648	0,839	0,025	51,90	249,86
8.	0,484	0,242	0,310	0,087	0,210	0,552	49,60	401,23
9.	1,706	0,942	2,305	0,740	0,999	0,060	51,53	272,62
10.	1,135	0,599	1,557	0,462	0,706	0,041	55,70	317,34
11.	1,986	0,944	0,994	0,755	1,079	0,055	44,97	239,14
12.	0,322	0,064	0,034	0,019	0,107	0,026	57,04	483,56
13.	2,032	1,031	2,420	0,227	0,974	0,085	49,24	268,61
14.	0,378	0,043	0,246	0,035	0,157	0,027	59,3	472,04
15.	1,275	0,489	0,786	0,358	0,583	0,131	65,31	340,48
16.	0,321	0,054	0,212	0,035	0,108	0,054	64,21	470,81
17.	1,971	1,040	2,595	0,762	1,040	0,064	48,74	249,91

Olefin fraqmentlərin miqdarı 1645 sm^{-1} , aromatik fraqmentlərin miqdarı isə $1600, 1510, 1450, 760 \text{ sm}^{-1}$ oblastlarında müşahidə olunan zolaqların pik intensivliklərinə uyğundur. Metil qruplarının miqdarı 1370 sm^{-1} oblastında müşahidə olu-

nan zolağın inteqral intensivliyindən təyin olunur. Metilen qruplarının miqdarı isə aşağıdakı düsturun köməyiylə hesablanır:

$$x_{\text{CH}_2} = \frac{(A_{2870} - 1.124A_{1370})}{IC},$$

burada, l – küveytin qalındığıdır.

Benzinlərin oktan ədədini hesablamaq üçün aşağıdakı düstur təklif olunmuşdur.

$$O\Theta = b_1 + b_2A_{1490} + b_3A_{1370} + b_4A_{1645} + b_5A_{\text{ar}}$$

burada, b_1 - b_5 – müvafiq struktur qruplarına təsiri xarakterizə edən əmsallar; A – müvafiq İQ-zolağın pik intensivlikləridir (məsələn, A_{1490} – metilen fraqmenti, A_{1645} – olefin fraqmenti, A_{ar} – aromatik fraqment, A_{1370} – metil fraqmentidir).

Aşağıdakı cədvəldə müxtəlif udulma oblastları üçün b_1 - b_5 əmsallarının qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 4.8

Müxtəlif udulma oblastları üçün b_1 - b_5 əmsallarının qiymətləri

Zolaq, ν , sm^{-1}	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
760	40,53	-2,36	0,3	14,46	16,22
790	30,07	8,66	0,57	22,05	-
1510	34,21	-3,29	0,48	19,79	41,30
1600	40,12	-3,69	0,36	13,97	31,80

Nəticələrin təhlili göstərir ki, 760 sm^{-1} oblastında müşahidə olunan pik intensivliyindən hesablanmış oktan ədədinin qiyməti daha dəqiq hesab olunur.

Misal: Cədvəl 4.7-də verilmiş 5-ci, 10-cu və 17-ci nümunələr üçün oktan ədədinin qiymətini hesablayaq.

Bunun üçün cədvəl 4.7 və cədvəl 4.8-dən düsturda göstərilən kəmiyyətlərin qiymətlərini yerinə qoyub O.Ə.-ni hesablamaq lazımdır.

Nümunə 5:

$$O\Theta=40,53+(-2,36)\cdot 1,797+0,3\cdot 52,23+14,46\cdot 0,061+16,22\times \\ \times 0,724=40,53-4,24+ 15,67+0,88+11,74=64,58$$

Nümunə 10:

$$O\Theta=40,53+(-2,36)\cdot 1,557+0,3\cdot 55,70+14,46\cdot 0,041+16,22\times \\ \times 0,706=40,53-3,67+16,71+0,59+11,45=65,61$$

Nümunə 17:

$$O\Theta=40,53+(-2,36)\cdot 2,595+0,3\cdot 48,74+14,46\cdot 0,064+16,22\times \\ \times 1,040=40,53- 6,12+14,62+0,93+16,87=66,83$$

4.3. Ultrabənövşəyi spektroskopiya

Molekulda elektron keçidləri nəticəsində baş verən dəyişikliklər spektrin 1000-10000 Å⁰ udulma oblastında müşahidə olunur. Üzvi birləşmələrdə belə udulmalar birqat, doymamış rabitələrin valent elektronlarının (σ- və π-elektronlar) və heteroatomun sərbəst elektronlarının (n-elektronlar) keçidləri nəticəsində baş verir. Bu elektronlar fərqli enerjilərə malik olduğundan onlar müxtəlif dalğa uzunluqlarında həyəcanlanırlar. Üzvi maddə molekullarında elektronların enerji səviyyələrinin ardıcılığı aşağıdakı kimidir.

enerji	↑	dağıdıcı	σ*-orbit
		dağıdıcı	π*-orbit
		qeyri-birləşdirici	n-orbit
		birləşdirici	π-orbit
		birləşdirici	σ-orbit

Göründüyü kimi, birləşdirici π-orbitin enerjisi birləşdirici σ-orbitin enerjisindən böyükdür. Dağıdıcı orbitlər üçün isə bu əksinədir. Belə ki, σ*-orbitin enerjisi π*-orbitin enerjisindən çoxdur.

Birləşdirici orbitdən uyğun dağıdıcı orbitə keçid N→V

kimi işarələnir və buna $\sigma\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$ keçidləri aiddir. $\sigma\text{-}\sigma^*$ keçidinin baş verməsi üçün daha çox enerji tələb olduğundan, baş verən udulma zolağı vakuum ultrabənövşəyi oblasta ($<170\text{nm}$) düşür. Bu səbəbdən, doymuş sıra karbohidrogenləri analiz etmək üçün daha mürekkəb quruluşa malik cihazlar tələb olunur.

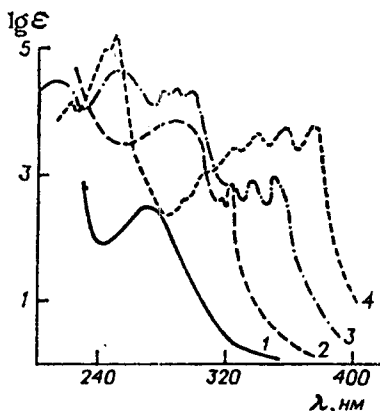
$\pi\text{-}\pi^*$ keçidinin baş verməsi üçün az enerji lazım olduğundan udulma spektrin uzun dalğaya malik hissəsində baş verir. n-Elektronları isə dağıdıcı π^* -, σ^* - orbitlərinə keçmə qabiliyyətlərinə malikdirlər və $N \rightarrow Q$ kimi ifadə olunur. n- π^* keçidinə uyğun udulma zolağının intensivliyi, başqa keçidlərlə müqayisədə çox azdır. n- və π -elektronları olmayan üzvi birləşmələrdə yalnız $\sigma\text{-}\sigma^*$ keçidi mümkün olur.

Elektron spektrlərində udulma zolaqları dalğa uzunluğu və udulmanın intensivliyi anlayışları ilə xarakterizə olunur. Udulma zolağının intensivliyi elektron keçidi ehtimalı ilə təyin edilir və zolağın maksimumunda molyar udulma əmsalının (ϵ_{maks} və ya $\lg\epsilon_{\text{maks}}$) qiymətilə ölçülür.

Ultrabənövşəyi spektroskopiya metodundan da neft və neft məhsullarının analizində istifadə olunur. Bu zaman orta ultrabənövşəyi oblastda ($\lambda=190\text{-}400\text{nm}$) udulma spektrlərindən istifadə edilir. Göstərilən oblast intervalında polien və aromatik sıra karbohidrogenlərinin analizinin aparılması mümkün olur. Qalan sinif birləşmələr ultrabənövşəyi oblastda «şəffaf» hesab edilir.

Neftin termiki emalı zamanı polien və aromatik sıra karbohidrogenlər əmələ gəldiyindən, analizdən qabaq onların bir-birindən ayrılması tələb olunur. Arenlərin ultrabənövşəyi spektri şəkil 44-də verilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi monotsiklik, bitsiklik, xəttikondensləşmiş politsiklik, qeyri-xətti kondensləşmiş politsiklik arenlərin UB-spektrləri bir-birindən fərqlənirlər. Monotsiklik arenlər üçün udulmanın maksimumu $250\text{-}275\text{nm}$ -də, bitsiklik arenlər üçün isə $275\text{-}290\text{nm}$ -də intensiv, $310\text{-}330\text{nm}$ oblasında iki yanaşı pik müşahidə olunur.



Şəkil 44. Ultrabənövşəyi sahədə əsas növ aromatiklərin udulma əyriyələri. 1-monotsikliklər; 2-bitsikliklər; 3-qeyri-xətti kondensləşmiş politsikliklər; 4-xətti kondensləşmiş politsikliklər.

Müxtəlif növ aromatik həlqələr üzrə orta spektral nəticələr əsasında benzol (S_b), naftən (S_n) və fenantren (S_f) sırası karbohidrogenlərin miqdarını (kütlə %-lə) hesablamaq üçün tənliklər alınmışdır.

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

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

$$S_f = -0,001K_{198} - 0,001K_{230} + 0,391K_{255} - 0,121K_{270} + 0,023K_{338} - 6,312K_{375} + 0,710K_{435}$$

burada, K_{198} , K_{230} , K_{255} , K_{270} , K_{338} , K_{375} , K_{435} – tədqiq olunan fraksiyaların 198, 230, 255 və s. uyğun analitik dalğa uzunluqlarında xüsusi udulma əmsallarıdır, $l/(q \cdot sm)$.

Neft fraksiyalarında antrasen, piren, xrizen karbohidrogenlərinin, həmçinin də perilenin miqdarını hesablamaq üçün də uyğun tənliklər tərtib olunmuşdur. Aromatik karbohidrogenlərin analizində daha çox işlədilən izooktan əvvəlcədən siliqal üzərində təmizlənilir.

4.4. Kütlə- və xromato-kütlə srekroskopiyası

Kütlə-spektroskopiyasından 1940-cı ildə ilk dəfə olaraq yüngül neft fraksiyalarının analizində istifadə olunmuşdur. 1959-cü ildə yüksək ayırdetmə qabiliyyətli kütlə spektrometrlərinin istehsal olunması yaxın kütləyə malik heteroatom, karbohidrogen ionlarının bir-birindən ayrılmasını, eləcə də metoddun orta və ağır neft fraksiyalarında tətbiq olunmasını təmin etdi.

Kütlə spektrometri əsasən aşağıdakı hissələrdən ibarətdir: analiz olunan maddə molekulu ionlaşdıran mənbə; ionları bir-birindən ayıran analizator; analiz olunan maddəni ionlaşdırıcı mənbəyə daxil edən sistem; kütlə spektrini qeyd edən sistem; lazım olan vakuumu yaradan sistem.

Tədqiq olunan neft fraksiyası ionlaşdırıcı kameraya qaz halında verilir. Molekulun ionlaşması və dissosiasiyası elektron zərbələrinin təsiri altında baş verir. Maddənin üzərinə ionlaşdırıcı elektronlar közərmiş katodun köməyi ilə göndərilir. Elektronlar anod tərəfindən cəzb olunaraq molekulu ionlaşdırma qabiliyyətinə malik kinetik enerji əldə edir. Əmələ gəlmiş müsbət yüklü ionlar ionlaşma zonasından çıxarılır və elektron-optik sistemin köməyi ilə sürətləndirilir. Daha sonra ionlar elektromaqnitin maqnit sahəsinə doğru hərəkət etdirilir. İonlar kollektorda neytrallaşdırılır, elektrometrik gücləndiricidə onların cərəyan axını yaradılır və elektron potensiometrində kütlə spektri qeyd olunur.

İonların əmələ gəlməsi, onların selinin istiqamətləndirilməsi və bir-birindən ayrılması yüksək vakuunun hesabına həyata keçirilir.

İonlaşmanın digər metodlarından da istifadə olunur: analiz olunan maddə molekulu ilə ionların, yaxud həyəcanlandırılmış metastabil qaz-reaktorların (CH_4 , NH_3 və s.) qarşılıqlı təsirdən kimyəvi ionlaşma; xüsusi elektrodların köməyi ilə yaradılmış yüksək qeyri-bircins elektrik sahəsində ionlaşma və s.

Ancaq yüksək (70 eV) və aşağı (10-13eV) enerjili elektronlarla həyata keçirilən klassik ionlaşma metodu daha geniş

yayılmışdır. Elektronların enerjisi karbohidrogenlərin ionlaşma potensialını üstləyir. Bu alkanlar üçün 10-13, alkenlər üçün 9-10, alkilbenzol karbohidrogenləri üçün 8,5-9,5 və politsiklik arenlər üçün 8eV-dan azdır. Ona görə də karbohidrogen molekulu ilə elektron seli toqquşduqda ionlaşma baş verir. Belə ki, valent elektronlarının qopması hesabına molekulyar ion əmələ gəlir. Əmələ gəlmiş molekulyar ionun dissosiasiyası aktivləşmiş aralıq kompleksin əmələ gəlməsi ilə stabil birləşmələrin alınması istiqamətində gedir. Molekulların ionlaşması tez bir anda (10^{-15} s), parçalanması isə buna nisbətən uzun vaxt (10^{-6} - 10^{-10} s) ərzində baş verir.

Molekulun elektron zərbələrinə qarşı davamlığı, parçalanmayan molekulyar ionların (W_M) nisbi miqdarı ilə xarakterizə olunur:

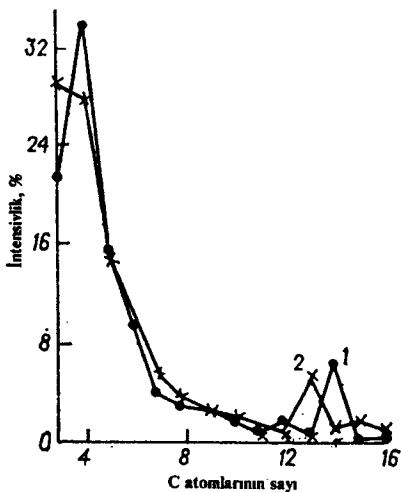
$$W_M = \frac{I_{mol}}{I_{mol} + \sum I_{qel}}$$

Burada I_{mol} və I_{qel} -molekulyar və qəlpə ionlarının miqdarıdır.

Əmələ gələn ionların quruluşu və onların intensivliyi molekulların quruluşundan vəsfi asılıdır. Dissosiativ ionlaşma zamanı əmələ gələn qəlpə ionlarının kütləsini molekulun quruluşuna əsasən qabaqcadan söyləmək mümkündür. Yaxud da əksinə, əmələ gələn qəlpə ionlarının kütləsinə görə tədqiq olunan birləşmənin tərkibinə hansı struktur elementlərinin daxil olmasını demək olar.

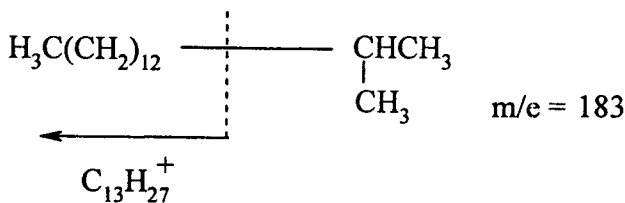
Analiz olunan birləşmənin quruluş xüsusiyyətlərinin molekulyar ionun parçalanmasına təsirini ionların intensivliyinin karbon atomlarının sayından asılılıq əyrisi ilə xarakterizə etmək olar (şəkil 45).

Şəkildə heksadekan (1) və 2-metilpentadien (2) üçün paylanma əyrisi göstərilmişdir. Heksadekan üçün əyrinin maksimumu $C_4H_x^+$ olduqda yaranır, sonra isə piklərin intensivliyinin molekulyar iona qədər azalması baş verir. Əyridə istənilən maksimumun əmələ gəlməsi molekulda əvzedicinin olmasını



Şəkil 45. İonlarda karbon atomlarının sayına görə tam ion axınına nisbətən piklərin intensivliklərinin paylanma əyriləri. 1-heksadekanın kütlə spektri; 2-2-metilpentadekanın kütlə spektri

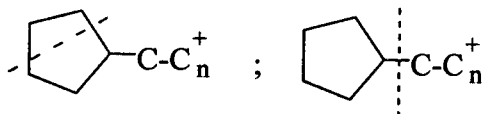
göstərir. Məsələn, 2 vəziyyətində metil qrupunun olması əyri-də $(M-C_3H_x)^+$ ionuna məxsus maksimumun əmələ gəlməsinə səbəb olur. 2-Metilpentadekanın dissosiasiyasında maksimum $C_{13}H_{27}^+$ ionları üçün qeyd olunur. Bu da C-C rabitəsinin qırılma enerjisinin az olması ilə əlaqədardır.



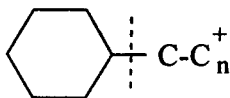
Alkanların molekulyar ionları davamsızdırlar. Qeyd etmək lazımdır ki, şaxəli alkanlar n-alkanlarla müqayisədə daha az davamlıdırlar. Məsələn, tetradekan və 2-metiltridekan üçün W_M -in qiyməti 1,34 və 0,38%-dir.

Tsikloalkanlar alkanlarla müqayisədə elektron zərbələrinə qarşı daha davamlıdırlar. Beşüzvlü alkanların ionlaşması zamanı kütlə ədədi $(M-28)^+$ olan intensiv və kütlə ədədi $(M-70)^+$

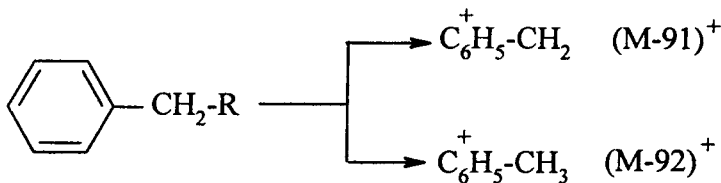
olan az intensiv iki pik əmələ gəlir.



Altüzvlü tsikllər üçün (M-83)⁺ piki xarakterikdir.



Aşağı ionlaşma potensialına malik olduğundan aromatik karbohidrogenlər asanlıqla ionlaşırlar. Lakin molekulyar ionların parçalanması nisbətən zəif gedir. Belə ki, benzol üçün $W_M = 33\%$, xrizen üçün $W_M = 48\%$ -dir. Alkilbenzollarda parçalanmanın ən ehtimal olunan istiqaməti β - əlaqə üzrə olub, bu zaman hidrogenin miqrasiyası da baş verir:



Mürəkkəb qarışıqların kütlə spektrlərində molekulun quruluş fraqmentləri ilə təyin olunan ion qruplarını (parafinlər üçün $-C_nH_{2n+1}^+$ ion piki, alkanlar üçün $C_nH_{2n-7}^+$ və s.) ayırmaq olar.

Kütlə spektroskopiyası metodu ilə benzin fraksiyasında n-alkanların, izoalkanların, tsikloalkanların, tsiklopentan-, tsikloheksan karbohidrogenlərinin, alkilbenzollarin, indanın, tetralinin, alkilnaftenlərin, asenaftilenlərin, difenilin, flüorenin, fenantrenin, antrasenin və benzotiofenin miqdarı təyin edilir.

Kütlə spektroskopiyasının köməyilə həm də həlqənin kondensləşmə dərəcəsi, əvəzedicinin orta uzunluğu, orta əvəzlənmə dərəcəsi və s. kimi quruluş xüsusiyyətlərini də qiymətləndirmək mümkündür.

Alkenlər və tsikloalkanlar oxşar xarakterik piklər əmələ gətirir. Ona görə də nümunənin alkenlərlə birlikdə və alkenlər çıxarıldıqdan sonra kütlə spektrləri çəkilir.

Xromato-kütlə spektrometri özündə iki metodu - qaz, ya xud maye xromatoqrafiya və kütlə spektroskopiyasını cəmləşdirir. Belə ki, analiz olunan fraksiyalar xromatoqrafik metodla komponentlərə ayrılır, kütlə spektrometrinin köməyilə identifikasiya olunur. Xromato-kütlə spektrometri neftin fərdi komponentlərini və onların miqdarını təyin etməyə imkan verir.

Məlum olduğu kimi, qaz xromatoqrafda buxarlana bilən birləşmələrin analizi aparılır. Molekul kütləsi böyük olan maddələrin isə bu xromatoqrafların köməyilə analizi çətindir. Elə buna görə də son zamanlar maye xromatoqraf qoşulmuş xromato-kütlə spektrometrləri daha geniş yayılmışdır. Belə ki, bu xromatoqrafların köməyilə molekul kütləsi 50-dən 6000-ə qədər birləşmələri ayırmaq və kütləsinə əsasən quruluşlarını təyin etmək mümkündür.

Müasir maye xromatoqraflı kütlə spektrometrlərindən (MX/KS) biri Almaniyanın BRUKER firmasının istehsalı olan «Agilent» maye xromatoqrafi qoşulmuş və ion tələsinə malik «Esquire 6000» spektrometridir.

Adından görüldüyü kimi MX-də ayrılma maye fazada polyarlıq prinsipi əsasında həyata keçirilir. Maddənin maye fazada yaxşı ayrılması üçün isə elyuentdən istifadə olunur. Elyuent olaraq əsasən spirtlərin və suyun müxtəlif nisbətlərdə qarışığından istifadə edilir. Başqa həlledicilərdən də istifadə olunması mümkündür.

Analizə başlamaq üçün nümunənin çox cüzi miqdarı kolonkaya şpris vasitəsilə daxil edilir. Kolonkaya daxil olan maddənin azot qazının yüksək təzyiqli və elyuentlərin köməyilə maye fazada ayrılması həyata keçirilir. Ayrılaraq kolondan çıxan hər bir maddənin yumşaq şəraitdə ilkin olaraq molekulyar

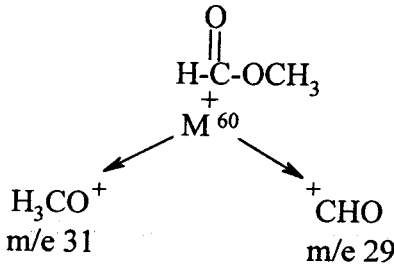
ionlaşması aparılır.

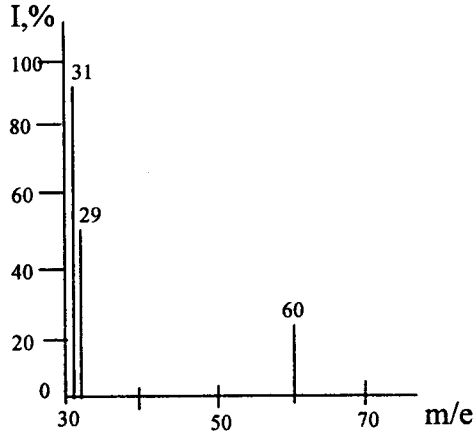
Alınmış molekulyar ion qaz axınında nazik kapilyardan keçirilərək vakuüm sisteminə gətirilir. Vakuüm sistemindeki ionlar linzanın köməyiylə bir-bir istiqamətləndirilməklə dəlikdən ion tələsinə daxil edilir. Mövcud olan kütlə spektrometrlərindən BRUKER firmasının istehsalı olan bu spektrometrin üstünlüyü, əmələ gəlmiş ionların ion tələsində lazım olan müddətə qədər saxlanılmasının mümkün olmasından ibarətdir. Başqa bir üstünlük isə molekulyar ionun, yaxud ion qəlpəsinin hər birinin on bir dəfəyə qədər (MS^{11}) bölünə bilinməsidir. Digər spektrometrlərin belə bir imkanı olmayıb, bölünməni bir-iki dəfə aparır və ion tələsi olmadığından əmələ gələn ionları özündə saxlaya bilmir. İonun tələdə uzun müddət qalmasının və on bir dəfəyə qədər bölünməsinin üstünlüyü, quruluşun açılması üçün lazım olan qədər tədqiqatların aparıla bilmə imkanının olmasıdır. Bütün bunlar maddənin quruluşunun dəqiq açılmasında əvəzsiz əhəmiyyətə malikdir.

Tələyə daxil olan ionların bölünməsi isə güclü radiotezlikli şüaların təsiriylə həyata keçirilir. Son olaraq hər bir ion tələdən çıxarılaraq linzanın köməyiylə istiqamətləndirilir və elektron qəbuledicidə kütlələri qeyd olunur.

Çalışma 1: Spektri 46-cı şəkildə verilmiş birləşmənin brutto formulu $C_2H_4O_2$ -dir. Elektron zərbəsi altında onun parçalanma sxemini verin.

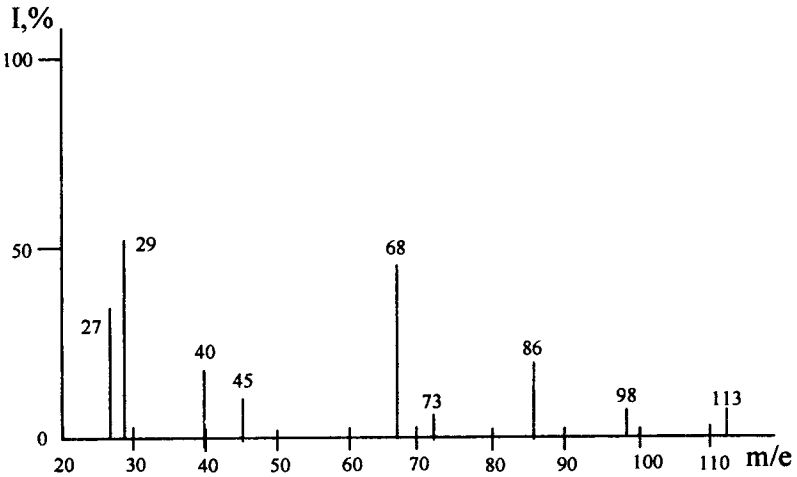
Həlli: Spekrtdə 60, 31, 29 ionları alınmışdır. Kütlə spektri cədvəllərindən m/e 31 və 29-un metoksi və aldehid qruplarına aid olduğu müəyyən edilir. Brutto formuluna görə birləşmənin qarışqa turşusunun metil efiri olduğu məlum olur.





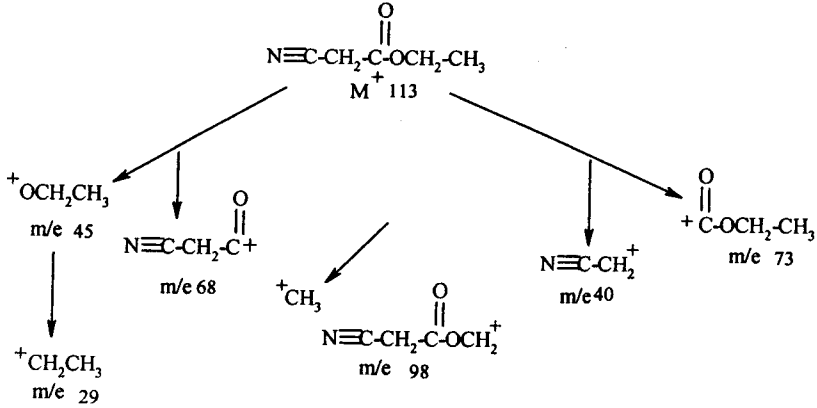
Şəkil 46. Brutto formulu $C_2H_4O_2$ olan birləşmənin kütlə spektri.

Çalışma 2: Şəkil 47-də siansirkə turşusunun etil efrinin kütlə spektri verilmişdir. Spektrdə alınmış piklərin hansı ionlara aid olduğunu müəyyən edin.

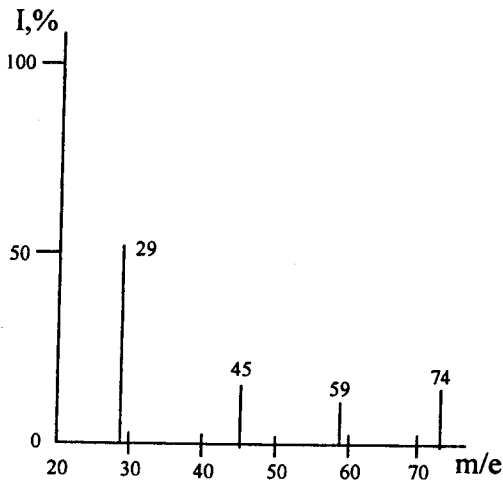


Şəkil 47. Siansirkə turşusunun etil efrinin kütlə spektri.

Həlli: Spekrdə alınmış əsas piklərə (m/e 27, 29, 40, 45, 68, 113) görə siansirkə turşusunun etil efirinin parçalanma sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

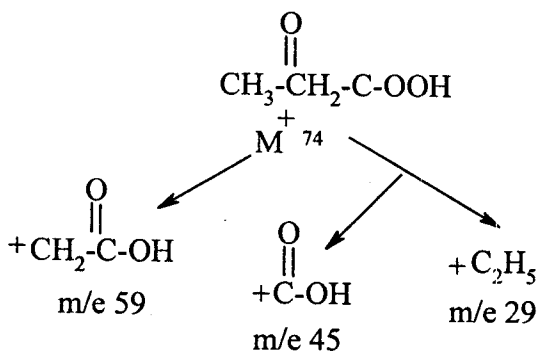


Çalışma 3: Brutto formulu $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ olan maddənin kütlə spektrində aşağıdakı piklər müşahidə olunur: m/e 74;59;45;29. Bu, hansı maddənin kütlə spektridir?



Şəkil 48. Brutto formulu $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ olan maddənin kütlə spektri.

Həlli: Kütlə spektri cədvəllərindən m/e 29 pikinin C₂H₅-ə; m/e 45 pikinin COOH-a aid və brutto formulun C₃H₆O₂ olduğunu nəzərə alsaq, spektrin propion turşusuna məxsus olduğunu müəyyən etmiş olarıq.

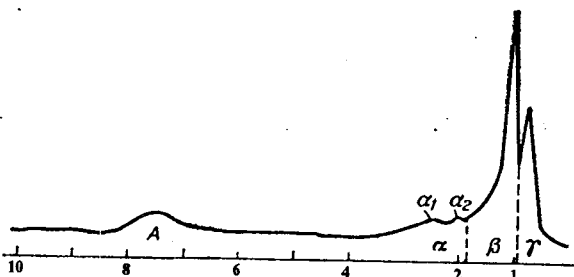


4.5. Nüvə Maqnit Rezonansı (NMR) spektroskopiyası

Spektral analiz metodlarının tətbiqinin geniş yayılması müxtəlif quruluş fraqmentlərinin və funksional qrupların təyin olunmasında əhəmiyyətli rol oynayır. Analiz metodları içərisində müasir impulsu nüvə maqnit rezonansı (NMR) spektrometrləri xüsusi yerə malikdir. Adı çəkilən spektrometrlərin tədqiqat imkanlarının geniş olması onların praktiki tətbiq sahələrinin sayını xeyli artırmışdır. İmpulsu NMR-Furye spektrometrlərinin tədqiq sahələrindən biri də neft və neft məhsullarının analizidir. NMR metodu neftin üzvi tərkibi və onun miqdarı analizindən dəqiq məlumatlar almaq imkanına malikdir.

Neft və neft məhsullarının NMR-spektroskopiyası ilə tədqiqində ¹H, ¹³C, eləcə də digər müasir eksperimentlərdən istifadə olunur. NMR ¹H spektri (şəkil 49) əsasən üç hissədən (aromatik, olefin və alifatik) ibarət olur.

Xüsusi həlledicilərdən və kompleksəmələgətiricilərdən istifadə etməklə NMR ¹H spektrlərini daha da informativ etmək mümkündür.



Şəkil 49. Neft fraksiyasının tipik ^1H NMR- spektri

Alifatik hissənin özü də bir neçə yerə bölünür. Daha ətraflı cədvəl 4.9-da verilmişdir.

Cədvəl 4.9
Neft və neft məhsullarının ^1H spektrlərində müşahidə oblasları

Kimyəvi sürüşmə	İşarələnmə	Siqnalın ayırd edilməsi
0.5-1.0	H_γ	Aromatik həlqədən γ vəziyyətdə və daha uzaq metil qrupunun protonları. Doymuş birləşmələrin metil qruplarının protonları.
1.0-2.0	H_β	Aromatik həlqədən β vəziyyətdə metil və daha uzaq metilen, metin qrupu protonları. Doymuş birləşmələrin metilen və metil qrupu protonları.
2.0-4.0	H_α	Aromatik həlqəyə, heteroatoma, karbonil qrupuna α vəziyyətdə birləşmiş qrup protonları.
4.5-6.3	H_{ol}	Olefin hissənin protonları.
6.3-9.0	H_{ar}	Aromatik həlqənin protonları. Fenol hidroksili protonu.

Neft və neft məhsullarının NMR ^{13}C spektri isə əsasən iki hissədən (7-65 m.h. alifatik, 108-170 m.h. aromatik) ibarət

olur. NMR ^{13}C spektrlərində siqnalların çıxma oblastı cədvəl 4.10-da verilmişdir.

Cədvəl 4.10

Neft və neft məhsullarının ^{13}C spektrlərində müşahidə oblastları

Kimyəvi sürüşmə	İşarələnmə	Siqnalların ayırd edilməsi
7-65	C_{al}	Alifatik karbon atomları
108-118	$C_{aü.oe}$	Efir oksigeninə nəzərən orto vəziyyətdəki üçlü aromatik karbon atomları.
110-130	$C_{aü}$	Üçlü aromatik karbon atomları.
130-137	$C_{ao.m}$	Metil əvəz olunmuş aromatik karbon atomları.
137-148	$C_{ao.al}$	Alkil- və naftil əvəz olunmuş aromatik karbon atomları.
148-170	$C_{ao.o}$	Fenol yaxud efir qrupu ilə əvəz olunmuş aromatik karbon atomları.
170-200	C_k	Karbonil karbon atomları

NMR ^{13}C spektrlərindən karbon atomlarının payını hesablamaq mümkündür. Üç- və dördəvəzlənmiş (uyğun olaraq, $C_{aü}$ və C_{ad}) aromatik karbon atomlarının payını aşağıdakı tənliklərin köməyi ilə hesablamaq mümkündür.

$$C_{ad} = \frac{1,02I_{ad} - 0,04I_{aü}}{I_{ad} + I_{aü}}$$

$$C_{ad} = \frac{1,04I_{ad} - 0,02I_{aü}}{I_{ad} + I_{aü}} C_{ar}$$

Burada, I_{ad} və $I_{aü}$ – uyğun karbonların inteqral intensivlikləridir.

Dörd-, üç-, iki- və birəvəz olunmuş (uyğun olaraq, $C_{ü}$, C_b və C_{i+d}) alkil karbon atomlarının payı aşağıdakı tənliklərin köməyi ilə hesablanır:

$$C_{\bar{u}} = \frac{1,04I_{\bar{u}} - 0,34I_{i+d}}{I_{\bar{u}} + I_b + I_{i+d}}$$

$$C_b = \frac{1,02I_b - 0,006I_{i+d}}{I_{\bar{u}} + I_b + I_{i+d}} (1 - C_{ar})$$

$$C_{i+d} = \frac{1,04I_{i+d} - 0,04I_{\bar{u}} - 0,02I_b}{I_{\bar{u}} + I_b + I_{i+d}} (1 - C_{ar})$$

Burada, $I_{\bar{u}}$, I_b , I_{i+d} – uyğun karbonların inteqral intensivlikləridir. Fraqment tərkibində buraxılan xətlər aşağıdakı kimi hesablanır.

$$\varepsilon(C_{\bar{u}}) = 0.02C_{\bar{u}} + 0.16C_{i+d}$$

$$\varepsilon(C_b) = 0.02C_{\bar{u}} + 0.004C_{i+d}$$

$$\varepsilon(C_{i+d}) = 0.02(1 - C_{ar})$$

Cədvəl 4.11-də fraqment karbon tərkibinin parametrləri verilmişdir.

Cədvəl 4.11
Fraqment karbon tərkibinin parametrləri

Fraqment*	Diapazon	Signalların ayırd edilməsi
$C_{a\bar{u}}$	110-130	Üçlü aromatik karbon atomları
C_{ad}	118-120	Dörtlü aromatik karbon atomları
$C_{b.n}$	7-17	Metilen qrupu ilə əlaqəli metil qrupunun karbon atomları
$C_{b.i}$	17-25	Metin qrupu yaxud aromatik həlqə ilə əlaqəli metil qrupunun karbon atomları
$C_{\bar{u}}$	25-65	Metin qrupunun karbon atomları
C_{i+d}	17-50	İkili və dörtlü alifatik karbon atomları
C_d	25-50	Dörtlü alifatik karbon atomları

$$*C_b = C_{b.n} + C_{b.i}$$

Ağır neft fraksiyalarının struktur-qrup tərkibi NMR metodu ilə aşağıdakı tənliklərin köməyi ilə hesablanır. Struktur-qrup tərkibinin hesablanmasında element analizindən alınmış nəticələrdən də istifadə olunur.

Aromatiklik faktoru – f_a

$$f_a = \frac{C \frac{H_{\alpha}^*}{x} - \frac{H_{\beta}^* + H_{\gamma}^*}{y}}{\frac{C}{H}}$$

yaxud

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C},$$

$$H_{\alpha}^* = \frac{H_{\alpha}}{H_C}; H_{\beta}^* = \frac{H_{\beta}}{H_C}; H_{\gamma}^* = \frac{H_{\gamma}}{H_C};$$

$$H_{ar} = \frac{H_{ar}}{H_C}; H_C = H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}$$

Aromatik həlqədə əvəzlənmə dərəcəsi – σ :

$$\sigma = \frac{\frac{H_{\alpha}^*}{x} + \frac{O}{H}}{\frac{H_{\alpha}^*}{x} + \frac{O}{H} + H_{ar}^*}$$

Aromatik nüvələrin sayı – m_{ar} :

$$m_{ar} = 2H_{ar} + 2H_{OH} + 2\frac{H_{\alpha}}{x_{or}} - C_{ar} + \frac{2B_{het}}{6C_{ar}^*},$$

x – hər molekul üçün hesablanaraq tapılır.

Molekulda ümumi həlqələrin sayı – K_0 :

$$K_0 = 0.5(z - C_{ar}) + D_{het},$$

z-molekulda proton çatışmamazlıq dərəcəsi: $z = 2C-H$

Aromatik həlqələrin sayı – K_{ar} :

$$K_{ar} = 0.25[C_{ar} - (2 - C_{ar}) m_{ar}] + C_{het}$$

Doymuş həlqələrin sayı – K_{doy} :

$$K_{doy} = K_0 - K_{ar}.$$

Aromatik nüvədə orta əvəzlənmə dərəcəsi – σ_{ar} :

$$\sigma_{ar} = \frac{C_{\alpha}}{C_{\alpha} + H_{ar} + H_{OH}}.$$

Oktan ədədi mühərrik yanacağı olan benzinin əsas texniki göstəricilərindən biridir. Benzinin oktan ədədi, benzin qarışığı komponentlərinin kimyəvi tərkibi (aromatik, olefin, parafin karbohidrogenlərinin miqdarı), ya da komponentlərinin qeyri-additiv əmsalları nəzərə alınmaqla hesablanır. Birinci üsulla yanacağın oktan ədədinin təyini analizin çətin və uzun, eləcə də dəqiqliyin aşağı olması (± 5 OƏ vahidi) səbəbindən geniş tətbiq olunmur. İkinci metodda isə fiziki-kimyəvi göstəricilərinə görə benzinin fərdi tərkibinin təyin olunmasına ehtiyac vardır. Mühərrik metodu ilə oktan ədədinin təyini isə daha çətin üsul hesab olunur.

NMR-spektroskopiyasının köməyi ilə oktan ədədinin təyini ən ekspress metod hesab olunur. Oktan ədədinin təyində 1H və ^{13}C spektrlərindən istifadə olunur.

$$O\Delta = 95,71(\pm 2,1) - 60(\pm 4,95)C_i$$

Burada, C_1 – ikili alifatik karbon atomlarının miqdarıdır.

Bundan başqa ^1H spektrlərindən H_{ar} , H_{ol} , H_γ hidrogen atomlarının payını bilməklə də oktan ədədini hesablamaq mümkündür.

Yanacaqların istismar xassələri onların kimyəvi tərkibi ilə xarakterizə olunur. Tərkibində doymamış karbohidrogenlər saxlayan yanacaqların, yağların və digər neft məhsullarının stabilliyi aşağı olur. Neft və neft məhsullarında olefin karbohidrogenlərinin miqdarını təyin etmək üçün müxtəlif metodlar mövcuddur. Bu metodlardan ən geniş yayılanı yodometrik (QOST 2070-82) üsuldür. Yod ədədinin asan təyin olunmasına baxmayaraq, bu metod bir sıra çatışmazlığa malikdir. Göstərilən çatışmazlıq əlavə və əsas reaksiyaların qeyri-miqdari gətməsilə əlaqədardır.

^1H NMR-spektroskopiyasının köməyi ilə olefin karbohidrogenlərin miqdarını daha dəqiq müəyyən etmək mümkündür. Əvvəlcədən neft fraksiyalarının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərinin xromatoqrafik analizlə identifikasiyası aparıldığından, məlum NMR metodu ilə olefinlərin miqdarı təyini universal üsul hesab olunmur.

Olefin karbohidrogenlərinin miqdarı aşağıdakı düsturların köməyi ilə hesablanır.

$$P_{ol} = \frac{100N \cdot M}{m}$$

burada, N – olefin fraqmentlərinin mol sayı; M – nümunənin orta molekul kütləsi; m – nümunənin kütləsidir.

Neft məhsullarının orta molekul kütləsinin təyində xətalara yol verildiyindən, onun olefin fraqmentinin molekul kütləsi ilə əvəzlənməsi məsləhət görülür.

$$M_{ol} = 2 \cdot 12,01 + 1,008n$$

burada, n – olefin fraqmentində hidrogen atomlarının orta sayı;

12,01 və 1,008 – karbon və hidrogenin atom kütləsidir.

Olefin fraqmentinin mol sayı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$N = \frac{m_{H_{Ol}}}{100 \cdot 1.008n}$$

burada, H – element analizində hidrogenin miqdarıdır.

NMR metodu ilə neft və neft məhsullarında olefin karbohidrogenlərin miqdarını hesablamaq üçün aşağıdakı düstur təklif olunmuşdur.

$$P_{Ol} = H_{Ol} H \left(\frac{24.02}{1.008n} + 1 \right)$$

NMR-spektroskopiyasının köməyiylə termodiffuziya yolu ilə ayrılmış yağların molekullarında naften tsikllərini (K_n) və saxələnmə indeksini (I_s) təyin etmək mümkündür.

$$K_n = C \left[1 - 0,5 \left(\frac{H}{C} \right)_{\text{aü}} \right] + 1$$
$$I_s = C(C_{\text{ü}} + C_d)$$

Bu göstəricilərdən istifadə olunmaqla, termodiffuziya yolu ilə ayrılan yağların donma temperaturu aşağıdakı düsturun köməyiylə hesablanır.

$$T_3 = 127,04 - 25,8(I_s - 1,4K_n)$$

Baza yağlarının donma temperaturu və C_{ar}^* – struktur parametri aşağıdakı düsturlarla təyin olunur.

$$T_3 = -84.97 + 1590C_{\text{ar}}^*$$

$$C_{ar}^* = f_a^* - H_{ar} \left(\frac{H}{C} \right)_{ar}$$

Bütün texnoloji proseslərin hesablanmasıda neft və neft məhsullarının molekulyar kütləsindən istifadə olunur. Məlum metodlarla asfaltenlərin molekulyar kütləsi hesablandıqda dəqiq nəticələrin alınması mümkün olmur. Buna səbəb ən duru məhlullarda belə, asfaltenlərin assosiatlar əmələ gətirməsidir.

NMR-spektroskopiyasının köməyiylə asfaltenlərin molekulyar kütləsini dəqiqliklə hesablamaq mümkündür.

$$M = \frac{100M_p C_p}{C_p [C] + H_{ar} [H]}$$

burada, C_p – periferik aromatik karbon atomlarının miqdarı; M_p – bir periferik karbon atomuna uyğun orta kütlədir.

$$C_p = C_{ar} + C_{\alpha}$$

burada, C_{α} – əvəzlənmiş aromatik karbon atomlarıdır.

$$M_p = 12 \left[1 + H_{ar} \left(\frac{H}{C_p} \right) C \right]$$

Ağır neft məhsullarının hidrotəmizləmə proseslərində istifadə olunan katalizatorun aktivliyi (A) və krekinin effektiv dərəcəsi (C) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$A = \frac{\Delta(H_{arh} + H_{ark} + H_{arb})}{H_{arh} + H_{ark} + H_{arb}}$$

burada, H_{arh} – heteroaromatik, H_{ark} – kondensləşmiş aromatik, H_{arb} – bitsiklik aromatik sistemlərdə hidrogen atomlarının miq-

darıdır.

$$C = \frac{\Delta H_M (H_{arh} + H_{ark} + H_{arb})}{H_M \Delta H_{arh} + H_{ark} + H_{arb}}$$

Burada, H_M -- doymuş karbohidrogenlerin metil gruplarında hidrogen atomlarının miqdarıdır.

NEFT-KİMYƏVİ SİNTEZDƏN LABORATORİYA MƏŞĞƏLƏLƏRİ

5.1. Alkilyəmə reaksiyaları

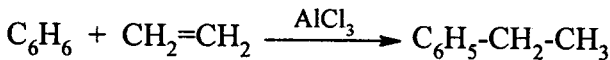
Alkilyəmə reaksiyaları kimya sənayesində bir çox mühüm məhsulların alınmasının əsasını təşkil edir. Bu üsul ilə alınmış maddələr həlledicilərə, yağlara və yanacaqlara əlavələr, sintetik sürtkü yağları, plastifikatorlar və monomerlərin alınmasında ilkin maddə kimi geniş tətbiq olunur.

Sənaye miqyasında alkilyəmə reaksiyaları həm maye və həm də buxar fazasında katalizatorların iştirakında 0-600°C temperatur intervalında, 0,1-7 MPa təzyiqində həyata keçirilir. Alkilyəmə agentləri kimi olefinlərdən, asetiləndən, spirtlərdən və alkilhalogenidlərdən istifadə edilir. Katalizator olaraq proton (H_2SO_4 , H_3PO_4 , alümosilikat və seolitlər) və aproton turşulardan ($AlCl_3$, $FeCl_3$ və s.) istifadə olunur.

5.1.1. Benzolun etilen və ya propilenlə alkilyəməsi. Bu reaksiya nəticəsində qiymətli monomerlərin alınmasında işlədilən ilkin məhsul olan etilbenzol və izopropilbenzol (kumol) sintez edilir.

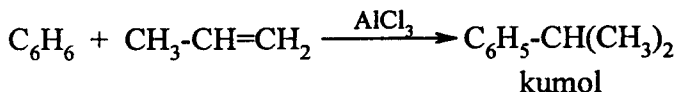
Etilbenzolun dehidrogenlənməsindən alınan stiroil plastik kütlələrin, sintetik kauçukların və başqa polimer materialların alınmasında geniş tətbiq olunur.

Sənayedə etilbenzol – $AlCl_3$ katalizatoru iştirakında benzolun etilen və ya propilenin tetrameri (dodesilen) ilə alkilyəməsi reaksiyasından alınır:

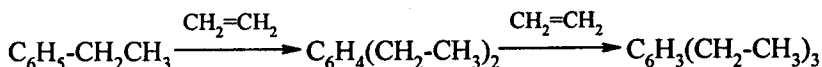


Neft-kimya sənayesinin əsas məhsullarından biri də izopropilbenzoldur. Onun əsasında α -metilstiroil, izopropilbenzo-

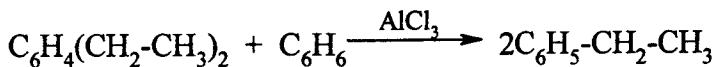
lun hidroperoksidi (hiperiz- fəallaşdırıcı), fenol və aseton alınır. İzopropilbenzol benzolun propilenlə alkiləşməsi yolu ilə sintez edilir:



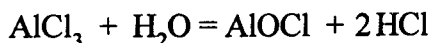
Benzolun həm etilenlə, həm də propilenlə alkiləşməsi zamanı göstərilən əsas reaksiya məhsulları ilə yanaşı, əlavə maddə olaraq, di- və polialkilbenzollar da alınır:



Polialkilbenzolların çıxımı olefin:benzol nisbətindən çox asılıdır. Ona görə də benzolun olefinə olan nisbətini çox götürmək lazım gəlir. Əlavə reaksiya məhsullarından dietil- və diizopropilbenzolun dehidrogenləşməsindən uyğun olaraq, di-vinil-, diizopropenilbenzollar alınır ki, bunlar da tikici monomerlər kimi iondəyişdirici qətranların alınmasında geniş tətbiq olunurlar. Bununla yanaşı, onu da qeyd etmək lazımdır ki, reaksiya nəticəsində alınan polialkilbenzollar AlCl_3 kompleksi iştirakında dealkiləşmə prosesinə uğrayaraq, monoalkilbenzollara qədər çevrilirlər:

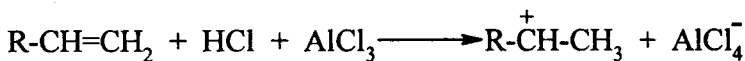
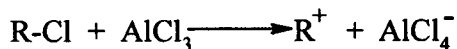


Katalizator kompleksini almaq üçün sərbəst HCl əvəzinə alkilxloridlərdən və azca sudan istifadə etmək olar. Suyun AlCl_3 ilə təsirindən HCl ayrılması müşahidə olunur:

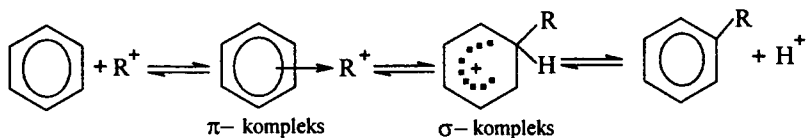


Amma sudan istifadə edilməsi məqsədəuyğun deyildir, çünki bu halda AlCl_3 -ün aktivliyi azalır.

Alkilleşmə reaksiyası üçün vacib olan karbonium ionunu bir neçə yolla almaq olar, məsələn:



Bu yol ilə alınmış karbonium ionu aromatik nüvə ilə qarşılıqlı təsirdə olub, əvvəl alınmış π -kompleksi σ -kompleksinə keçir və σ -kompleksdən protonun ayrılması ilə alkilaromatik birləşmə əmələ gəlir:



Alkilleşmə reaksiyalarında AlCl_3 -ün üzvi birləşmələrlə əmələ gətirdiyi komplekslərdən daha çox istifadə olunur.

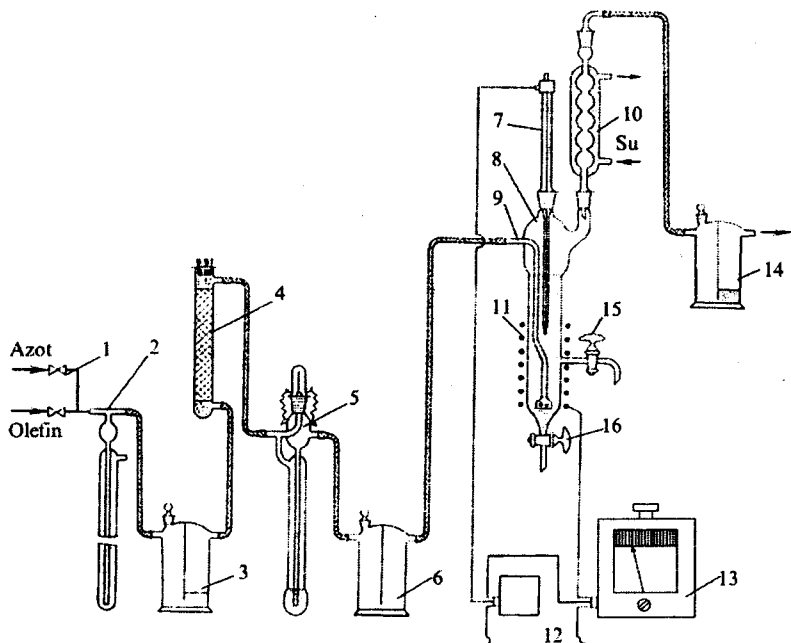
İşin məqsədi. Benzolun etilenlə (propilenlə) alkilleşmə reaksiyasında alınan reaksiya məhsullarının tərkibinə və monoalkilbenzola görə reaksiyanın istiqamətliyinə olefin: benzolun mol nisbəti təsirinin öyrənilməsi.

İşin gedişi. *İşin aparılması üçün lazım olan reaktivlər:* Azot (balon); Benzol - 97,5 q; Etilen və ya propilen (balon) - 23 l; AlCl_3 kompleksi - 28ml; Xlorid turşusu (5%-li məhlul) - 200ml; CaCl_2 (susuz) - 60 q;

Benzolun etilenlə (propilenlə) alkilleşmə reaksiyası şəkil 50-də göstərilmiş qurğuda aparılır.

Təcrübəyə başlamazdan əvvəl qurğunun germetikliyi, birləşmə yerlərinin möhkəmliyi və rele-tənzimləyicinin işi yoxlanılır. Sonra (7) kontakt termometri reaktordan çıxarılır və onun

çıxarıldığı yerindən reaktora 97,5q quru benzol və 28ml katalizator kompleksi tökülür. Kontakt termometri öz əvvəlki yerinə taxılır, əks soyuducuya (10) su və qurğuya 50 ml/dəq sürətlə azot verilir. Sonra reaktor qızdırılır. Alkilləşmə reaksiyası 70°C temperaturda 4-5 saat müddətində 23 litr olefin udulana qədər aparılır.



Şəkil 50. Benzolun alkiləşməsi qurğusunun sxemi. 1-ventil; 2-hidravlik zatvor; 3-Tişşenko qabı; 4-quruducu olan şüşə boru; 5-reometr; 6-qoruyucu şüşə qabı; 7-kontakt termometri; 8-reaktor; 9-barbater; 10-əks soyuducu; 11-elektrosarğı; 12-tənzimedicisi rele; 13-avtotransformator; 14-qabarcıq sayğacı; 15, 16- kranlar.

Reaktorda müəyyən edilmiş temperatur alınanda azotun verilməsi dayandırılır və etilen (propilen) reaktora verilərək, bu vaxt təcrübənin başlanğıcı kimi qeyd edilir. Olefinin reaktora verilmə sürəti qabarcıq sayğacı (14) vasitəsilə tənzim olunur

(hər 3-5 san bir qabarcıq çıxmalıdır). Təcrübənin gedişində hər 30 dəqiqədən bir 2ml reaksiya zonasından nümunə götürülür və analiz edilir. Nümunə ölçülü ayırıcı qıfa (10-15 ml-lik) tökülür, katalizator kompleksindən ayrılır, 5%-li xlorid turşusu məhlulu və su ilə yuyulur. Üzvi hissə kolbaya keçirilir, CaCl_2 üzərində qurudulur və xromatoqrafda analiz edilir.

Reaktora 23 litr olefin verildikdən sonra təcrübə saxlanılır, yəni olefinin reaksiya mühitinə verilməsi və reaktorun qızdırılması dayandırılır və qaz xəttinə reaksiya məhsullarının axınının qarşısını almaq üçün olefin verilən boru barboterdən ayrılır. Sonra reaksiya kütləsi otaq temperaturuna qədər soyudulur, katalizator kompleksindən ayrılır, 250 ml-lik ayırıcı qıfa keçirilərək eyni miqdarda 5%-li xlorid turşusu və su ilə yuyulur. Üzvi hissə təmiz kolbaya tökülür və təzə közərdilmiş CaCl_2 üzərində qurudulur. Sonra üzvi hissə CaCl_2 -dən ayrılır, çəkisi müəyyən edilir, distillə olunur və xromatoqrafda analiz edilir.

Üzvi hissənin rektifikasiyası zamanı bu fraksiyalar alınır: 78°C -yə qədər (benzolin su ilə azeotrop qarışığı), $78-81^\circ\text{C}$ -benzol, $81-135^\circ\text{C}$ -aralıq qarışıq (etilbenzolin benzol ilə qarışığı), $135-137^\circ\text{C}$ -etilbenzol, 137°C -dən yuxarı (qalıq-polialkilbenzollar).

Alınan etilbenzolin ($135-137^\circ\text{C}$ fraksiyası) çəkisi və şüasındırma əmsalı təyin edilir. Etilbenzolin çıxımı hesablanır. Xromatoqrafik analizin nəticələri cədvəl şəklində yazılır:

Alkilləşmə reaksiyasının material balansı

Nümunələrin sayı	Olefin: benzol mol nisbəti, β	Nümunənin tərkibi, %(mol)				Benzolin çevrilmə dərəcəsi, %(mol)	Etilbenzola görə prosesin selektivliyi, %(mol)
		Benzol	Etilbenzol	Dietilbenzol	Trietilbenzol		

Benzolun udulan olefinə olan mol nisbəti (β) aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$\beta = \frac{C_1 + 2C_2 + 3C_3}{100}$$

Burada C_1, C_2, C_3 – uyğun olaraq etilbenzolun, di- və trietilbenzolun qatılığı, % (mol).

1, 2, 3 əmsalları olefinin mol miqdarını ifadə edir.

5.1.2. Fenolun KU-2 kationiti üzərində izobutilen (və ya izobutil spirti) ilə alkilləşməsi. Məlum olduğu kimi üçlü karbon atomlu alkil qrupu saxlayan alkilfenollar polimerlərin və yağların termooksidləşməsinin qarşısını alır, onlar üçün yüksək stabilizatorlar hesab olunurlar.

C_5 – C_8 monoalkilfenollar qüvvətli bakterisid xassəyə malikdirlər. C_8 – C_{12} fenollar isə qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələrin istehsalında və başqa sahələrdə istifadə olunur.

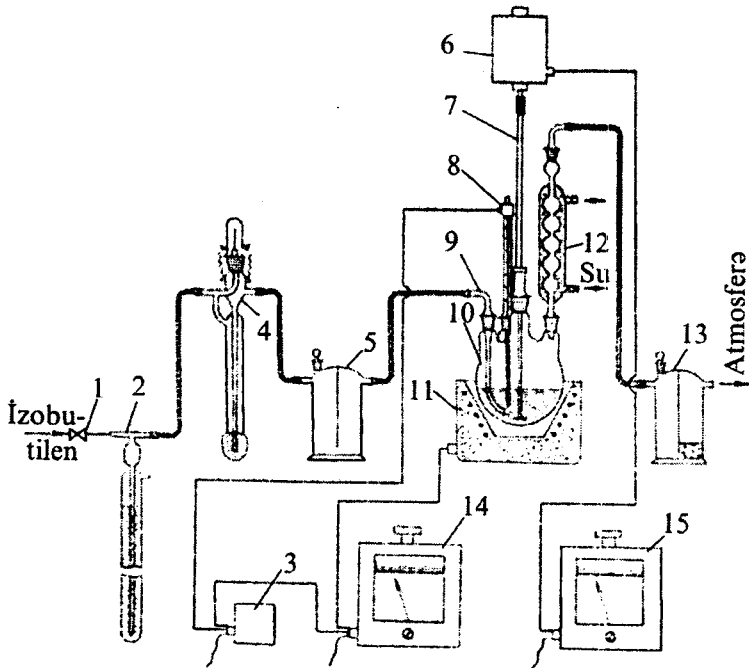
Sənaye miqyasında krezollar və ksilenollar müstəsna olmaqla bütün alkilfenollar yalnız alkilləşmə metodu ilə alınır. Alkilleşdirici reagentlər kimi izobutilen, diizobutilen, propilenin trimer və tetramerlərindən, neft emalından alınan C_4 – C_5 olefin fraksiyalarından istifadə olunur. Fenol və onun törəmələrinin alkilləşməsi proseslərində KU-2 kationitindən, sulfat turşusu və alüminiumfenolyatlardan istifadə olunur. Son zamanlar alkilləşmə reaksiyalarında modifikasiya olunmuş seolitlərdən daha çox istifadə olunur. KU-2 katalizatoru iştirakı ilə fenolun alkilləşmə sürətinin zəif olmasına baxmayaraq, prosesin selektivliyi yüksək olur, bu da monoalkilfenolun çıxımının yüksək olmasına səbəb olur. Prosesi axar sistemdə də aparmaq mümkündür və bu halda alkilatın su ilə yuyulmasına ehtiyac olmur.

KU-2 katalizatoru üzərində fenolun izobutilenlə (və ya izobutil spirti ilə) alkilləşməsi reaksiyasının aparılmasında məqsəd bütövlüklə prosesin öyrənilməsi, əsas reaksiya məhsulunun fiziki-kimyəvi xassələrinin (ərimə temperaturu, d_4^{20} ,

n_D^{20} , hidroksil ədədi) təyini və material balansının tərtib edilməsindən ibarətdir.

İşin yerinə yetirilməsində istifadə olunan reaktivlər: Fenol – 66 q; İzobutilen (balonda və ya qazometrda) – 16 l; KU-2 katalizatoru H-formada (susuz) – 20q.

Fenolun izobutilenlə alkiləşməsi sxemi şəkil 51-də göstərilən qurğuda aparılır.



Şəkil 51. Fenolun alkiləşmə qurğusunun sxemi. 1-Ventil; 2-hidravlik zatvor; 3-tənzimləyici rele; 4-reometr; 5-qoruyucu şüşə qab; 6- elektrik motoru; 7-qarışdırıcı; 8-kontakt termometr; 9-qazaparan boru (barboter); 10-reaktor; 11-elektrik qızdırıcısı; 12-əks soyuducu; 13-Tişşenko şüşə qabı; 14,15-avtotransformatorlar.

Həcmi 400 ml-dən ibarət olan istiyədavamlı şüşədən ha-

zırlanmış dördboğazlı yumrudibli kolbaya, yəni reaktora (10) 66 q fenol və 20 q KU-2 kationiti tökülür. Kationit əvvəlcədən hidrogen formasına keçirilir və susuzlaşdırılır. Katalizatorun (kationitin) təcrübəyə hazırlanması aşağıda (5.1.3) verilmişdir: Əks soyuducuya (12) su verilir və reaktor qızdırılır. Fenol əridikdən sonra mexaniki qarışdırıcı (7) elektrik motorunun (6) köməyilə işə salınır. Reaktorda (kolbada) temperatur 80°C-yə çatdıqda sistemə 16 litr izobutilen verilir. İzobutilenin sistemə verilmə sürəti elə seçilir ki, onun sistemdən ayrılması mümkün olmasın. Buna sayğacdan (13) qaz qabarcıqlarının ayrılmasına görə nəzarət edilir.

İzobutilen iynəvari ventildən (1), hidravlik zatvordan (2), reometrdən (4), qoruyucu şüşə qabdan keçərək, qazaparıcı boru (9) vasitəsilə sistemə verilir. Sistemin temperaturu kontakt termometr (8), tənzimləyici rele (3) və transformatorların (14, 15) köməyilə tənzim edilir.

Hesablanmış miqdar izobutilen sistemə verildikdən sonra alkilat həmin temperaturda 30 dəq. qarışdırılır. Sonra qarışıq 60°C-dək soyudularaq, Büxner qığında su nasosundan istifadə etməklə tez süzülür. Filtrat əvvəlcədən texniki tərəzidə çəkilmiş Klayzen kolbasına keçirilir və yenidən çəkilərək alkilatın miqdarı müəyyən edilir və adi atmosfer təzyiqində (və ya vakuumda) distillə edilir. Distillə zamanı alınan p-üçlübutilfenolun kristallaşmasının qarşısını almaq üçün soyuducu kimi istiyədavamlı adi şüşə borudan istifadə olunur.

Distillə zamanı aşağıdakı fraksiyalar ayrılaraq qeyd olunur (cədvəl 5.1).

Cədvəl 5.1

Distillə zamanı ayrılan fraksiyalar

Fraksiya	Adi atmosfer təzyiqi, °C	10 mm c. st. təzyiq, °C
Fenol	185-ədək	90-ədək
Aralıq fraksiya	185-200	90-105
p-Üçlübutilfenol (əsas)	220-245	105-116

p-Üçlübutilfenolu yüksək təmizlikdə almaq üçün onun aromatik karbohidrogenlər saxlamayan liqroin fraksiyası ilə yenidən kristallaşdırılması aparılır.

Büxner qfında ayrılmış kationit təmiz kolbaya keçirilir və ağzı tıxacla kip bağlanaraq təkrar istifadə üçün saxlanılır.

Alınmış p-üçlübutilfenolun ərimə temperaturu və hidrosil ədədi məlum metodla təyin edilir və təcrübənin material balansı tərtib olunur.

Təcrübənin və hesablamaların nəticələri aşağıdakı qayda-
da verilir:

Reaksiyaya verilən:

fenol, q.....
izobutilen, litr
Alınan alkilatın miqdarı, q.....

Reaksiyadan ayrılan:

fenol, q.....
p-üçlübutilfenol, q
p-üçlübutilfenolun fenola görə çıxımı, % (çəki) ...
İtki, q.....
Qalıq, q
% (çəki)

Alınan məhsulun göstəriciləri:

	Təcrübədən alınan	Ədəbiyyat göstəricisi
Ərimə temperaturu, °C		
Hidrosil ədədi		

Fenolun izobutil spirt ilə alkilləşməsi analogi olaraq yerinə yetirilir. Fərq ondan ibarətdir ki, bu halda spirt fenolun üzərinə əlavə olunduqdan sonra sistemin temperaturunu 135°C-yə qədər qaldırmaqla proses 1 saat davam etdirilir. Sistemdə göstərilən temperatur yarandıqdan sonra qızdırılma dayandırılır və 60°C-ədək soyudulur. İşin davamı yuxarıda göstərilmiş qayda-
da yerinə yetirilir.

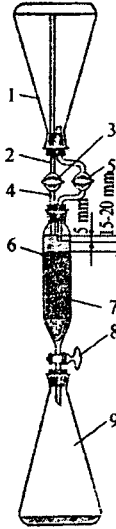
2-Tretbutil- və 2,6-ditretbutilfenolların alınmasında katali-
zator kimi alüminiumfenolyatdan istifadə olunur.

5.1.3. Alkilleşmə üçün KU-2 kationitinin hazırlanması.

Məlum olduğu kimi KU-2 kationiti stirelun divinilbenzolla sopolimeri əsasında istehsal olunur və natrium formasında buraxılır. Natrium formasında buraxılan kationitdən alkilleşmədə katalizator kimi istifadə etmək üçün onu turş formaya keçirmək lazım gəlir.

Kationit turş (hidrogen) formasına otaq temperaturunda 10%-li sulfat və ya xlorid turşusu ilə yuyulmaqla keçirilir. Bu əməliyyat 52-ci şəkildə verilmiş qurğuda yerinə yetirilir. Qurğu təzyiq yaranan Erlenmeyer kolbası (1), sifon borusu (2), axın borusu (4), həcmi 200 ml olan ayırıcı qıf və qəbuledici Erlenmeyer kolbasından (9) ibarətdir.

Aşağı hissəsinə (dibinə) şüşə pambıqdan tampon qoyulduqdan sonra ayırıcı qıfa 50 q kationit tökülür və ştativə bağlanır. Ayırıcı qıfın kranı bağlanaraq, kationitin üzərinə səviyyəsi onun səthindən 15-20 mm yuxarı olana qədər 10%-li turşu məhlulu tökülür. Sonra həcmi 700 ml olan kolbaya (1) 500 ml turşu tökülürək, kranlı borular (kranlar bağlanmış) təzyiq yaranan kolbaya tıxacla kip bağlanır. Daha sonra şəkildə göstərilədiyi kimi ayırıcı qıfa keçirilir.



Şəkil 52. Kationitin H-formaya keçirilməsi qurğusunun sxemi. 1-təzyiq yaranan qurğu; 2-sifon borusu; 3,5,8-kranlar; 4-axım borusu; 6-ayırıcı qıf; 7-kationit; 9-qəbuledici kolba.

DİQQƏT! Kranlı şüşə borular keçirilmiş tıxac təzyiq yaranan kolbaya elə etibarlı bağlanmalıdır ki, onu şaquli vəziyyətə çevirdikdə tıxac turşunu buraxmasın və eləcə də düşməsin. Ayırıcı qıfın

(6) və qəbuledici kolbanın (9) tıxaclarından havanın sərbəst keçməsinə yol olmalıdır.

Kolba ştativə bağlanır, (3) və (5) kranları tam açılır. Sonra isə (8) kranını açmaqla turşunun katalizatorun üzərindən 60 ml/saat sürətilə keçməsi təmin edilir. Kationitin turşu ilə işlənməsi qəbuledicidə toplanan turşunun qatılığı sabit qalana qədər davam etdirilir. Turşunun qatılığının dəyişməsinə titrləmə metodu ilə nəzarət edilir. İlk yoxlama 6 saatdan, sonrakı yoxlamalar isə hər saatdan bir aparılır.

Kationitin turşu ilə işlənməsi sona çatdıqdan sonra (3) və (5) kranları bağlanılır, təzyiqlə yaradıcı kolba çıxarılır, ayırıcı qıfda turşu boşaldılır və kationit qıfda distillə suyu ilə neytral reaksiyaya qədər yuyulur. İndikator kimi metiloranjdan istifadə olunur.

Kationitin yuyulması sona çatdıqdan sonra süzgec kağızı üzərinə tökülür, sonra bir neçə qat süzgec kağızı arasında qurudulur. Daha sonra isə quruducu şkafda 105-110°C temperaturda daimi çəkiyə qədər qurudulur. Qurudulmuş kationit ağzi kip bağlanmış şüşə qabda saxlanılır.

Hazırlanmış kationitin katalitik aktivliyi onun statik həcm tutumu (SHT) ilə qiymətləndirilir. SHT aşağıda göstərilən metoddla təyin edilir:

Həcmi 200 ml olan kolbaya 1 q (0,01 q dəqiqliklə çəkilmiş) qurudulmuş kationit tökülərək üzərinə 100 ml 0,1n NaOH məhlulu tökülür. Kolbanın ağzi kip bağlanaraq, 10 saatdan az olmamaqla saxlanılır. Həmin müddətdə kolba bir neçə dəfə sakit silkələnir, sonra həmin məhluldan pipetlə 25 ml götürülərək metiloranj iştirakı ilə 0,1 n xlorid turşusu ilə titrlənir.

SHT (mekv/q) aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$SHT = \frac{n(VN_k - V_1 N_1 k_1)}{g}$$

burada, n – analiz olunan məhlulun ümumi həcmnin analize götürülən məhlulun həcminə nisbəti; V – analize götürülmüş məhlulun həcmi, ml; V_1 – titrlənməyə sərf olunan 0,1n HCl

məhlulunun həcmi, ml; N və N₁ – uyğun olaraq NaOH və HCl məhlullarının normallıqları; k və k₁ – uyğun olaraq NaOH və HCl məhlullarının normallıqlarına düzəliş əmsalları; g – analizə götürülmüş kationitin kütləsi, q.

Əgər kationit yaxşı hazırlanmışdırsa, onun statik həcm tutumu (NaOH-a görə) 4,8-5,1 mekv/q olmalıdır.

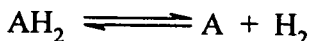
ÇALIŞMALAR

1. Alkilleşmə prosesi nə deməkdir?
2. Alkilleşmə reaksiyaları hansı katalizatorların iştirakı ilə aparılır?
3. Alkilleşmə reaksiyasının mexanizmini izah edin.
4. Alkilleşmə prosesi hansı şəraitdə aparılır və reaksiyanın material balansı necə hesablanır?
5. Alkilleşmə proseslərinin əhəmiyyətini göstərin.
6. Fenolun KU-2 və yaxud seolit katalizatorları ilə alkilleşdirilməsinin üstün cəhətlərini göstərin.
7. Fenolun hidrosil ədədinin təcürbi və nəzəri tapılmasını göstərin.
8. Fenolun izobutilenlə (və ya izobutil spirti ilə) alkilleşməsi zamanı nə üçün alkil qrupu para vəziyyətə daxil olur?
9. Kationitin Statik Həcm Tutumu (SHT) nəyə deyilir? KU-2 katalizatorunun SHT-si necə təyin olunur?

5.2. Dehidrogenləşmə reaksiyaları

Üzvi birləşmələrdən hidrogenin ayrılması ilə gedən reaksiyalara dehidrogenləşmə reaksiyaları deyilir.

Dehidrogenləşmə hidrogenləşmə reaksiyaları ilə sıx surətdə əlaqədar olub bir-birinə əks istiqamətdə gedir və əksər hallarda termodinamik tarazlıqda olurlar:



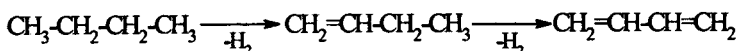
Hidrogenləşmə reaksiyaları həcm azalması və istiliyin ayrılması, dehidrogenləşmə reaksiyaları isə əksinə həcm artması və istiliyin udulması ilə gedir. Ona görə də tarazlığın

hidrogenləşmə və ya dehidrogenləşmə istiqamətinə yönəlməsi əsasən prosesin şəraitindən asılıdır. Belə ki, hidrogenləşmə aşağı temperatur və yüksək təzyiqdə, dehidrogenləşmə isə nisbətən yüksək temperatur aşağı təzyiqdə aparılmalıdır.

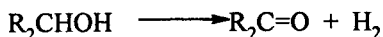
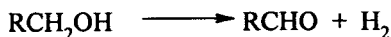
5.2.1. Dehidrogenləşmə reaksiyalarının təsnifatı. Ən tipik dehidrogenləşmə reaksiyalarını atomlar arasındakı rabitələrin növlərinə görə təsnif etmək olar:

a) C-C; b) C-O c) C-N

a) Parafinlərdən C-C rabitəsi üzrə bir molekullu hidrogenin qopması ilə olefin, ikinci molekullu hidrogenin ayrılması ilə iki ikiqat rabitə saxlayan birləşmə, yəni dienlər əmələ gəlir:

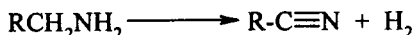


b) C-O əlaqəsi üzrə dehidrogenləşmə birli və ikili spirtlər üçün xarakterikdir və bu reaksiya zamanı uyğun aldehid və keton əmələ gəlir:

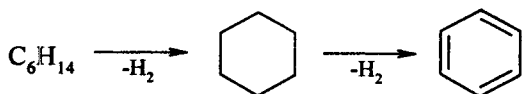


Spirtlərin oksigen və digər oksidlərlə oksidləşməsindən həmin nəticələr alınır.

c) C-N əlaqəsi üzrə dehidrogenləşmə nəticəsində birli aminlərdən hidrogen ayrılır və nəticədə nitrillər əmələ gəlir:

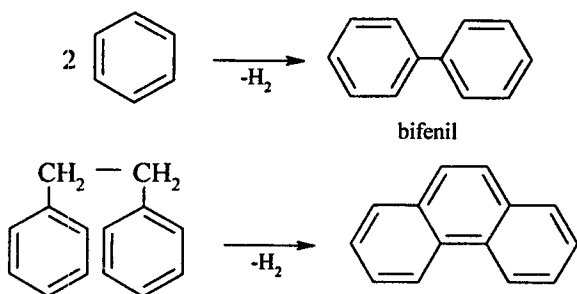


Bəzi tədqiqatlara görə dehidrogenləşmə nəticəsində əvvəlcə olefin karbohidrogenləri, sonrakı qapanma və dehidrogenləşmə nəticəsində isə naften karbohidrogenləri, daha sonra arenlər alınır:



Bu üsul neftin dar fraksiyalarının əhəmiyyətli aromatləşməsi yoludur.

Dehidrogenləşmənin başqa bir növü də dehidrokondensləşmədir və bu zaman di- və polihəlqəvi aromatik birləşmələr əmələ gəlir:



Neft məhsulları və qaz karbohidrogenlərinin pirolizi zamanı koksun əmələ gəlməsi dehidrokondensləşmə prosesinin getməsi ilə izah olunur.

Hidrogenin yenidən paylanması reaksiyası da dehidrokondensləşmənin növlərindən biridir. Hidrogenin paylanması reaksiyası iki müxtəlif və ya eyni molekullar arasında gedir. Onların birindən hidrogen ayrılır, digəri isə həmin hidrogeni özünə birləşdirir. Bu zaman əksər hallarda molekulyar hidrogen tələb olunmur. Bu reaksiya neft məhsullarının emalı zamanı (katalitik krekinq, riforminq) mühüm əhəmiyyət kəsb edir:



Hidrogenin yeniden paylanması molekül daxilində də gedə bilər.

Dehidrogenləşmə reaksiyalarında müxtəlif katalizatorlardan istifadə edilir. Dehidrogenləşdirici katalizatorları aşağıdakı qruplara bölmək olar:

1. Elementlərin dövrü sisteminin VIII qrup metalları (Fe, Co, Ni, Pt, Pd) və I qrup metalları (Cu, Ag). Belə güman edilir ki, göstərilən elementlərin katalitik təsiri onlarda elektronlarla dolmamış boş (vakant) xanaların olması ilə əlaqədardır.

2. Bəzi metalların oksidləri (MgO, Cr₂O₃, ZnO, V₂O₅, WO₃ və başqaları).

3. Kobalt, nikel, molibden və volframın sulfidləri.

4. Mürəkkəb katalizatorlar-iki və daha çox metallardan (Ni+Cu), müxtəlif metalların oksidləri (xüsusilə ZnO, Cr₂O₃ və CuO·Cr₂O₃) və ya sulfidlərindən (NiS, WS₃, CoS, MoS və başqaları) ibarətdir.

Bu maddələrə heterogen kontaktlar deyilir və dehidrogenləşmə reaksiyaları heterogen katalitik proseslərə aiddir. İşlədilən katalizatorların aktiv mərkəzləri kontakt zəhərlərinin təsiri ilə (kükürd, arsen, qurğuşun saxlayan və digər birləşmələr) sıradan çıxır. Ona görə də götürülən xammal kontakt zəhərlərdən təmizlənməlidir.

Kontakt zəhərləri katalizatorun aktivliyinə təkəcə ilkin maddələrin tərkibində olduqda deyil, eyni zamanda onların tərkibinə kənardan düşdükdə də mənfi təsir göstərə bilər. Məsələn, katalizator hazırlanan və ya saxlanılan müəssisələrdə hidrogen sulfidin izləri, karbon sulfid, karbon qazı, halogenlər yaxud digər kontakt zəhərləri olarsa, katalizator zəhərlənə bilər. Bu baxımdan katalizator hazırlanan zaman təkəcə onların dəqiq hazırlanma metodları deyil, ilkin preparatların təmizliyi və hazırlandığı şəraitə də fikir vermək lazımdır. Katalitik zəhərlərə qarşı metallik katalizatorlar ən çox həssasdırlar. Bununla əlaqədar olaraq kontakt zəhərlərə xüsusilə kükürd və onun birləşmələrinə davamlı katalizatorlardan istifadə olunmalıdır.

Həmin birləşmələr əksər hallarda neft emalı və koks kimya sənayesində alınan xammalın tərkibində olur, ona görə

də xammal xüsusi üsullarla təmizlənməlidir. Bu məqsədlə işlədilən katalizatorlar aşağıdakı formalarda buraxılır:

1) kiçik dispers halında (Pt, Ni və ya digər metallar kolloid halında). Onlar metalların duzlarının termiki parçalanması və ya reduksiyası üsulu ilə alınır;

2) müəyyən ölçüyə qədər xırdalanmaqla və ya həb halına salınmaqla (metal oksidləri, xromit kontaktları, duzlardan çökdürmə üsulu ilə alınır, yuyulur, qurudulur və közərdilir).

3) yüksək məsələli materiallar (aktivləşdirilmiş alüminium oksidi, pemza, kizelqur və başqaları) üzərinə hopdurulmaqla. Bu hal Ni, Pt və başqa metallik katalizatorlar üçün xarakterikdir.

Hər bir reaksiya üçün katalizatorun seçilməsi mühüm və mürəkkəb məsələdir və bu seçim əsasən eksperiment yolu ilə aparılır.

Dehidrogenləşmə reaksiyaları yüksək temperaturda aparıldığından arzu olunmayan reaksiyaların qarşısını almaq məqsədilə az aktiv katalizatorlardan-mis, gümüş, sink, xrom, dəmir oksidləri və başqa birləşmələrdən istifadə olunur.

5.2.2. Katalitik dehidrogenləşmənin mexanizmi. Multiplet nəzəriyyəsinə görə altıüzlü tsikllərin selektiv dehidrogenləşmə prosesi «sekestet» mexanizmi üzrə kub qəfəsində kristallaşan metal katalizatorların iştirakında müşahidə olunur. Katalizator kimi elə metallardan istifadə olunur ki, onların tilləri düzgün üçbucaqlar saxlasın. Təcrübə yolla müəyyən olunmuşdur ki, aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi və polimetilen karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsi üçün katalizator kimi atomlararası məsafə $2,8 \text{ \AA}$ (Pd) – $2,47 \text{ \AA}$ (Ni) intervalında olan kub qəfəsinə malik metallar yararlıdır.

Karbohidrogen molekulları həmin metalların (Pt, Pd, Ni və başqaları) tilləri üzərinə adsorbsiya olunaraq aralıq kompleks əmələ gətirir və bu zaman hidrogen atomları ardıcıl olaraq katalizatorun qonşu atomlarına tərəf dartılmaqla həlqə (tsikloparafin) bütün altı hidrogen atomlarını itirməyincə katalizatorun səthini tərk etmir. Nəticədə itirilən hidrogen atomları və reaksiya məhsulu olan aromatik karbohidrogen molekulu sistemdə

həcmə desorbsiya olunur.

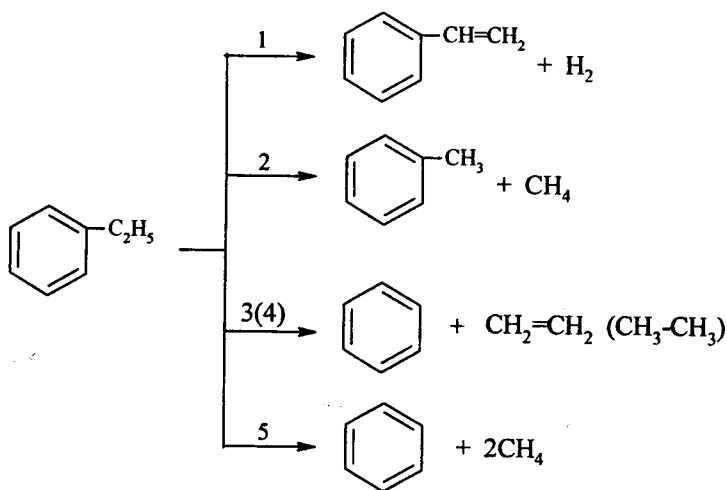
Katalizatda qismən dehidrogenləşmə məhsulları – tsikloheksen və tsikloheksadienin olmaması göstərilən fikrin süeyilməsinə və düzgünlüyünə əsas vermişdir.

Stirol və onun homoloqlarının alınmasının mühüm praktiki əhəmiyyəti, katalitik alınma prosesləri olan etilbenzolun, kumolun və s. dehidrogenləşməsi hesab edilir ki, onlar da dehidrogenləşdirici katalizatorların iştirakında həyata keçirilir.

Multiplət nəzəriyyəsinə görə etilbenzolun yan zəncirinin katalizatorun aktiv mərkəzlərinin dubletində adsorbsiyası baş verir və bu halda benzol həlqəsi katalizatora toxunmur.

Alkil qrupunda C–C rabitələrinin aktivləşməsi nəticəsində dehidrogenləşmə reaksiyaları ilə yanaşı C–C rabitəsinin qırılması və hidrogenin (reaksiya məhsulu) birləşməsi hesabına C₁, C₂ qaz karbohidrogenlərinin, toluol, benzol və digər dealkilləşmə məhsullarının əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

Sxemdə 600–620°C və normal təzyiqdə, katalizator iştirakında etilbenzolun katalitik çevrilməsi nəticəsində gedən reaksiyalar verilmişdir:



Bu reaksiyada selektiv təsirə malik elə katalizator seçilməlidir ki, proses yüksək çıxımla yan zəncirdə dehidrogenləşmə reaksiyası ilə müşayiət olunsun və 2,3,4,5 reaksiyalarının qarşısı alınsın.

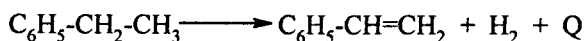
5.2.3. Etilbenzolun dehidrogenləşməsi. Etilbenzolun dehidrogenləşməsindən alınan stirol (feniletilen və ya vinilbenzol) rəngsiz maye olub, aşağıdakı fiziki sabitlərə malikdir:

$$\rho_4^{20} = 0,905; \quad t_{\text{qay.}} = 145,2^\circ\text{C}.$$

Stirol vinil qrupu hesabına asan polimerləşir, işıqda çox qaldıqda bərk şəffaf kütlə-polistirola çevrilir.

Stirol son zamanlar plastik kütlələrin alınmasında geniş tətbiq olunur, çox möhkəm olması və davamlılığı ilə fərqlənir. Ondan müxtəlif sintetik kauçukların alınmasında somonomer kimi istifadə edilir. Stirolun sooliqomerlərinin üzvi həlledicilərdə məhlulundan örtüklərin hazırlanmasında istifadə olunur.

Neftin pirolizi və daş kömürün koklaşmasından alınan bəzi fraksiyalarda stirol vardır. Stirolun çox saylı alınma üsulları məlumdur. Onlardan ən geniş yayılanı rus alimi Y.S.Zalkind tərəfindən təklif olunan etilbenzolun dehidrogenləşməsi üsuludur:

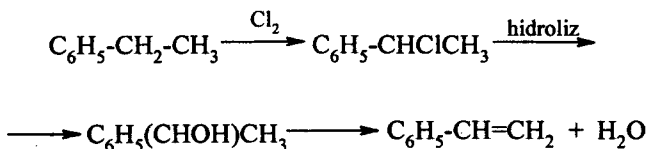


Qeyd etmək lazımdır ki, burada əsas reaksiya ilə yanaşı, bir sıra əlavə reaksiyalar da gedir və nəticədə əlavə məhsul kimi başqa karbohidrogenlər də (C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, CH_4 , C_2H_4) alınır. Üsul texnoloji və iqtisadi cəhətdən əlverişlidir. Prosesi $570\text{-}635^\circ\text{C}$ -də apardıqda stirolun başqa yüksək temperaturda qaynayan məhsullar da (0,5-2,0%) alınır.

Etilbenzolun dehidrogenləşməsi üsulunun çatışmayan cəhəti alınan stirolun reaksiyaya daxil olmayan etilbenzoldan ayrılmasıdır.

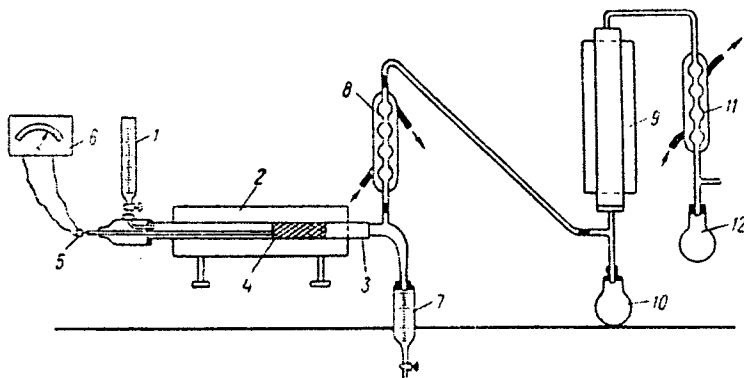
Stirolun alınma üsullarından biri də etilbenzolu xlorlaşdır-

maqla alınan α -xloretılbenzolun hidrolizi nəticəsində əmələ gələn metılfenılkarbinolun dehidratlaşmasıdır.



Göstərilən üsul sənaye miqyasında öz tətbiqini tapmamışdır.

Stirolun alınması qurğusunun sxemi. Etilbenzolun dehidrogenləşməsi qurğusunun sxemi şəkil 53-də verilmişdir.



Şəkil 53. Etilbenzolun dehidrogenləşmə qurğusunun sxemi

Farfor borudan ibarət olan reaktor (3) elektrik sobasının (2) içərisinə qoyulmuşdur. Reaktora katalizator (4) yerləşdirilir. Katalizator hər hansı bir element oksidi (məs. ZnO, Al₂O₃ və başqaları) üzərinə digər bir elementin nitrat duzu məhlulunun hopdurulması ilə hazırlanır. Bu zaman alınan xəmirəbənzər kütlə qurudulur, azot oksidləri ayrılıb qurtarana qədər közərdilir. Alınan kütlə doğranılır, ələkdən keçirilir. Katalizatoru çöp və ya makaron formasında da hazırlamaq olur, ona görə də xəmirəbənzər kütlə tor və yaət məşınının keçirilir. Həmin

çubuqlar da qurudulur və mufel sobasında közərdilir.

Katalizator hazırlamaq üçün xrom-oksidi (III) əvəzinə ammonium-bixromatdan da istifadə etmək olar. Bu halda katalizatorun aktivliyi azalmır, digər tərəfdən azot oksidləri əvəzinə ammoniyak ayrılır, onu isə tutmaq asandır.

100 q maqnezium-xromit katalizatorunun hazırlanması üçün 80 q maqnezium-oksidi, 10q xrom-oksidi (III) və 10q maqnezium-nitrat tələb olunur. Həmin maddələr 60 ml suda həll edilir və məhlulda maqnezium-oksidi və xrom-oksiddən (III) əmələ gələn xəmirvari kütlə qarışdırılır və sonra tordan keçirilir, alınan çubuqlar 80-100°C temperaturda qurudulur, 4-5 saat ərzində 350-400°C temperaturda közərdilir.

İşin gedişi. Etilbenzol büretdən (1) reaktora verilir. Dehidrogenləşmə məhsulları soyuducudan keçir (8), yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalar və stirol kondensləşərək qəbuledicidə (7) toplanır. Birinci soyuducuda kondensləşməyən dehidrogenləşmə məhsulları, soyuducu (11) və qəbuledicilərlə (10, 12) birləşdirilmiş aktivləşmiş kömürlə doldurulmuş adsorberdə toplanır. Adsorber (9) mis borudan ibarət olub içərisi kömürlə doldurulmuş və elektrik qızdırıcısı olan sobaya yerləşdirilmişdir. Reaksiya məhsulunun sovrulmasını asanlaşdırmaq üçün adsorber su nasosu ilə birləşdirilir. Xrom-oksidi (III) və maqnezium-oksidi iştirakında dehidrogenləşmə prosesləri 650°C temperaturda aparılır. Reaktor da temperatur termocüt (5) və qalvanometr (6) ilə ölçülür.

Təcrübələr etilbenzolun həcmi sürəti 100q katalizator üzərində bir dəqiqədə 0,9-1,0q olmaqla aparılır. Tərkibində alüminium-oksidi saxlayan katalizatorlarla dehidrogenləşmə 625°C temperaturdan yüksəkdə aparılmır, məqsəd etilbenzolun dərin parçalanmasının (qaz karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsinin və katalizator səthində çox miqdarda koksün çökməsinin) qarşısını almaqdır.

Dehidrogenləşmə zamanı temperaturun sonrakı artımı yüksək temperaturda qaynayan sıxlaşma məhsullarının əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Təcrübə qurtarandan sonra dehidrogenləşmə məhsullarının kondensatında stirolun miqdarı ikiqat rəbi-

tənin bromlaşmasına görə təyin edilir.



Bu məqsədlə 0,1 n brom məhlulundan istifadə olunur. 0,2-0,25q stirol tıxacı olan 250-300 ml həcmli kolbaya tökülür, büretdən üzərinə 30-35 ml titrli brom məhlulu axıdılır, kolbadakı məhlul 5-10 dəqiqə sakit buraxılır. Sonra kolbadakı məhlul üzərinə 10-15 ml 10%-li kalium-yodid məhlulu və o qədər də su əlavə edilməklə kolbadakı məhlul qarışdırılır, 10-15 dəqiqədən sonra ayrılan yod 0,1 n. hiposulfit məhlulu ilə titrlənir, titrlənmənin sonunda indikator kimi kraxmal məhlulu əlavə olunur.

Stirolun faizlə miqdarı aşağıdakı düstura görə təyin edilir:

$$X = \frac{(m - n) \cdot 0,0052 \cdot 100}{C},$$

burada m – titrlənmiş brom məhlulunun həcmi (0,1 n natrium-hiposulfit məhluluna uyğun gələn), ml ; n – 0,1 n hiposulfit məhlulunun reaktivin artığının titrlənməsinə sərf olunan miqdarı, ml ; C – stirol nümunəsinin kütləsi, q ; 0,0052 – 1 ml 0,1 n natrium-hiposulfitə uyğun gələn stirolun miqdarı.

Stirol və etilbenzol qarışığının ayrılması. Qarışığı müxtəlif üsullarla ayırmaq olar. Tərkibində 60% stirol olan dehidrogenləşmə məhsulu qarışığını 0,5% benzoilperoksidlə 10 saat müddətində yaxşı qarışdırmaqla qızdırdıqda onu 98% polimərə çevirmək olur.

Əmələ gələn polistirol etilbenzoldan ayrıldıqdan sonra 350-400°C temperatura qədər qızdırıldıqda depolimerləşir. Lakin depolimerləşmə tam getmir. Termiki parçalanma zamanı əlavə məhsulların əmələ gəlməsi polistirolun itkisi deməkdir. Reaksiya qarışığını -50°C temperaturdan -60°C temperatura qədər soyutmaqla da oradan stirolu ayırmaq mümkündür. Bu temperaturu yaratmaq üçün xüsusi soyuducu qurğulardan isti-

fadə etmək lazımdır. Etilbenzolun qaynama temperaturu (136,5°C) ilə stirolun qaynama temperaturu (145,2°C) arasındakı fərq onları rektifikasiya kalonlarında ayırmağa imkan yaradır. Uzun müddət yüksək temperaturda rektifikasiya zamanı stirol polimerləşə bilər, bunun qarşısını almaq üçün qovulma vakuum altında aparılır. Bu şəraitdə 30 saat müddətində polimerləşmə getmir.

Laboratoriya şəraitində qovulma vakuumda, hündürlüyü 1,5 m olan deflektor və alüminium məftildən hazırlanmış spiralvari nasadka ilə təchiz olunmuş rektifikasiya kalonunda aparılır. Polimerləşmənin qarşısı distillə olunan qarışıq üzərinə 0,1% hidroxinon əlavə etməklə alınır.

ÇALIŞMALAR

1. Dehidrogenləşmə reaksiyaları nəyə deyilir?
2. Dehidrogenləşmə reaksiyaları necə təsnif edilir?
3. Dehidrogenləşmə reaksiyalarında hansı katalizatorlardan istifadə olunur?
4. Katalizatorun regenerasiyası necə aparılır?
5. Etilbenzolun katalitik çevrilməsi zamanı stiroidən başqa hansı əlavə məhsullar alınır?

5.3. Səthi-aktiv maddələr və onlar əsasında sintetik yuyucu vasitələrin alınması

Fazalar sərhəddində səthi gərginliyi azaldan maddələrə səthi aktiv maddələr (SAM) deyilir.

Hazırda SAM-dən yuyucu vasitələr, köpük və emulsiyaların stabilizatorları, hidrofoblaşdırıcılar, flotoreagentlər, anti-statiklər, korroziya inhibitorları və s. kimi istifadə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, SAM-in ancaq müəyyən bir qrupu yuyucu xassəyə malik olur. Onların yuyuculuq xassələrini artırmaq məqsədilə köməkçi komponentlər və dolduruculardan (soda, fosfatlar, natrium-sulfat) istifadə edilir. SAM-in doldurucular və köməkçi komponentlərlə qarışığına sintetik yuyucu vasitələr (SYV) deyilir.

Hazırda 300 SAM və onlar əsasında müxtəlif kompozisiyalardan hazırlanan 6000 adda SYV məlum olmasına baxmayaraq, ancaq 30-40 yuyucu vasitə geniş miqyasda istehsal olunur.

SAM-ı iki böyük qrupa: suda həll olduqda ionlara ayrılan (ionogen) və ionlara ayrılmayan (qeyri-ionogen) maddələrə ayırmaq olar.

İon anion və kation ola bilər. Anion və kationun səthi aktivliyinə görə ionogen maddələr anion, kation və amfolit maddələrə bölünür.

Anion və kation aktiv maddələr üçün ümumi xarakterik cəhət onların fazalar sərhəddində paylanaraq sistemin səthinin xassəsinin dəyişməsinə səbəb olmasıdır.

Kation aktiv SAM-lar təcrübi olaraq yuyuculuq qabiliyyətinə malik deyillər. Çünki onlar materialın səthinə güclü adsorbsiya olunaraq çirki tutub saxlayırlar. Bu birləşmələr qüvvətli bakterisid xassəyə malikdirlər və onların bu xassələri fenolun bakterisid xassəsindən yüz dəfələrlə çoxdur. Bu xassə isə onların tibbdə, yeyinti sənayesində sterilizə və dezinfeksiya işlərində geniş istifadəsinə imkan yaradır. Hətta onlardan müxtəlif kompozisiyalarda yuyucu vasitələrin hazırlanmasında da istifadə olunur.

Amfolit SAM-ın tərkibində bir və ya bir neçə funksional qruplar olur. Sulu məhlullarda onlar mühitdən asılı olaraq anion aktiv (qələvi mühitdə) və ya kation aktiv (turş məhlulda) maddə xassəsini göstərirlər.

Hazırda sənaye miqyasında istehsal olunan və SYV-in əsas hissəsi kimi istifadə edilən SAM-lar içərisində ən geniş yayılanı anion aktiv maddələrdir.

Anion aktiv SAM-lara alkilbenzosulfonatlar— $RC_6H_4SO_3Na$ ($R=C_{10}-C_{14}$); alkilsulfonatlar RR_1CHSO_3Na ($R+R_1=C_{11}+C_{17}$); alkilsulfatlar — RCH_2OSO_3Na ($R=C_{14}-C_{17}$); α -olefinsulfonatlar— $R-CH_2-CH=CH-CH_2SO_3Na$ ($R=C_{14}-C_{17}$) və başqaları daxildir.

Anion yuyucu maddələr içərisində ən çox istifadə olunan natriumalkilarilsulfonatlardır. Onlardan isə əsas yeri alkilbenzosulfonatlar tutur. Bu maddələr bir neçə əlavələrlə sulfanollar adlanır.

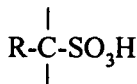
Sulfanolın alınması bir neçə mərhələdən ibarətdir:

- I. Alkilbenzolun alınması
- II. Alkilbenzolun sulfolaşması
- III. Alkilbenzolsulfoturşunun neytrallaşdırılması
- IV. Pastanın emalı

Sulfanolun alınması mərhələlərini nəzərdən keçirək.

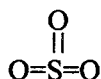
I. Alkilbenzolun alınması (bax səh. 284).

Alkilbenzolların sulfolaşması. Sulfoqrupun (-SO₃H) üzvi maddələrin və ya karbohidrogenlərin molekuluna daxil edilməsi prosesi sulfolaşma adlanır. Bu zaman C-S əlaqəsi yaranır və sulfoturşular alınır. Sulfoturşuların ümumi formulu aşağıdakı kimidir:

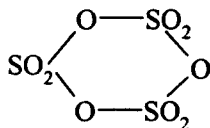


Sulfoqrupun daxil edilməsi üçün müxtəlif sulfolaşdırıcı reagentlərdən istifadə olunur:

1. Sulfat turşusunun anhidridi (SO₃)



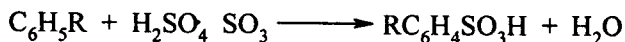
SO₃ ən qüvvətli sulfatlaşdırıcı reagentdir. Adı şəraitdə o, tsiklik trimer şəklindədir.



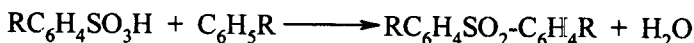
2. Oleum güclü sulfolaşdırıcı reagentdir. Onun sulfolaşdırma qabiliyyəti tərkibindəki SO₃-ün miqdarından asılıdır.

3. Sulfolaşdırıcı reagentlərdən biri də qatı (98-100%) sulfat turşusudur. Lakin sulfat turşusu ilə sulfolaşma zamanı ayrı-

lan su onun qatılığını azaldır, belə ki, qatılıq 65%-dək endikdə sulfolaşma reaksiyası tormozlanır. Ona görə də sulfat turşusu ilə sulfolaşma aparıldıqda bir qayda olaraq turşunun miqdarını artıq götürürlər. Otaq temperaturunda oleum və SO₃ aktiv sulfolaşdırıcılardır. Qeyd etmək lazımdır ki, sulfolaşma reaksiyası həm oleumla, həm də onun tərkibindəki müəyyən miqdar monohidratın hesabına da gedə bilər:



Monohidrat ilə reaksiya dönən olur. Reaksiya zamanı əlavə məhsul kimi sulfonlar əmələ gəlir:



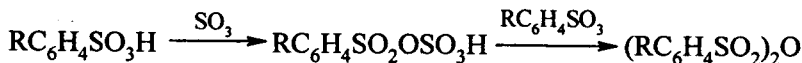
Digər sulfolaşdırıcı reagentlərlə müqayisədə SO₃-ün bir sıra üstünlükləri vardır:

1. Digər sulfolaşdırıcı reagentlərdən ucuz başa gəlməsi
2. Proses zamanı sulfat turşusunun alınmaması
3. Alkilbenzosulfonatların tərkibində Na₂SO₄-ün olmaması
4. Neytrallaşmaya sərf olunan qələviyə (NaOH) 12-13% qənaət edilməsi

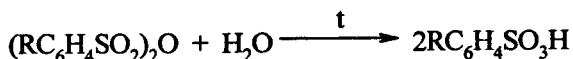
Çatışmayan cəhətləri:

a) külli miqdarda istiliyin ayrılması;

b) SO₃-ün nəql edilməsi və saxlanması onun polimerləşməsi ilə əlaqədar olaraq mürəkkəbləşir. Bunun qarşısını almaq üçün inhibitor əlavə etmək lazım gəlir. Proses zamanı alkilbenzosulfoturşuların anhidridləri də əlavə məhsul kimi alınır.



Bütün bu çatışmayan cəhətlərə baxmayaraq sulfanolun istehsalında SO₃-ün sulfolaşdırıcı reagent kimi tətbiqi genişləndirilir. Qeyd etmək lazımdır ki, temperatur və suyun təsirindən alkilbenzosulfoturşunun anhidridi sulfoturşulara çevrilə bilər:



Reaktiv və avadanlıqlar: alkilbenzol, oleum (102-105%) (H₂SO₄); Əks soyuducu, termometr, damcı qıfı və qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolba, qliserin bağlayıcısı və su hamamı.

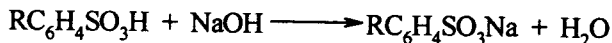
İşin gedişi. Qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş reaksiya kolbasına 30q alkilbenzol tökülür və kolba buz hamamına yerləşdirilir, qarışdırıcı işə salınır. Kolba 7-10^oC temperatara qədər soyudulur və üzərinə damcı qıfı ilə 1,25-1,4 çəki hissə (~40q) oleum (20% sərbəst SO₃ saxlayan) verilir. Oleumun verilmə sürəti elə olmalıdır ki, reaksiya zonasında temperatur 20^oC-dən yuxarı qalxmasın. Oleum verilib qurtardıqdan sonra reaksiya məhsulu əlavə olaraq bir saat müddətində qarışdırılır. Sulfolaşmanın sona yetməsinə yoxlamaq üçün sulfolaşmış məhsuldan az miqdar götürülüb sınaq şüşəsində suda həll edilir. Əgər məhlul bulanarsa, onda qarışdırmanı 0,5 saat da davam etdirmək lazımdır.

Təcrübənin nəticələri aşağıdakı kimi qeyd olunur:

Təcrübənin aparılma müddəti	Reaktorun temperaturu, ^o C	Oleumun miqdarı, ml	Sulfolaşmanın tam gətməsi
0			
0,5			
1,0			
1,5			
Sulfolaşmanın sonu			

Sulfolaşma qurtardıqdan sonra kolbadakı sulfokütlə qarışdırılır, soyudulur və su ilə durulaşdırılır. Alınan kütlə qələvi ilə neytrallaşdırılır.

5.3.1. Alkilbenzosulfoturşunun neytrallaşdırılması. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Sulfokütlə reaksiya kolbasında soyudulmaqla və qarışdırılmaqla su ilə durulaşdırılır. Sulfokütlənin durulaşması üçün 3-4 ml su və ya kiçik buz parçası kifayət edir. Proses zamanı temperatur 60°C-dən yuxarı qalxmamalıdır. Sonra qarışdırılma dayandırılır və qarışıq ayırıcı qıfa köçürülür, sakit saxlanılır, turşu layı ayrılır. Sulfokütlə yenidən reaksiya kolbasına keçirilir və üzərinə damcı qifından damla-damla 35%-li NaOH-in suda məhlulu verilməklə neytrallaşdırılır.

Proses sürətlə qarışdırılma və soyudulmaqla aparılır. Temperatur 50°C-dən yuxarı olmamalıdır. Neytrallaşma zamanı tədricən reaksiya qarışığının rəngi dəyişilir, sarı-samanı və ya ağ rəng alınır. Neytrallaşmanın sonunda pasta qatı özlü hala keçdiyindən qarışdırıcının hərəkəti çətinləşir. Bu zaman mexaniki qarışdırıcı saxlanılır və pasta farfor kasa və ya stəkana köçürülür, şüşə çubuqla qarışdırmaqla neytrallaşma sona çatdırılır. Reaksiyanın sonunda mühit zəif qələvi və ya neytral olmalıdır (PH~7-7,5).

Eksperimentin nəticələri aşağıdakı kimi qeyd olunur.

Neytrallaşmanın başlanması, saat	Temperatur, °C	Durulaşmağa götürülən suyun miqdarı, ml	H ₂ SO ₄ (SO ₃)-ün qatılığı, %	Neytrallaşmaya sərf olunan NaOH-ın miqdarı, ml	Mühit
0					
0,5					
1,0					
1,5			102		
Neytrallaşmanın sonu					

Alınan pastanın qurudulması 80-90°C temperaturda vakuum şkafinda 200-400 mm c. st. təzyiqdə (qalıq) aparılır (sulfanol nəzik təbəqə şəklində quruducu şkafa qoyulur və bundan sonra həvəngdə xırdalanır).

5.3.2. Sintetik yuyucu maddələrin (SYM) analizi. Sintetik yuyucu vasitələr (SYV) – sulfanol-alkilbenzosulfoturşuların natrium duzlarının, natrium-sulfatın, sulfolaşmayan üzvi birləşmələrin və nəmin (su) qarışığından ibarətdir.

Əmtəə yuyucu vasitələrin (YV) tərkibində SYV-dən başqa, alkilamidlər, fosfatlar, karboksimetilsellüloza, maye şüşə, soda, natrium-sulfat vardır.

Əmtəə sulfanol toz halında ağdan sarıya qədər rənglərdə olur. Onun tərkibinin 10%-ə qədərini su, 0,3%-ə qədərini dəmir təşkil edir. pH ~ 7-8-ə kimi olur.

Sulfanolun keyfiyyəti mühitin pH-ı, suyun, sulfolaşmayan birləşmələrin, natrium-sulfatın miqdarını təyin etməklə müəyyənləşdirilir.

Laboratoriya şəraitində sintez edilmiş sulfanol nümunələrində dəmir olur.

Alkilsulfonatlar aşağıda göstərilən üsullarla analiz olunur.

Təcrübənin aparılması üçün lazım olan cihaz və reaktivlər: Neft məhsullarında suyun təyini üçün cihaz; Tutumu 250 ml olan yastı dibli kolba; Nutc süzğəci; 500 ml-lik ayırıcı qıf; Tutumu 250 ml olan yumru dibli kolba; Quruducu şkaflar; Tigellər; Mufel soba; Kip txacı olan 100 və 1000 ml silindrlər; Benzol; Etil spirti; Petroleyn efiri; Universal indikator.

5.3.3. Suyun miqdarı təyini. SYM-də suyun miqdarını təyin etmək üçün neft məhsullarında suyun təyini zamanı tətbiq olunan cihazlardan istifadə olunur.

Bu məqsədlə cihazın quru kolbasına 0,01 dəqiqliklə çəkilmiş 10 q yuyucu maddə yerləşdirilir və üzərinə 250 ml benzol tökülür, təmiz əks soyuducu qəbulediciyə, sonuncunun borusu isə kolbaya bağlanır. Kolba qızdırılır və temperatur elə tənzimlənir ki, qəbulediciyə tələyə soyuducudan saniyədə 2-4 damcı düşsün.

Qəbuledicidə suyun səviyyəsi sabit qalana və həlledicinin

üst təbəqəsi tam şəffaflaşana qədər qızdırılma davam etdirilir.
Suyun miqdarı aşağıdakı formula əsasən hesablanır:

$$B = \frac{x \cdot 100}{S},$$

Burada x – qəbuledicidəki suyun miqdarı, ml (q); S – yuyucu maddədən götürülən nümunə, q.

5.3.4. Sulfolaşmayan birləşmələrin miqdarının təyini.
Yoxlanılan maddələrdən 2-3 q 250ml-lik yastı dibli kolbaya tökülür və kolba 0,001q dəqiqliklə analitik tərəzidə çəkilir.

Əks soyuducu ilə birləşdirilmiş həmin kolbaya 50 ml 96%-li etil spirti tökülür və 10 dəq. su hamamında daimi qarışdırmaqla qızdırılır. Sonra məhlul sakit saxlanılır və çəkisi məlum olan Nutc süzgəcindən süzülür. Bu zaman mümkün qədər çalışmaq lazımdır ki, çöküntü kolbada qalsın. Əməliyyat hər dəfə 5 dəqiqə olmaqla – iki dəfə qızdırılmaq şərtilə təkrar olunur. Sonra kolbadakı qalıq 30 ml etil spirtilə qaynayana qədər qızdırılır və həmin süzgəc üzərindən axıdılır. Qalıq iki dəfə 30 ml petroley efiri ilə yuyulur. Həll olmayan çöküntü spirtli filtratdakı spirtin qatılığı 70% olana qədər su ilə durulaşdırılır. Durulaşdırılmış filtrat 500 ml-lik qıfa köçürülür və 50-60ml petroley efiri ilə ekstraksiya edilir. Ekstraksiya (2-3 dəfə) yoxlama üçün götürülmüş süzgəc kağızı üzərində yağ ləkələri itənə qədər davam etdirilir. Petroley yuyuntuları qarışdırılır və 100 ml 50%-li spirtlə yuyulur və şəffaf təbəqələr alınana qədər saxlanılır. Alt təbəqə axıdılır, üst təbəqə isə tutumu 250 ml olan təxmini çəkilmiş yumru dibli kolbaya kağız süzgəcdən süzülərək keçirilir (əvvəlcədən kolbaya 5 q xırdalanmış susuz natrium sulfat yerləşdirilir). Sonra həmin kolbaya süzgəc kağızı üzərindən petroley efiri axıdılır. Toplanmış filtratdan petroley efiri su hamamında qovulur, kolba isə qalıqla birlikdə temperaturu 50°C olan su hamamında, 10 mm c. st. təzyiqdə 20 dəq. müddətində qurudulur və analitik tərəzidə çəkilir.

Sulfolaşmayan birləşmələrin (H) faizlə miqdarı aşağıdakı düstura əsasən təyin olunur:

$$H = \frac{a \cdot 100}{S},$$

burada a – qalığın miqdarı, q; S – maddə nümunəsinin miqdarı, q.

5.3.5. Natrium-sulfatın miqdarının təyini. Nutc süzgecindəki 96%-li spirtə həll olmayan qalıq 3 dəfə qaynadıldıqdan sonra 3 dəfə isti spirt və petroley efiri ilə yuyulur. Sonra süzgec qalıqla birlikdə termostatda 105°C temperaturda sabit çəkiyə qədər qurudulur.

Spirtə həll olmayan qalığın miqdarı (D_1) %-lə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$D_1 = \frac{b \cdot 100}{S}$$

Burada b – qalığın miqdarı, q; S – nümunənin çəkisi, q.

Termostatda sabit çəkiyə gətirilmiş qalıqdan 0,5-1,0 q götürülərək közərdilmiş tigeldən keçirilir və mufel sobasında 550-600°C temperaturda sabit çəkiyədək közərdilir.

Közərdildikdən sonra tigeldə qalığın miqdarı D_2 %-lə aşağıdakı formula görə hesablanır:

$$D_2 = \frac{g \cdot 100}{S}$$

Burada g – közərdildikdən sonra qalığın miqdarı, q; S – közərdilməyə götürülən nümunənin çəkisi, q.

Analiz olunan nümunədə natrium-sulfatın miqdarı C (%-lə) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$C = \frac{D_1 \cdot D_2}{100}.$$

5.3.6. Aktiv maddənin təyini. Aktiv maddələrin miqdarı (%-lə) götürülən maddənin miqdarı (100%) ilə sulfolaşmayan

birleşmələrin, natrium-sulfat və suyun miqdarı arasındakı fərqi əsasən tapılır.

$$A=100 - (B - H - C).$$

5.3.7. Sulfanolun pH-nın təyini. Tıxacı olan ölçülü silindrə 100 ml distillə suyu tökülür və 0,5-1 q toz halında sulfanol suda həll edilir və üzərinə 10-12 damcı universal indikator əlavə olduqdan sonra möhkəm çalxalanır. Mühit zəif qələvi (pH ~ 8) olduqda məhlul yaşıl rəng almalıdır.

5.3.8. Köpüyün əmələgəlməsinin, onun davamlılığının və islatma qabiliyyətinin təyini.

1. Tutumu 1000 sm³ və tıxacı olan kolbaya 100 ml distillə suyu və aktiv maddə əlavə edilir. Aktiv maddə ehtiva miqdarında götürülür ki, məhlulun qatılığı 0,25% olsun. Sonra silindrdəki məhlul çalxalanır və köpüyün həcmi təyin edilir (V₀), 5 dəqiqədən sonra yenə köpüyün həcmi (V₅) ölçülür. V₅/V₀ nisbəti köpüyün davamlılığını xarakterizə edir.

2. İslatma qabiliyyətinin təsirini təyin etmək üçün aktiv maddədən müxtəlif qatılıqlı məhlullar hazırlanır. Pambıq lifli sıx toxunmuş materialdan diametri 30 mm olan parça kəsikləri məhlulların üzərinə qoyulur və vaxt qeyd edilir. Həmin parça kəsiklərinin məhlulda batma müddətləri təyin edilir. İslatma qabiliyyəti aktiv maddənin qatılığı ilə (q/l-lə) xarakterizə olunur və müddəti 120 san. olmalıdır. Təyinat zamanı bütün nəticələr qeyd olunur.

Təcrübi nəticələrin işlənməsinə aid misal. Qeyd edək ki, quruluşdan sonra sulfanolun çəkisi 48 q olur.

1. Suyun miqdarını təyin edirik (əvvəlki səhifəyə bax):

maddənin çəkisi, q 10

qəbuledicidə suyun həcmi, ml 0,4

$$B = \frac{0,4 \cdot 100}{10} = 4\%$$

2. Sulfolaşmayan birləşmələrin miqdarını təyin edirik:

maddənin miqdarı, q 2,5

kolbadakı qalığın miqdarı, q 0,1

$$B = \frac{0,1 \cdot 100}{2,5} = 4\%$$

3. Natrium-sulfatın miqdarını təyin edirik:

$$D_1 = 30\%, D_2 = 10\%$$

$$C = \frac{30 \cdot 10}{100} = 3\%$$

4. Aktiv maddənin miqdarını təyin edirik:

$$A = 100 - (4+4+3) = 89\%$$

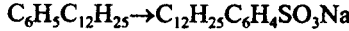
Sulfanolun tərkibi cədvəldə verilmişdir:

Cədvəl 5.2

Sulfanolun tərkibi

Tərkib hissə	Qramla	Faizlə
Aktiv maddə	42,72	89
Sulfolaşmayan maddə	1,92	4
Su	1,92	4
Natrium-sulfat	1,44	3
Cəmi	48	100

5. Götürülən alkilbenzola görə aktiv maddənin nəzəri çıxımı aşağıdakı tənliyə əsasən hesablanır:



246 q dodesilbenzoldan 348 q sulfonat alınarsa, onda 30 q dodesilbenzoldan neçə qram sulfonat alınar?

$$\frac{348 \cdot 30}{246} = 42,2 \text{ q}$$

Lakin təcrübə olaraq 42,64 q sulfonat alınmışdır. Bu halda nəzəri çıxım

$$\frac{42,64}{42,2} \cdot 100 = 96,5\%$$

təşkil edir.

5.4. Karbohidrogenlərin oksidləşməsi

Karbohidrogenlərin oksidləşməsi haqqında ətraflı məlumat A.M.Məhərrəmov və M.R.Bayramovun «Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez» dərsliyində (Bakı, Bakı Dövlət Universiteti nəşriyyatı, 2006, 603s.) verilmişdir. Ona görə də burada karbohidrogenlərin oksidləşməsi barəsində qısa məlumat verilir.

Xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq olunan çox-tonnajlı məhsulların istehsalında ilkin və yarımməhsul kimi istifadə olunan birləşmələrin alınmasında karbohidrogenlərin oksidləşməsi reaksiyaları mühüm yer tutur. Belə ki, parafin sıra kar-

bohidrogenlərin oksidləşməsindən müxtəlif molekul kütləsinə malik karbon turşuları, spirtlər və aldehidlər alınır. Parafin sıra karbohidrogenlərin oksidləşmə prosesi iqtisadi cəhətdən çox əlverişlidir. Çünki oksidləşmə prosesində istifadə olunan ilkin maddələr asan tapılır və ucuzdur. Məsələn, bu məqsədlə götürülən parafin karbohidrogenləri neft komponentləridir, oksidləşdirici kimi əsasən adi havadan və ya oksigendən istifadə olunur.

Parafin sıra karbohidrogenlərin oksidləşməsindən yuyucu maddələrin istehsalında işlədilən yağ turşuları və ali biratomlu yağ spirtləri alınır. Göstərilən sıra turşu və spirtlər başqa məqsədlər üçün də istifadə olunurlar.

Naften sıra karbohidrogenlərin oksidləşməsi də parafinlərin oksidləşməsi kimi gedir. Naften karbohidrogenlərinin oksidləşməsindən sənaye miqyasında istifadə olunan müxtəlif molekul kütləli tsiklik ketonlar və dikarbon turşuları (α , ω) alınır. Müxtəlif sayda metilen qruplarından ibarət (əsasən 5-12) naftenlərin oksidləşməsindən alınan laktonlar və dikarbon turşuları çox lazımlı poliamidlərin və poliamid liflərinin alınmasında ilkin monomerlər kimi istifadə olunur. Dikarbon turşuları plastifikatorların alınmasında da işlədilir. Naftenlərin oksidləşmə məhsulları əsasında alınan ϵ -kaprolaktamın, adipin turşusunun və heksametilendiaminin istifadə miqyası daha genişdir.

Aromatik sıra karbohidrogenlərin oksidləşməsindən də sənaye miqyasında çoxtonnajlı müxtəlif məhsulların, o cümlədən malein və ftal anhidridlərinin, mono-, di- və çoxəsaslı aromatik turşuların, fenolların istehsalında istifadə olunur.

Parafin və naften sıra karbohidrogenləri kimi aromatiklərin də oksidləşməsi qaz və maye fazalarda aparılır. Qaz fazada aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsindən müxtəlif məqsədlər üçün işlədilən malein, ftal və piromellit anhidridlərinin alınmasında istifadə olunur. Maye fazada alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsindən isə aromatik turşular, alkilbenzol hidroperoksidləri alınır.

5.4.1. Parafinlərin oksidləşməsindən yağ turşularının alınması. Sintetik yağ turşuları sabunun, yuyucu vasitələrin, emulqatorların, plastifikatorların, örtük əmələgətiricilərin, ətir-

li maddələrin, həlledicilərin, sintetik sürtgü yağlarının, xüsusi məqsədli mayələrin, rezin məmulatlarının və s. istehsalında tətbiq olunur. Tərkibində C_{18} -dən C_{36} -ya qədər karbon atomu saxlayan sülb parafinlərin oksidləşməsindən yağ turşularının alınması imkanı aşkar olunmuşdur.

Yağ turşularının istehsalında neft qıtlığı olan bəzi ölkələrdə xammal kimi Fişer-Tropsş üsulundan və boz kömürün emalı zamanı alınan parafin qacından istifadə olunur. Neftlə zəngin (xüsusi ilə parafinli) ölkələrdə isə yağ turşularının istehsalında xammal sülb parafin karbohidrogenlərindən istifadə olunur.

Sülb parafin karbohidrogenlərindən (C_{18} - C_{36}) istifadə olunması aşağıdakı səbəblərdən irəli gəlir:

a) oksidləşmə prosesində parafin zəncirində karbon atomlarının sayı 18-dən az olduqda yüksək yağ turşularının çıxımı az olur;

b) karbon atomlarının sayı parafin zəncirində 30-dan çox olduqda oksidləşmə prosesi zamanı kifayət qədər yüksək molekulyar kütləli yağ turşuları alınır, lakin göstərilən tərkibli sülb parafinlərdən istifadə edildikdə sabun hazırlanmasında işlədilən C_{10} - C_{20} tərkibli yağ turşularından ibarət fraksiyada sabunlaşmayan birləşmələrin (spirtlər, ketonlar, karbohidrogenlər) miqdarı kəskin artır.

Parafin karbohidrogenlərinin sərt şəraitdə oksidləşməsi zamanı oksidləşən parafin zəncirinin orta uzunluğu ilə alınmış yağ turşularının karbon atomlarının orta sayı arasında asılılıq müşahidə olunur. Oksidləşdirilən parafinin növündən asılı olmayaraq turşunun karbon zənciri iki dəfə qısa olur. Ona görə də C_{10} - C_{20} tərkibli yağ turşuları almaq üçün karbon atomlarının sayı orta hesabla 28-dən az olmayan sülb parafinlər işlədilir.

Çoxşaxəli karbon skeletli parafinlər yağ turşularının alınmasında xammal kimi yarırsız hesab olunur. Belə ki, onların oksidləşməsindən karbon atomlarının sayı 12-dən az olan kiçik molekulyar oksid- və dikarbon turşuları, xeyli miqdarda şaxəli quruluşlu turşular alınır. Alınmış bu turşular xoşa gəlməyən iyli olur, onların duzları lazımı səviyyədə yuma qabiliyyətinə malik olmur.

Berk parafinlərin maye fazada oksidləşməsi 105-120°C-də havanın oksigeni ilə (0,2% $KMnO_4$ iştirakında) yağ turşularının miqdarı 30-35%-ə çatana qədər davam etdirilir.

Əvvəllər parafinlərin yağ turşularına oksidləşməsi uzun müddət oksidləşmə məhsulları sistemdən çıxarılmadan aparılırdı. Bu halda efirləşmə, kondensləşmə, dekarboksilləşmə və sonradan oksidləşmə kimi müxtəlif əlavə reaksiyalar da gedir. Oksidləşmə üçün götürülmüş parafinin tərkibində tsikloparafinlərin, çoxnüvəli naften və aromatik karbohidrogenlərin, kükürlü birləşmələrin qarışığı olduqda kondensləşmə məhsullarının alınma sürəti daha yüksək olur. Prosesin temperaturundan və vaxtdan asılı olaraq ilkin parafinlərin karbon zəncirinin uzunluğundan fərqli olan yağ turşuları alınır.

Sonralar oksidləşmənin arasıkəsilmədən aparılması prosesi işlənilib hazırlandı. Bu halda reaksiya məhsulları oksidləşmə aparılan kalondan arasıkəsilmədən çıxarılır, əlavə reaksiyaların sayı azalır, yağ turşularının çıxımı isə artır.

Alınmış yağ turşularının reaksiya zonasında qalma müddətini azaltdıqda karbon zəncirinin destruksiyası kəskin azalır. Bu isə oksidləşdirilən ilkin parafinlərin karbon zəncirlərinin uzunluğu ilə yağ turşusu zəncirinin uzunluğu arasında fərqin azalmasına səbəb olur. Buradan belə nəticəyə gəlinir ki, göstərilən şəraitdə oksidləşmə prosesində ilkin xammal kimi daha kiçik zəncirli, dizel yanacaqlarının deparafinləşməsindən alınan yumşaq parafinlərdən və başqa maye parafinlərdən istifadə etmək olar.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, parafinlərin oksidləşməsi də zəncirvari-radikal mexanizm üzrə gedir. Bu bərdə dərsliklərdə ətraflı məlumat verilir. Ona görə də burada yalnız laboratoriya işinin yerinə yetirilməsi ilə əlaqədar bəzi qanunauyğunluqlar şərh edilir.

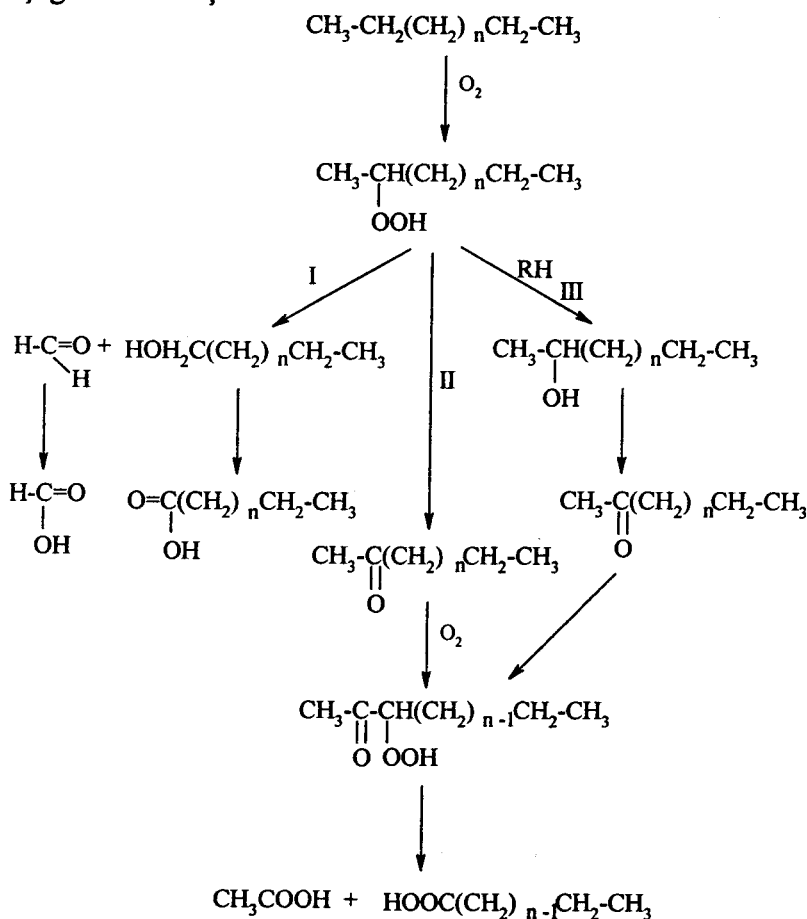
Oksidləşmə məhsullarının tərkibində qarışqa turşusunun olması prosesin oksigenin daha çox ikinci karbon atomuna həmləsi ilə getməsi fikrinə gəlməyə əsas verir.

Oksidləşmə yüksək temperaturda aparıldıqda metil qrupunun təsirinə azalması hesabına proses ola bilsin ki, oksigenin istənilən metilen qrupuna həmləsi ilə getsin. Bu bor turşusunun

iştirakı ilə parafinlərin oksidləşməsindən ikili spirtlərin qarışığının alınması ilə təsdiq olunur.

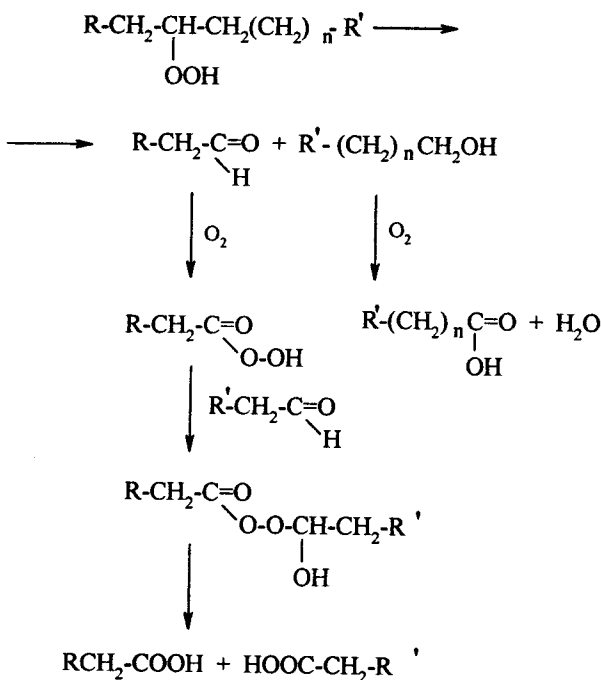
Aşağı temperaturda gedən oksidləşmə prosesində alınan alkilperoksidlər əsasən qarışıq aldehydinə və birli spirtlərə (I) parçalanır, yüksək temperaturda isə başlıca olaraq ikili spirtlər əmələ gəlir. Birli spirtlər ilkin karbohidrogenlə müqayisədə 1-2 karbon atomu az saxlayır, ikili spirtlərdə isə karbon atomlarının sayı ilkin karbohidrogenin karbon atomlarının sayına bərabər olur.

Parafinlərdən yağ turşularının alınma sxemlərindən biri aşağıda verilmişdir:



Reaksiya sxemindən göründüyü kimi, yağ turşularının bir hissəsi aralıq aldehid (I) və ketonlardan (III) alınır; bir hissəsi isə ola bilsin ki, hidroperoksidlərin (II) parçalanmasından əmələ gəlmiş ketonlardan alınsın.

Parafinlərin sərt şəraitdə oksidləşməsi zamanı oksigen metilen qruplarından birinə həmlə edir və əmələ gəlmiş hidroperoksid birli spirt və aldehidə parçalanır. Turşu peroksidinə oksidləşmiş aldehid başqa aldehid molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq davamsız efir əmələ gətirir. Efir isə nəmin iştirakı ilə iki molekul yağ turşusuna parçalanır. Proses zamanı alınan birli spirt də yağ turşusuna oksidləşir:



Laboratoriya şəraitində parafinlərin oksidləşməsi stasionar şəraitdə aparılır və oksidləşmə zamanı nəzəri mümkün olan yağ turşuları alınır. C₁₀-C₂₀ tərkibli yağ turşuları almaq üçün ilkin xammal kimi götürülmüş fraksiya müəyyən həddə qay-

namalı və 270-340 molekul kütləsinə malik olmalıdır. Eləcə də, parafinin tərkibində oksidləşməni ləngidən birləşmələr, o cümlədən azotlu, kükürlü birləşmələr və fenollar olmamalıdır. Parafinlərin yağ turşularına çevrilməsinin 30-35%-dən yüksək olmadığı müəyyən edilmişdir. Qeyd olunduğu kimi, oksidləşmə prosesi zamanı əlavə məhsullar da alınır. Təcrübə zamanı oksidatın turşuluq ədədinin təyini həqiqi oksidləşmə sürəti haqqında məlumat vermir. Turşu ədədi aşağı temperaturalarda oksidləşmə sürətinin ölçüsü ola bilər. Proses 140°C-də aparıldıqda turşu ədədi ilə sabunlaşma reaksiyası məhsulunun çıxımı arasında uyğunsuzluq yaranır. Temperaturun artması ilə oksidatın efir və hidroksid ədədi nəzərə çarpacaq dərəcədə artır, karbon turşusu və oksikarbon turşularının çıxımları nisbəti (sonuncunun çıxımının artması hesabına), eləcə də turşuların orta molekul kütlələri azalır. 140°C temperaturda oksidləşmə müddətini 8 saatdan 12 saata qədər artırıqda karbon turşularının çıxımı dəyişmir.

Laboratoriya şəraitində oksidləşməni sürətləndirmək üçün proses yüksək temperaturda aparılır.

Təcrübənin yerinə yetirilməsi

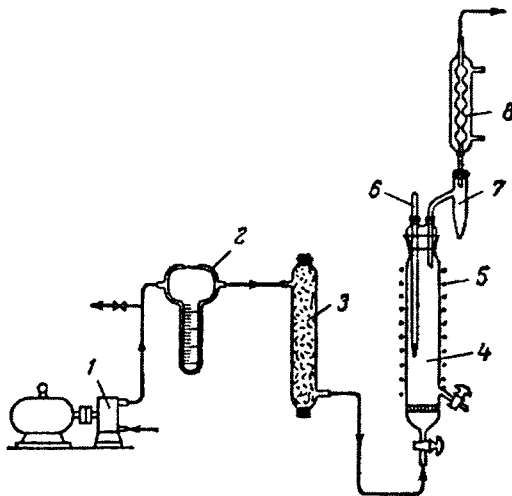
Təcrübənin aparılmasında məqsəd vaxtdan asılı olaraq oksidatın turşu ədədinin dəyişməsi əyrisini qurmaqdır. Oksidləşmə sürətinin nəticələrini nəzərə almaqla prosesin temperaturunu dəyişmək olar.

İşin yerinə yetirilməsi üçün lazım olan cihaz və reaktivlər: Nixrom məftil ilə sarınmış tutucu və əks soyuducu, termometrlə (və ya termocütlə) təchiz olunmuş reaktor; havanın sərfini göstərən reometr; havaüfürən (və ya hava ilə doldurulmuş balon); $CaCl_2$ ilə doldurulmuş quruducu kalon; parafin; $KMnO_4$; kalium-hidroksidin spirtdə 0,1 n. məhlulu; fenolfstalein.

Oksidləşmə qurğusunun sxemi 54-cü şəkildə verilmişdir.

Diametri 50 mm, hündürlüyü 250 mm olan, aşağısına məsaməli lövhə qaynaq edilmiş reaktora (4) 100 q parafin və 1,5 ml distillə olunmuş suda həll edilmiş 0,2 q $KMnO_4$ tökülür.

Sonra reaktor elektrik sarğısı vasitəsilə 180°C temperatura qədər qızdırılır. Reaktorda sabit temperatur alındıqdan sonra hava üfürən (1) işə salınır. Havanın verilmə sürətinə reometr (2) vasitəsilə nəzarət edilir. Hava reometrdən və quruducudan (3) keçərək reaktorun aşağısından sistemə daxil olur. Quruducu qaba susuzlaşdırılmış kalsium-xlorid və ya aktivləşdirilmiş kömür doldurulur. Hava reaktora 60 l/saat sürətlə (1 kq parafinə görə) verilməlidir. Hava əvvəl reaktordan, sonra işə əks soyuducudan keçərək atmosfərə buraxılır. Əmələ gələn su tutucuda (7) yığılır, yüngül oksidləşmə məhsulları və hava ilə aparılan parafin damcıları işə əks soyuducuda (8) kondensləşərək geriyyə-reaktora qayır. Daha yüngül oksidləşmə məhsulları işə hava ilə atmosfərə gedir. Soyuducu qarışığa yerləşdirilmiş xüsusi tutucudan istifadə etməklə həmin hissəni də yığmaq olar. Hər saatdan bir oksidatdan nümunə götürməklə proses 4 saat aparılır. Nümunə pipet ilə götürülərək əvvəlcədən çəkilmiş kolbaya tökülür. Nümunələr neytral asetonla həll edilir.



Şəkil 54. Parafinlərin yağ turşularına oksidləşməsi üçün laboratoriya qurğusunun sxemi: 1-havaüfürən; 2-reometr; 3-quruducu; 4-reaktor; 5-elektrik sarğısı; 6-termometr; 7-tutucu; 8-əks soyuducu.

Təcrübənin aparılma müddətində reaktorda temperatur və havanın verilmə sürəti sabit saxlanılır, qəbuledicidə suyun səviyyəsi qeyd olunur. Müşahidələrin nəticələrinin yazılışı aşağıdakı kimi aparılır.

Cədvəl doldurulduqdan sonra təcrübə nəticələrinin işlənməsi verilmiş misal üzrə yerinə yetirilir.

1. Təcrübənin aparılma şəraiti
 Təcrübənin temperaturu, °C 180
 Təcrübənin müddəti, saat 4
 Götürülmüş oksidat nümunəsinin miqdarı, q..... 4
2. Oksidat nümunəsinin turşu ədədinin təyini

Yazılma forması

Təcrübəyə başlanılan vaxtdan, saat	Temperatur, °C	Havanın sərfi, ml/dəq	Qəbuledicidəki suyun həcmi, ml
0			
1 (götürülən nümunə, №1)			
2 (götürülən nümunə, №2)			
3 (götürülən nümunə, №3)			
4 (götürülən nümunə, №4)			

Analitik tərəzidə çəkilmiş oksidat (0,5-1,0 q) həcmi 250 ml olan Erlenmeyer kolbasına keçirilərək üzərinə 20-25 ml neytral aseton əlavə edilir. Məhlul fenolftalein iştirakı ilə KOH-ın spirtdə 0,1 n məhlulu ilə titrlənir və aşağıdakı düsturla turşu ədədi hesablanır:

$$\text{Turşu ədədi} = \frac{aTk \cdot 1000}{s} \text{ mEq KOH / q}$$

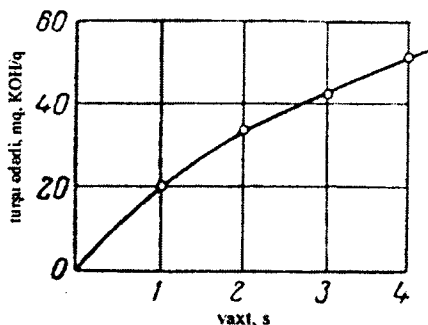
burada, a – nümunənin titrlənməsinə sərf olunan 0,1n KOH məhlulunun miqdarı, ml; T – 0,1 n KOH məhlulunun titri, q/ml; k – titrin düzəliş əmsalı; s – oksidatın kütləsi, q.

Təcrübənin və hesablamaların nəticələri cədvəl şəklində verilir.

Oksidat nümunələrinin turşu ədədləri

Nümunə, №-si	Kütlə, q	KOH məhlulunun həcmi, ml	0,1 n KOH məhlulunun titri	Turşu ədədi, mq KOH/q
1	0,8230	2,9	0.0056	30
2	0,7825	4,7	0,0056	34
3	0,7360	5,5	0,0056	42
4	0,7040	6,5	0,0056	52

3. Turşu ədədinin təcrübənin aparılma müddətindən asılılıq əyrisi qurulur (şəkil 55).



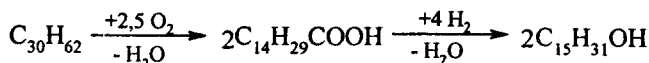
Şəkil 55. Oksidatın turşu ədədinin reaksiya müddətindən asılılıq əyrisi

5.4.2. Ali yağ spirtlərinin normal parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsindən alınması. Ali yağ spirtləri parafinlərin oksidləşməsindən alınan ən vacib məhsullardan biri hesab olunur. Belə ki, onlar sintetik yuyucu vasitələrin, plastikatorların, flotoreagentlərin və s. istehsalında işlədilir.

Birli yağ spirtləri balıq piylərinin tərkibində olan yağ turşularının efirlərinin və ya yağ turşularının hidrogenləşməsindən alın bilər. Parafinlərin hava ilə arasıkəsilmədən oksidləşməsi zamanı yağ turşuları ilə birlikdə müəyyən qədər birli spirtlər də alınır.

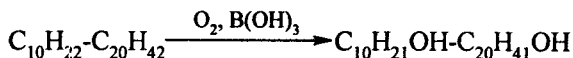
Oksidatların həlledicilərlə (məs. 90%-li metanolla) ekstraksiya edilməsi ilə birli spirtlər ayrılır. Spirtlərin 99,9%-li sulfat turşusu və ya sulfat anhidridi ilə işlənməsi nəticəsində birli alkilsulfatlar-yuyucu maddələr alınır. Bundan başqa, hazırda birli spirtlər yüksək molekul kütləli α -olefinlərin və dəm qazının hidrogenlə oksosintezindən də alınır.

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



Bu üsulla alınmış spirtlər əsasında alınan yuyucu maddələrin keyfiyyəti daha yüksək olur.

Parafinlərin bor turşusu iştirakı ilə oksidləşməsindən birbaşa spirtlər alındıqda, onların tərkibində 60%-dən 90%-ə qədər ikili spirtlər olur. Ona görə də sonuncular əsasında alınan yuyucu maddələrin keyfiyyəti aşağı olur:

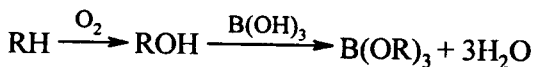


Keçmiş SSRİ-də A.N.Başkirov ilk dəfə olaraq sənaye miqyasında mülayim şəraitdə yüksək yağ spirtlərinin bor turşusu iştirakında istehsalını həyata keçirmişdir. Bu zaman birli və ikili spirtlər alınır.

A.N.Başkirovun üsulu ilə spirtlərin alınması üçün xammal kimi qazoyl fraksiyasının deparafinləşməsindən alınan yumşaq parafin fraksiyasından (275-320°C-də qaynayan) istifadə olu-

nur.

Oksidləşmə prosesində istifadə olunan bor turşusu alınan spirtlərlə efir əmələ gətirir, bu da oksidləşmənin dərinləşməsinin qarşısını alır:



Oksidləşmə məhsulları distillə edilərək reaksiyaya daxil olmayan parafinlərdən ayrılır, efir hidroliz edilir və spirt fraksiyası alınır. Parafinlər və bərpa olunan bor turşusu yenidən prosesə qaytarılır. Spirt fraksiyasının tərkibinə daxil olan yüksək yağ turşularını və mürəkkəb efirləri ayırmaq üçün qatı qələvi məhlulundan istifadə olunur. Laboratoriya şəraitində bor turşusu iştirakı ilə parafinlərin maye fazada oksidləşməsi prosesini asanlıqla aparmaq olur.

Parafinin oksidləşməsi 3-5% oksigen saxlayan azot-oksigen qarışığında adi atmosferdə bor turşusu iştirakı ilə aparılır. Oksidləşmə prosesinə bir çox amillərin təsiri vardır. Məs: oksidləşmə müddəti, oksigenin parsial təzyiği, reaktorda parafin təbəqəsinin hündürlüyü, paylayıcı torun diametri. Aşağıda laboratoriya şəraitində işin optimal aparılma metodikası verilmişdir.

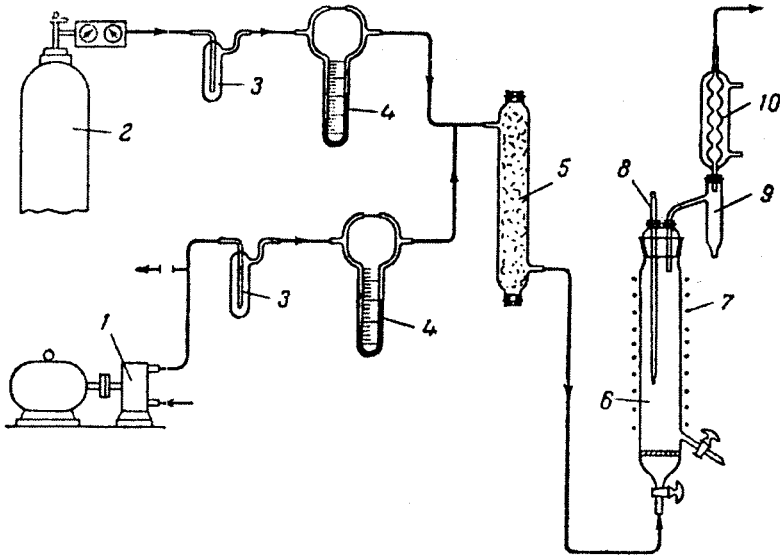
Təcrübənin aparılması üçün lazım olan cihazlar və reaktivlər: Parafinlərin oksidləşməsindən yağ turşularının alınmasında istifadə olunan reaktor; havanın və azotun sərfini müəyyən edən 2 reometr; hava üfürən, azotla dolu balon; yumşaq parafinlər (qaynama temperaturu 275-320°C); kristallik bor turşusu; Qrinyar reaktivi və diizoamil efiri; hidrosil ədədini təyin etmək üçün cihaz.

Maye fazada oksidləşmə qurğusunun sxemi şəkil 56-da verilmişdir.

Reaktora (6) 100 q parafin yerləşdirilərək azotun verilməsinə başlanılır və ora 5 q bor turşusu əlavə edilir. Reaktorun temperaturu sargının (7) köməyi ilə 165°C-ə qədər artırılır. Göstərilən temperatur yarandıqdan sonra havanın və azotun sərfi

reometrlərə (4) görə tənzimlənir. Oksidləşdirici qazın sərfi 70 l/s, azotunki 40-45 l/s, havanınkı 20-22 l/s olur. Bu halda oksigenin qatılığı 5-7% olur. Azot və hava qarışaraq kalsiumxlorid doldurulmuş quruducudan (5) keçir və reaktora (6) daxil olur; qaz reaktordan və əks soyuducudan (10) keçərək atmosfərə daxil olur.

Hava ilə gedən parafin damlları əks soyuducuda kondensləşərək reaktora qaydır, su isə tutucuda və ya qəbuledicidə (9) toplanır. Oksidləşmə 4 saat davam etdirilir. Hidroksid ədədini



Şəkil 56. Normal parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsindən ali yağ spirtlərinin alınması üçün laboratoriya qurğusunun sxemi: 1-hava üfürən; 2-azotla dolu balon; 3-qabarcıqlar üçün sayğaclar; 4-reometrlər; 5-CaCl₂ ilə dolu quruducu; 6-reaktor; 7-elektrik sargısı; 8-termometr və ya termopara; 9-tutucu və ya qəbuledici; 10-əks soyuducu.

təyin etmək üçün 2-3 saatda (iki dəfə) və təcrübə sona çatdıqdan sonra yenə 4-6 q oksidat nümunəsi götürülür. Təcrübənin aparıldığı müddətdə temperatur, havanın və azotun sərfi tən-

zımlənməlidir. Müşahidələrin nəticələri aşağıdakı formada yazılmalıdır.

Oksidləşmə üçün parafin qarışığı əvəzinə yüksək molekulyar kütləsinə malik fərdi parafin karbohidrogenləri də götürmək olar. Məsələn, n-heksadekan $C_{16}H_{34}$ (setan). Bu halda spirtin çıxımını müəyyən etmək və hidroksid ədədini nəzəri hesablamaq olar.

Yazılış forması

Təcrübəyə başlanılan vaxtdan, saat	Reaktorda temperatur, °C	Sərf olunan, ml/dəq		Qəbuledicidə suyun həcmi, ml
		hava	azot	
0				
1				
2				
(götürülən nümunə, №1)				
3				
(götürülən nümunə, №2)				
4-təcrübənin sonu				
(götürülən nümunə, №3)				

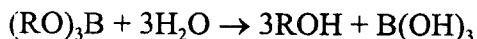
Hidroksil qrupunu təyin etmək üçün götürülən nümunələr Erlenmeyer kolbasına keçirilərək bir neçə dəfə distillə suyu ilə hidroliz edilir (su:nümunə nisbəti 1:1 götürülür). Su əlavə edildikdən sonra kolba bir neçə dəqiqə qaynayan suda saxlanılır. Bundan sonra aşağı su layı pipet vasitəsilə götürülür və proses təkrar edilir. Hidrolizin sonu gözlə də görünür. Əgər hidroliz gedibse, onda əlavə olunan su şəffaf olur. Hidroliz sona çatdıqdan sonra reaksiya məhsulu efiərdə həll edilir (1:1 nisbətində) və natrium-sulfat üzərində qurudulur.

Məhsul qurudulduqdan sonra dekantasiya edilməklə başqa qaba keçirilir və efiərdə qovulur. Qalıq, yəni oksidat analiz edilir.

Yüksək molekul kütləli spirtlərin hidrosil ədədi aşağı olduğundan, oksidatın qurudulması və hidrolizi ciddi yoxlanılmalıdır. Əgər hidroliz lazımi qədər aparılmazsa və nümunənin tərkibində nəm qalarsa, təyinatın nəticəsi düzgün alınmayacaq. Hidrosil qrupunun təyindən alınmış nəticələrə əsasən vaxtdan asılı olaraq hidrosil qruplarının artma əyrisi qurulur.

Oksidləşmə qurtardıqdan sonra alınmış spirtləri təmiz şəkildə ayırmaq istədikdə əlavə olaraq aşağıdakı əməliyyat həyata keçirilir; oksidat sərbəst bor turşusundan süzgəc kağızından süzülərkə ayrılır. Sonra filtratın tərkibindəki efir vakuumda distillə edilərək reaksiyaya daxil olmayan karbohidrogenlərdən ayrılır. Sonuncu, tərkibinə daxil olan az miqdar turşulardan qələvinin sulu məhlulu ilə yuyulmaqla təmizləndikdən sonra oksidləşmə prosesinə qaytarılır.

Vakuum distilləsindən sonra kolbada qalan qalıq hissə əsasən otaq temperaturunda kristallaşan, bircinsli, tünd-sarı rəngli bor turşusunun efirindən ibarətdir. Qalıq kolbaya keçirilərək 95-98°C temperaturda distillə suyu ilə intensiv qarışdırılmaqla hidrolizə uğradılır. Hidroliz reaksiyası aşağıda göstərilən tənlik üzrə çox qısa müddətə gedir:



Hidroliz aparıldıqdan sonra spirt ayrılaraq 3 mm c.st. təzyiqdə distillə edilir, hidrosil qrupu (%-lə) və molekul kütləsi təyin edilir.

Təcrübi nəticələrin işlənməsi üçün misal.

1. Təcrübənin aparılma şəraiti

Temperatur, °C 165
100 q setanın oksidləşmə müddəti, saat 4

2. Hidrosil qrupunun miqdarının təyini

havanın temperaturu, °C 20
barometrle təzyiq, mm c.st. 750
götürülmüş oksidat nümunələrinin sayı..... 3
Sərfi, ml/dəq

havanın.....	370
azotun.....	850

Hesablama və təyinatların nəticələri aşağıdakı cədvələ yazılır.

Nümunələrdə hidrosil qrupunun miqdarı

Nümunə, №-si	Kütlə, q	Ayrılmış metan, ml	OH-ın miqdarı, %
1	0,2980	7,6	1,8
2	0,2675	8,8	2,3
3	0,2860	12,4	3,1

4. *Vaxt-hidrosil qrupu (%) asılılığı əyrisi qurulur.*

5. *Spirtlərin çıxımının təyini:*

Setil spirtinin nəzəri hidrosil qrupu:

$$\frac{17 \cdot 100}{242} = 7,03\%$$

Burada 242 – spirtin molekul kütləsi; 17 – OH qrupunun molekul kütləsidir. Oksidləşmə prosesi 4 saat aparıldıqda spirtin çıxımı:

$$\frac{3,1 \cdot 100}{7,03} = 44,1\%$$

təşkil edir.

5. *Nəticədə prosesin material balansı tərtib olunur.*

Setanın oksidləşməsinin material balansı

Götürülüb			Alınıb		
Maddələr	q	%	Məhsullar	q	%
Setan	100	100	Geri qayıdan setan	66	66
			Spirte oksidləşən	34	34
Cəmi	100	100	Cəmi	100	100

Qeyd: Molekul kütləsi və hidrosil qrupunun təyində məlum metodlardan istifadə edilir.

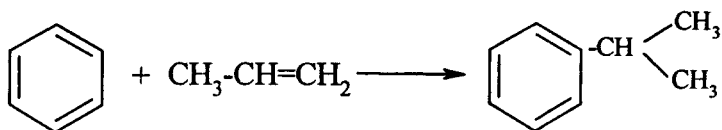
5.4.3. İzopropilbenzolun fenol və asetona oksidləşməsi.

Fenol və aseton xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur. Fenol fenol-formaldehid, fenol-furfurol-formaldehid, epoksid qətranlarının, boyaların, yuyucu vasitələrin, her-

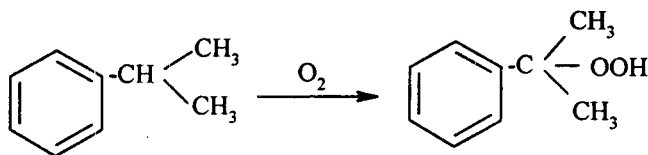
bisid və insektisidlərin, sürtkü yağlarına xüsusi əlavələrin alınmasında işlədilir.

Aseton həlledici və üzvi sintezlərdə xammal kimi işlədilir. Hazırda fenol əsasən sintetik metodlarla az miqdarda isə daş kömürün koklaşmasından alınır. Fenolun sintezində benzol əsas xammal hesab olunur. Sənaye miqyasında fenol bir neçə metodla, o cümlədən Raşiq, sulfat, xlorbenzol, benzoat, birbaşa oksidləşmə və kumol metodları ilə alınır. Hazırda sonuncu metoddan daha geniş istifadə olunur. Fenolun istehsalı üçün ilkin xammal kimi benzol və propiləndən istifadə olunur. Bu metodla fenolun istehsalı ilk dəfə keçmiş SSRİ-də (1949) həyata keçirilmişdir. Fenol və asetonun bu metodla alınması bir neçə mərhələdə aparılır:

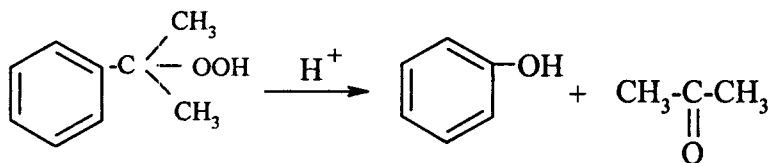
1. Benzolun propilənlə alüminium-xlorid iştirakı ilə 50-60°C-də alkilləşməsi:



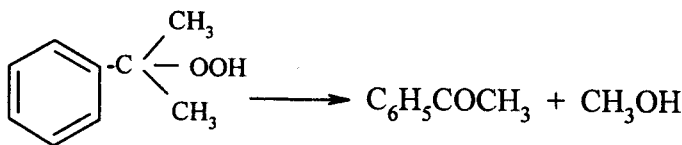
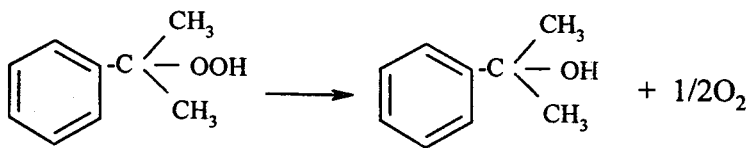
2. İzopropilbenzolun 112-118°C-də, neytral mühitdə maye fazada hidroperoksiddə (hiperiz) oksidləşməsi



3. Alınmış izopropilbenzolun hidroperoksidinin turş mühitdə fenol və asetona parçalanması:



Bu istiqamətdə parçalanma əsas hesab olunur. Hidroperoksid başqa istiqamətlərdə də parçalana bilər. Bunlardan ən vacibləri:



İzopropilbenzolun oksidləşməsi prosesində əlavə məhsullar əsasən alınmış hidroperoksidin parçalanması hesabına əmələ gəlir. Ona görə də burada əsas məsələ əmələ gələn hidroperoksidin parçalanmasının qarşısını almaqdır.

Burada ilk növbədə yalnız alüminium-xlorid iştirakında benzolun propilenlə alkiləşməsindən alınan izopropilbenzoldan istifadə etmək olar.

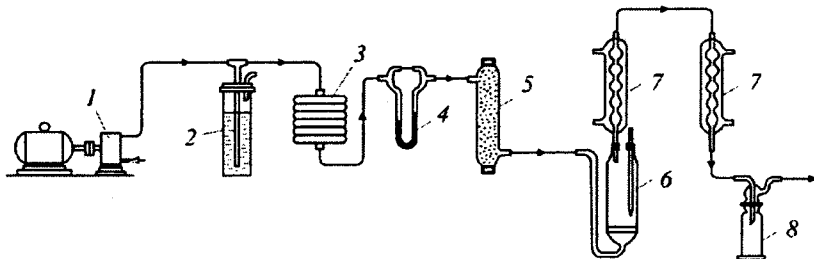
Xammalın tərkibində kükürlü birləşmələr, doymamış karbohidrogenlər, fenol, stiro, α -metilstirol olmamalıdır. İzopropilbenzolun 90%-nin qaynama temperaturu 152,1-152,6 °C, $n_D^{20}=1,4912$ olmalıdır.

Hidroperoksidin parçalanması üçün sulfat turşusu işlədilir. Parçalanma sürəti turşunun qatılığından asılıdır. 10%-li turşudan istifadə etdikdə çevrilmə bir, 1%-li turşudan istifadə etdikdə isə proses beş saata başa çatır.

Sənaye miqyasında izopropilbenzolun hidroperoksidinin parçalanması 50-60°C-də çox az miqdar (0,02-dən 1%-ə qədər) qatı sulfat turşusunun (98%-li) iştirakı ilə aparılır.

Benzolun hidroperoksidinin parçalanması yüksək istiliyin ayrılması ilə gedir. Ona görə də praktikada hidroperoksid aşağı qatılıq ilə işlədilir.

5.4.4. İzopropilbenzolun oksidləşməsi. Təcrübənin aparılma metodikası. İzopropilbenzolun oksidləşməsi üçün işlədilən laboratoriya qurğusunun sxemi aşağıda verilmişdir (şəkil 57).



Şəkil 57. İzopropilbenzolun hidroperoxidə oksidləşməsi qurğusunun sxemi: 1-havaüfürən; 2-monostat; 3-havanı təmizləmək üçün aktivləşdirilmiş kömür doldurulmuş kamera; 4-reometr; 5-CaCl₂ ilə doldurulmuş quruducu; 6-reaktor; 7-soyuducu; 8-dreksel.

Oksidləşmə prosesi havaüfürən (1) vasitəsi ilə verilən havanın monostatdan (2), havanın təmizlənməsi üçün aktivləşdirilmiş kömür ilə doldurulmuş kameradan (3), reometrədən (4) və quruducudan (5) keçərək, içərisinə 0,5 mol (60 q və ya 72 ml) izopropilbenzol tökülmüş və termostatla 115-116°C-yə qədər qızdırılmış reaktora (6) verilməsi ilə aparılır. Havanın verilmə sürəti 1 mol izopropilbenzola görə 10-12 l/s və ya 166,6 ml/dəq olur.

Sistemdə temperatur 115-116°C-ə çatdıqda, reaktorda reaksiyanı sürətləndirmək üçün 0,03 q Ca(OH)₂ və əvvəlcədən hazırlanmış kaliumpermanqanatrezinatın izopropilbenzolda məhlulundan (1,5 q kaliumpermanqanatrezinat 25 ml izopropilbenzolda həll edilir) 0,5 q və ya 0,65 ml pipet ilə götürülərək izopropilbenzolun pH-ı təyin edilir (pH=7,5-8,5 olmalıdır).

İzopropilbenzolun oksidləşməsi zamanı temperatura və havanın verilmə sürətinə nəzarət olunmalıdır. Temperatur 118°C-dən yuxarı, yəni 120°C olduqda, əmələ gələn hidroperoxidin termiki parçalanması başlayır.

Havanın sərfinin artması reaktordan izopropilbenzolun müəyyən hissəsinin daşınmasına səbəb olur ki, bu da sistemdə pH-ın artmasına səbəb olur. Bu işə öz növbəsində izopropilbenzolun hidroperoksidinin parçalanmasını artırır. Oksidləşmə prosesi düzgün təşkil edildikdə hidroperoksidin əmələgəlmə sürəti 1 saatda 5-10% təşkil edir.

Katalizatorun əlavə olunma anından reaksiyanın aparılma vaxtı hesablanır. Reaksiya başladıqdan 30 dəqiqə, 1, 2, və 3 saat sonra nümunə götürülür və oksidatın şüasındırma əmsalı $n_{\text{Доксид}}^{20}$ və əmələ gələn kumolun hidroperoksidinin miqdarı yodometrik metodla təyin edilir. Təyinatın metodikası sonra verilmişdir.

Hər nümunədə əmələ gəlmiş parçalanma məhsulunun miqdarı yodometrik metodla hesablanmış hidroperoksidin miqdarına uyğun şüasındırma əmsalı (bu 60-cı şəkildəki əyri ilə tapılır), oksidləşmiş məhsul və ilkin izopropilbenzol üçün şüasındırma əmsalı ilə təyin olunur.

Müşahidə olunmuş nəticələrin yazılış forması aşağıda verilmişdir:

Yazılış forması

Oksidat nümunəsinin №-si	Təcrübə başladığı vaxtdan, dəq	Havanın reometre görə sərfi, ml/dəq	Reaktorda temperatur, °C	$n_{\text{Доксид}}^{20}$
1	0			
	30			
2	60			
	90			
3	120			
	150			
4	180			

5.4.5. İzopropilbenzolun hidroperoksidinin parçalanması.

Təcrübənin aparılması üçün lazım olan avadanlıq və reaktivlər: Tutumu 100 ml olan (3 ədəd) Erlenmeyer kolbası; su

hamamı; oksidləşmədən sonra oksidat kütlə; kimyəvi təmiz qatı sulfat turşusu.

Hidoperoksidin parçalanması əks soyuducu, zatvor, qarışdırıcı, tutumu 100 və 10 ml olan iki damcı qığı və termometrlə təchiz olunmuş dördboğazlı kolbada (şəkil 58) aparılır.

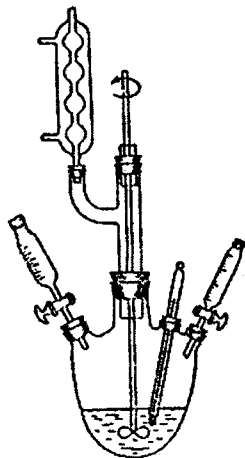
Reaktora (dördboğazlı kolba) 15 q oksidat tökülür və termometr taxılır. Termometr kolbaya elə taxılmalıdır ki, onun civə tutumu oksidata toxunsun. Oksidatın qalan hissəsi tutumu 100 ml olan damcı qığına tökülür. Digər damcı qığına isə (10 ml tutumlu) 4 ml qatı sulfat turşusu tökülür. Qarışdırıcı isə salınır və termometrə nəzarət etməklə reaktora damcı qığından damcı-damcı ehtiyatla sulfat turşusu və oksidat verilir.

İlk anda reaktora yalnız 3-4 damcı sulfat turşusu verilərək temperatur $58-60^{\circ}\text{C}$ -ə çatana qədər gözənlənir. Sonra isə oksidatın verilmə sürəti tənzimlənir. Bu məqsədlə reaktora oksidatın 10 damcısına 2-3 damcı sulfat turşusu verilir. Damcılar elə verilir ki, sistemin temperaturu $58-60^{\circ}\text{C}$ olsun.

Əgər temperatur 60°C -dən yuxarı qalxarsa onda reaktor su ilə soyudulur və oksidatın verilmə sürəti azaldılır. Temperatur 58°C -dən aşağı olduqda isə oksidatın verilmə sürəti artırılır.

Oksidat və sulfat turşusunun reaktora verilməsi sona çatdıqdan sonra, əlavə 0,5 ml sulfat turşusu reaktora verilərək qarışdırma sistemin temperaturu $20-25^{\circ}\text{C}$ -yə qədər soyuyana kimi davam etdirilir. Sonra oksidat çəkilmiş Erlenmeyer kolbasına tökülür.

Əgər reaktora tökülmüş qarışığın miqdarı kolbaya tökülən oksidatın çəkisinə uyğun gəlsə, onda oksidatın tərkibində olan aseton və fenolun faizlə miqdarı təyin olunur. Əgər reak-



Şəkil 58. Hidoperoksidin parçalanması üçün qurğunun sxemi

torə tükülən və boşaldılan kütlələrin balansı uyğun gəlmişə, qurğunun kiqliyi yoxlanılır və təcrübə təkrar olunur.

Təcrübədən alınan nəticələrin işlənməsinə misal

1. Təcrübənin aparılma şəraiti

reaktora tükülən, q

izopropilbenzol ($n_D^{20}=1,4918$)60 (72 ml)

izopropilbenzolda $KMnO_4$ rezinatının məhlulu0,5 (0,65 ml)

kalsium-hidroksid0,03

Reaktorun temperaturu, $^{\circ}C$ 114-116

Havanın sərfi, ml/dəq 155-160

Alınmış oksidat, q55

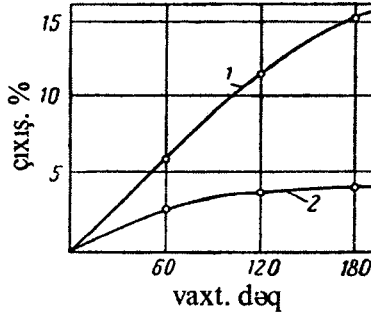
2. Reaksiyanın aparılma müddətindən asılı olaraq əmələ gələn hidroperoksidin və parçalanma məhsullarının miqdarı təyin olunur.

Təcrübənin və hesablamaların nəticələri aşağıdakı cədvəldə yazılır.

İzopropilbenzolun hidroperoksidi və parçalanma məhsulları

Nümunə, Nəsi	Təcrübə başladığı vaxt, dəq.	$n_{Dоксид}^{20}$	Nümunənin çəkisi, q	0.1 n hiposulfit məhlulunun həcmi, ml		Hidroperoksidin miqdarı, %	$n_{Dоксид}^{20}$	İlkin propilbenzola görə parçalanma məhsulunun miq., %
				Nümunənin titrlənməsinə (a)	Kor təcrübəyə (b)			
1	60	1,4920	0,1568	1,8	0,6	5,8	1,4919	2,6
2	120	1,4945	0,1590	3,0	0,6	11,6	1,4938	3,8
3	180	1,4990	0,1640	3,9	0,6	15,2	1,4946	4,2

3. Alınmış nəticələrə görə izopropilbenzolun hidroperoksidinin (və parçalanma məhsullarının) miqdarı ilə reaksiya müddəti arasında asılılıq əyrisi qurulur (şəkil 59).



Şəkil 59. Hidroperoksidin və parçalanma məhsullarının miqdarının artmasının kinetik əyriləri: 1-hidroperoksid; 2-parçalanma məhsulları.

Götürülmüş izopropilbenzola görə oksidatın miqdarı müəyyən edilir:

$$\frac{55}{60} \cdot 100 = 91,5\%$$

Burada 55 – alınmış oksidatın çəkisi, q; 60 – götürülmüş izopropilbenzolun çəkisi, q.

4. Oksidatın tərkibi (%-lə) təyin edilir:
- | | |
|---|--------------|
| izopropilbenzolun hidroperoksidi | 15,2 (8,4 q) |
| izopropilbenzolun hidroperoksidinin | |
| parçalanma məhsulları | 4,2 |
| reaksiyaya girməyən izopropilbenzol | 80,6 |

5. Parçalanma prosesinin material balansı tərtib olunur.

İzopropilbenzolun hidroperoksidinin parçalanmasının material balansı

Götürülmüşdür			Alınıb		
Məhsullar	q	%	Məhsullar	q	%
Oksidat	55	100	Fenol	5,2	9,5
			Aseton	3,2	5,7
			Reaksiyaya girməyən izopropilbenzol	42,3	77,0
			Parçalanma məhsulları	2,3	4,2
			İtki	2,0	3,6
Cəmi	55	100	Cəmi	55,0	100

6. İzopropilbenzolun (İPB) konversiyası təyin olunur:

$$\text{İPB konversiyası} = \frac{G_{\text{h.p.}} + G_{\text{par.m.}}}{1,267 \cdot G_{\text{İPB ilkin}}} \cdot 100 = \frac{8,4 + 2,3}{1,267 \cdot 60} \cdot 100 = 14,1\%$$

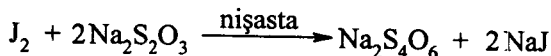
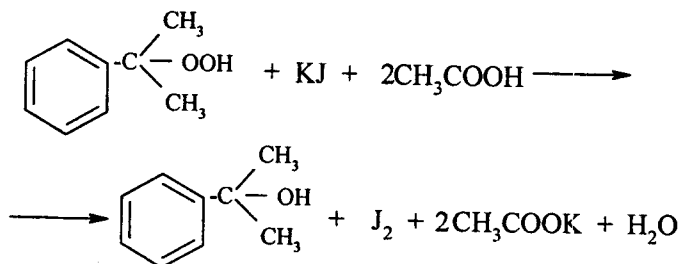
burada $G_{\text{h.p.}}$ – hidroperoksidin miqdarı, q; $G_{\text{par.m.}}$ – parçalanma məhsullarının miqdarı, q; $G_{\text{İPB ilkin}}$ – ilkin izopropilbenzolun miqdarı, q.

İzopropilbenzolun oksidləşmə və parçalanma məhsullarının analizi

Hidroperoksidin miqdarı təyini

Təyinat üçün lazım olan cihaz və reaktivlər. Həcmi 150-200 ml olan şlifli Erlenmeyer kolbası (2 ədəd); 10 ml-lik pipet (1 ədəd); Donma temperaturu 14°C-dən aşağı olmayan buzlu sirkə turşusu; 50%-li kalium-yodid məhlulu; Kraxmal məhlulu (qaynayan 100 ml suda 0,5 q. kraxmal həll edilir); 0,1 n hiposulfit məhlulu; Balonda karbon qazı;

Oksidləşmə məhsulunda (oksidatda) izopropilbenzolun hidroperoksidinin faizlə miqdarı yodometrik üsulla təyin olunur. Üsul peroksidin kalium-yodidlə reaksiyası nəticəsində ayrılan yodun titrlənməsinə sərf olunan 0,1 n hiposulfitin sərfinə görə miqdarının təyininə əsaslanır:



Erlenmeyer kolbasına analitik tərəzidə çəkilmiş (0,1-0,5 q) izopropilbenzolun hidroperoksidi keçirilir və üzərinə 10 ml buzlu sirkə turşusu əlavə edilərək karbon qazı ilə havası çıxarılır. Sonra 2 ml 50%-li kalium-yodid məhlulu ilə işlənir. Qarışıq çalxalanaraq 20 dəqiqə qaranlıqda saxlanılır. Sonra məhlul 50-60 ml distillə olunmuş su ilə durulaşdırılıb, intensiv qarışdırılmaqla 0,1n hiposulfit məhlulu ilə titrlənir.

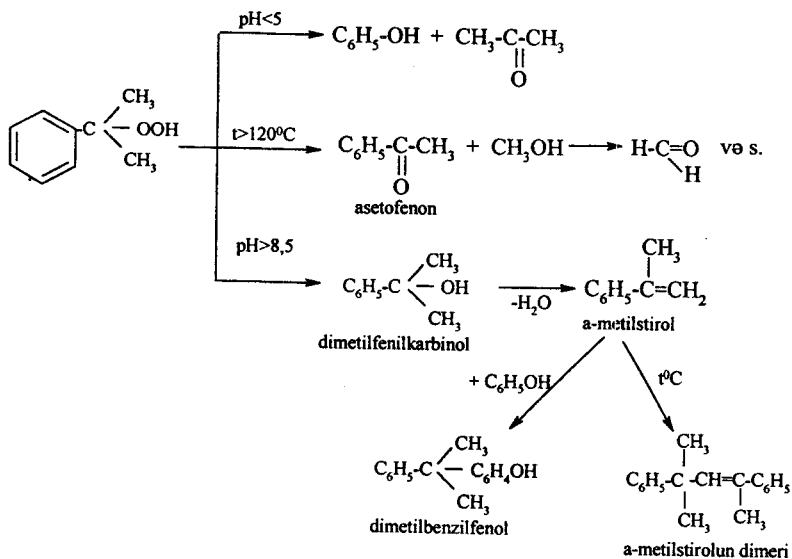
Titrləmə məhlul rəngsizləşməyə qədər davam etdirilir. Sonra titrlənən məhlul üzərinə 1,0-1,5 ml kraxmal məhlulu əlavə edilir (məhlul göy rəng alır) və məhlul tam şəffaflaşana qədər hiposulfitlə titrləmə davam etdirilir. Paralel olaraq yoxlama (kor) təcrübə də aparılır. Hidroperoksidin (HP) miqdarı aşağıdakı düsturla təyin edilir (%-lə):

$$HP = \frac{(a-b)k \cdot 76 \cdot 100}{10000 \cdot s} = \frac{(a-b)k \cdot 0,0076 \cdot 100}{s},$$

burada, a – götürülən nümunələrin titrlənməsinə sərf olunan hiposulfit məhlulünün miqdarı, ml; b – yoxlama (kor) təcrübəyə sərf olunan hiposulfit məhlulünün miqdarı, ml; k – 0,1 n hiposulfit məhluluna düzəliş əmsali; 0,0076 – 1 ml 0,1 n hiposulfit məhluluna ekvivalent izopropilbenzolun hidroperoksidinin miqdarı; s – götürülmüş izopropilbenzol hidroperoksidin nümunəsinin çəkisi, q.

Oksidləşmə məhsulunda izopropilbenzolun hidroperoksidinin parçalanma məhsullarının miqdarı təyini

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi oksidləşmə prosesi nəzarətdən çıxdıqda hidroperoksidin parçalanması nəticəsində əlavə reaksiya məhsulları da alınır. Hidroperoksidin parçalanma sxemi aşağıdakı kimi verilir:



Oksidləşmə zamanı aşağı temperaturda qaynayan maddələr (CH_3OH , CH_3COCH_3 və s.) hava axını ilə reaksiya mühtindən kənar olurlar; oksidatda yalnız qaynama temperaturu 120°C -dən yüksək olan maddələr qalır.

Oksidləşmə prosesi zamanı əmələ gəlmiş maddələrin (oksidatın tərkibində olan) bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri 5.2-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldən görüldüyü kimi, bütün maddələrin şüasındırma əmsallarının qiyməti ilkin maddənin şüasındırma əmsallarının qiymətindən yüksəkdir. Oksidləşmə reaksiyasının müddəti artıqca, oksidatın şüasındırma əmsalının qiyməti artır. Şüasındırma əmsalının qiymətinin dəyişməsi əmələ gələn parçalanma məhsullarının miqdarının hesablanmasına imkan verir. Bundan başqa bu məqsədlə əmələ gələn hidroperoksidin miqdarını bilmək lazımdır. Hidroperoksidin miqdarı yuxarıda göstərilən yodometrik metodla təyin edilir.

Oksidləşmə məhsulunun ilkin məhsulla (izopropilbenzol) müqayisədə şüasındırma əmsalının qiymətinin (n_D) artması, izopropilbenzol molekulunun bir hissəsinin izopropilbenzolun

hidroperoksid molekuluna oksidləşməsi, bir hissənin isə əmələ gələn hidroperoksidin parçalanması nəticəsində oksidləşmə məhsullarının əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Cədvəl 5.2

İzopropilbenzolun oksidləşmə məhsullarının tərkibindəki maddələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Birləşmə	Qaynama temperaturu, °C/mm c.st.	n_D^{20}	ρ_4^{20}	Ərimə temperaturu, °C
İzopropilbenzol	152	1,4914	0,86	-
Benzolun hidroperoksidi	100,5/8	1,5245	1,062	-
Fenol	181,8	1,5425*		40,9
Asetofenon	202,2	1,5340	1,0235 ^{xx}	19,7
Dimetilfenilkarbinol	85,5/10	-	0,998 ^{xxx}	31,4-31,5
α -Metilstirol	165,4	1,5373	0,9131	-
Kumilfenol	190/12	-	-	73,1-73,5
α -Metilstirolun dimeri	166-167/15	-	-	52

* – 40,6°C-də; ^{xx} – 40°C-də; ^{xxx} – 20°C-də

Bu səbəbdən oksidləşmə məhsulunun şüasındırma əmsalı göstəricisində qiymət artımı aşağıdakı düsturla göstərilə bilər.

$$dn = dn_{\text{per.}} + dn_{\text{par.məh.}}$$

burada $dn_{\text{per.}}$ – hidroperoksidin əmələ gəlməsi hesabına şüasındırma əmsalı göstəricisində artım; $dn_{\text{par.məh.}}$ – hidroperoksidin parçalanma məhsulları hesabına şüasındırma əmsalı göstəricisində artım.

Hidroperoksidin parçalanma məhsullarının oksidləşmiş izopropilbenzolun ümumi miqdarına nisbəti (PM) aşağıdakı düsturla hesablanır (%-lə):

$$PM = \frac{dn_{\text{par.m.}}}{dn_{\text{par.m.}} + dn_{\text{per.}}} \cdot 100$$

və ya

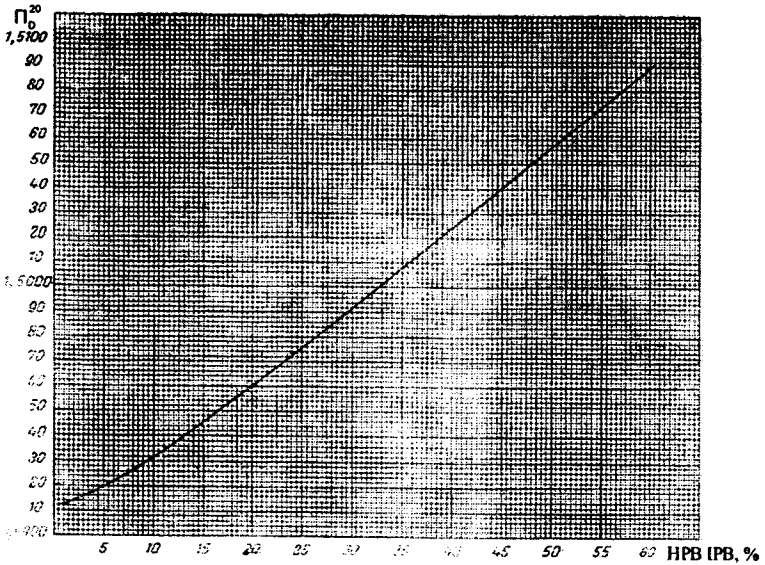
$$PM = \frac{n_{D \text{ oksidat}}^{20} - n_{D \text{ qraf}}^{20}}{n_{D \text{ oksidat}}^{20} + n_{D \text{ dilkin}}^{20}} \cdot 100$$

burada

$$dn_{\text{par.m.}} = n_{D \text{ oksidat}}^{20} - n_{D \text{ qraf}}^{20}$$

$$dn_{\text{per.}} = n_{D \text{ qraf}}^{20} - n_{D \text{ dilkin}}^{20}$$

$n_{D \text{ qraf}}^{20}$ - yodometrik metodla hesablanmış hidroperoksidin miqdarına uyğun şüasındırma əmsalı. Bu göstərici 60-cı şəkildə verilmiş qrafikdən tapılır.



Şəkil 60. Qarışığın tərkibindən asılı olaraq izopropilbenzol-hidroperoksid qarışığının şüasındırma əmsalının dəyişməsi

İzopropilbenzolun hidroperoksidinin parçalanma məhsullarının götürülmüş izopropilbenzolun ümumi miqdarına olan nisbətini (PM) aşağıdakı düsturla hesablamaq olar:

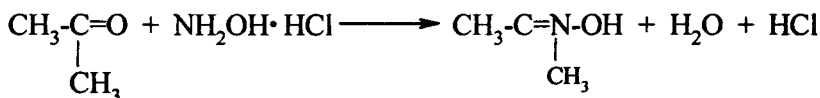
$$PM = HP \frac{dn_{\text{par. m.}}}{dn_{\text{per.}}} = HP \frac{n_{D \text{ oksidat}}^{20} - n_{D \text{ qraf}}^{20}}{n_{D \text{ qraf}}^{20} - n_{D \text{ ilkin}}^{20} IB}$$

burada HP –yodometrik metodla təyin olunmuş, oksidləşmə məhsulundakı hidroperoksidin miqdarı, %-lə.

İzopropilbenzolun hidroperoksidinin parçalanma məhsullarında fenol və asetonun təyini

Təcrübənin aparılma metodikası və lazım olan cihaz və reaktivlər: Tutumu 250 ml olan yumrudibli kolba; Sıçrantıları tutan şüşə boru; Əks soyuducu; Tutumu 250 ml olan Erlenmeyer kolbası; 250 ml-lik ölçü kolbası; 10 ml-lik pipetka; Su hamamı; Termometr; 0,1 n natrium-hidroksid məhlulu; Hidroksilamin xlorid turşusu məhlulu (4%-li); Bromfenolmavi indikatoru; 0,1 n yod məhlulu; 0,1 n sulfat turşusu məhlulu.; 0,1 n hiposulfit məhlulu; İndikator – nişasta.

Fenol və asetonun miqdarı təyini izopropilbenzolun hidroperoksidinin turşu ilə parçalandıqdan sonra qələvi məhlulundan asetonun qovulmasına və distillatda sonuncunun hidroksilaminlə qarşılıqlı təsir reaksiyasına əsaslanır:



Ayrılmış xlorid turşusu 0,1 n natrium-hidroksid məhlulu ilə titrlənir; aseton qovulduqdan sonra fenolun miqdarı aşağıdakı reaksiya əsasında yodometrik metodla təyin edilir:



Yodun artığı hiposulfit məhlulu ilə titrlənir:

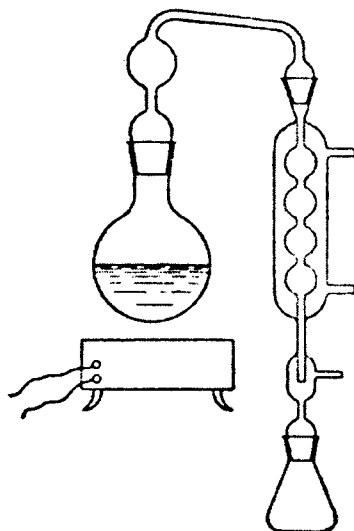


Yumrudibli kolbaya 25 ml 10%-li qələvi məhlulu, dəqiq çəkilmiş oksidatın parçalanma məhsulu nümunəsi (0,4-0,6 q) və 100 ml distillə suyu tökülür. Sonra kolba sıçrantılarıtutan boru və soyuducu vasitəsi ilə 10-15 ml su tökülmüş qəbuledici kolbaya birləşdirilir (şəkil 61). Kolba elektrik qızdırıcısı ilə qızdırılır, qarışıq qaynadıqdan sonra asetonun distilləsi 10-15 dəq. müddətində davam etdirilir.

Parçalanma məhsullarından asetonun qovulması sona çatdıqdan sonra sıçrantılarıtutan boru və soyuducunun borusu su ilə yuyularaq həmin qəbuledici kolbaya tökülür. Aseton su məhlulu toplanmış kolbaya aydın seçilən göy-bənövşəyi rəng alınana qədər əvvəlcədən 0,1 n qələvi məhlulu ilə titrlənmiş 25 ml 4%-li hidrosilamin məhlulu tökülür.

Qəbuledici kolbadakı qarışıq göy-bənövşəyi rəng alana qədər 0,1 n qələvi məhlulu ilə titrlənir.

Alınmış asetonun miqdarı



Şəkil 61. Asetonun qovulma cihazının sxemi

(%-lə) göstərilən düsturla hesablanır:

$$A = \frac{(a-b)k \cdot 58 \cdot 100}{s \cdot 10000} = \frac{(a-b)k \cdot 0,0058 \cdot 100}{s}$$

burada a – asetonla götürülmüş nümunənin titrlənməsinə sərf olunan 0,1 n qələvi məhlulun miqdarı, ml; b – kor təcrübəyə sərf olunan 0,1 n qələvi məhlulun miqdarı, ml; k – 0,1 n qələvi məhlulun düzəliş əmsalı; 0,0058 – 1 ml 0,1 n qələvi məhlu-

luna ekvivalent asetonun miqdarı, q; s - nümunənin çəkisi, q.

Aseton qovulduqdan sonra qalıqda olan fenolun miqdarı aşağıda göstərilən məlum metodla tapılır. Qalıq yumrudibli kolbadan tutumu 250 ml olan ölçü kolbasına keçirilir. Yumrudibli kolba su ilə yuyulur və həmin su hesabına ölçü kolbasında olan məhlulun miqdarı cizgiyə çatdırılır.

Həmin məhluldan 10 ml götürülür və tutumu 250 ml olan ağzı bağlanmış Erlenmeyer kolbasına tökülərək su hamamında 60°C-ə qədər qızdırılır. Göstərilən temperatur yarandıqdan sonra qarışıq üzərinə büretdən qəhvəyi rəng səlis seçilənə qədər (rəng 1-2 dəqiqə qarışdırıldıqda itməyənə qədər) 0,1 n yod məhlulu əlavə edilir. Kolba yenidən su hamamında 60°C-də 3-5 dəqiqə müddətində qızdırılır. Qızdırılma zamanı kolbanın qapağının bir neçə dəfə açılması zəruridir.

Məhlul otaq temperaturuna qədər soyuduqdan sonra 9-10 ml 0,1 n sulfat turşusu məhlulu ilə turşulaşdırılır və üzərinə 50 ml distillə suyu əlavə edilir və sarı rəng alınana qədər 0,1 n natrium-tiosulfat məhlulu ilə (kraxmal iştirakı ilə) titrlənməsi aparılır. Alınmış analiz nəticələrinə əsasən aşağıdakı düsturla fenolun miqdarı (%-lə) tapılır:

$$F = \frac{(a - b)k \cdot 15,68 \cdot 250 \cdot 100}{s \cdot 10 \cdot 10000} = \frac{(a - b)k \cdot 0,0392 \cdot 100}{s},$$

burada a – kor təcrübənin titrlənməsinə sərf olunan 0,1 n natrium-tiosulfat məhlulunun miqdarı, ml; b – yodun artığının titrlənməsinə sərf olunan 0,1 n natrium-tiosulfat məhlulunun miqdarı, ml; k – 0,1 n natrium-tiosulfat məhluluna düzəliş əmsalı; 0,0392 – 1 ml 0,1 n hiposulfit məhluluna uyğun fenolun miqdarı, q; s - nümunənin çəkisi, q.

5.5. Adipin turşusunun alınması

Adipin turşusu doymuş dikarbon turşusu olub sənaye miqyasında külli miqdarda istehsal olunan monomerlərdən biridir.

Adipin turşusundan poliamid, poliefir, poliuretan qatranları, plastifikator və digər sıra məhsulların alınmasında geniş istifadə olunur.

Adipin turşusu ağ rəngli kristallik maddədir, 152°C temperaturda əriyir. Texniki adipin turşusu nisbətən aşağı (148-152°C) temperaturda əriyir; soyuq suda pis, spirtdə isə yaxşı həll olur.

Müxtəlif monomerlərdən (tsikloheksan, tsikloheksanol, tsikloheksanon, divinil və xlor, akrilnitril və b.) adipin turşusunu almaq mümkündür.

Göstərilən maddələr içərisində tsikloheksan, tsikloheksanol, tsikloheksanon adipin turşusunun alınması üçün ən perspektiv ilkin maddələrdir.

Adipin turşusu sənayedə əsasən tsikloheksanın oksidləşməsindən alınır. Tsikloheksan isə benzolun katalitik hidrogenləşməsindən alınır.

Adipin turşusunun alınmasında oksidləşdirici kimi əsasən havanın oksigenindən istifadə olunur.

Oksidləşmə prosesi maye fazada katalizator iştirakında aparılır. Katalizator kimi dəyişkən valentli ağır metalların həll olan duzlarından istifadə olunur.

Sənayedə katalizator kimi əsas etibarilə naften, stearin, laurin turşularının kobalt, manqan duzları işlədilir.

Hazırda sənaye miqyasında tsikloheksanın tsikloheksanon və tsikloheksanola oksidləşməsi maye fazada 120-200°C temperaturda kobalt duzları və bor turşusu iştirakı ilə aparılır.

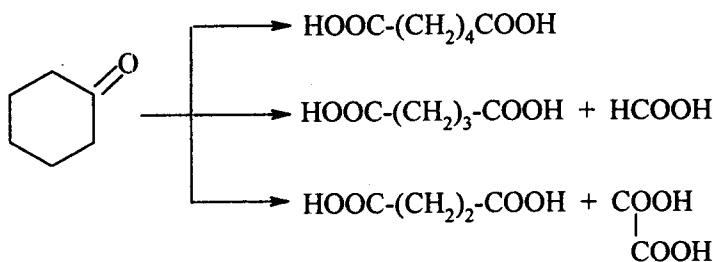
Tsikloheksanol və tsikloheksanon qarışığı çıxımının 80%-dən az olmaması üçün tsikloheksanın oksidləşməsi 120-160°C temperatur, 1-2 MPa təzyiqdə kobaltın həll olan duzları iştirakı ilə həyata keçirilir.

Tsikloheksanın adipin turşusuna oksidləşməsi prosesini bir və ya iki mərhələdə aparmaq olar. Lakin adipin turşusunun çıxımı 50% təşkil etdiyinə görə tsikloheksanın bir mərhələli oksidləşmə prosesi sənayedə öz əhəmiyyətini itirmişdir.

Sənaye miqyasında iki mərhələli proses daha geniş yayılmışdır:

Birinci mərhələdə tsikloheksan hava ilə tsikloheksanol və tsikloheksanona qədər oksidləşdirilir. Qarışığın çıxımı 60-80% və qarışıqda miqdarına görə tsikloheksanon üstünlük təşkil edir. Prosesdə katalizator kimi naften və ya stearin turşularının kobalt duzundan istifadə olunur. Bu mərhələ 1,8-2 MPa təzyiq, 135-140°C temperaturda aparılır. İkinci mərhələdə adipin turşusuna qədər oksidləşmə sirkə turşusu mühitində havanın oksigeni ilə 80-85°C temperaturda sirkə turşusunun kobalt və ya mis duzlarının iştirakı ilə aparılır.

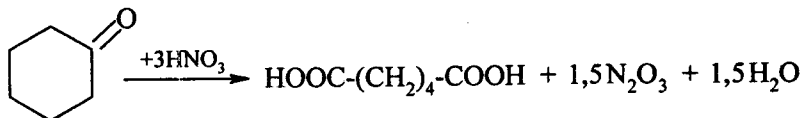
Prosesdə tsikloheksanonun destruktiv oksidləşməsindən alınan dikarbon turşularının 90%-ni adipin turşusu təşkil edir. Eyni zamanda karbon atomlarının sayı ilkin maddəyə görə az olan turşular (qlutar, yantar və oksalat) da müəyyən qədər alınır.



Dikarbon turşularından ən əhəmiyyətlisi adipin turşusudur.

Adipin turşusunun alınmasında oksidləşdirici kimi 50-60%-li nitrat turşusundan da istifadə olunur. Bu zaman proses 60-80°C temperaturda aparılır, reaksiyanın sonuna yaxın isə temperatur 105°C-yə qədər qaldırılır.

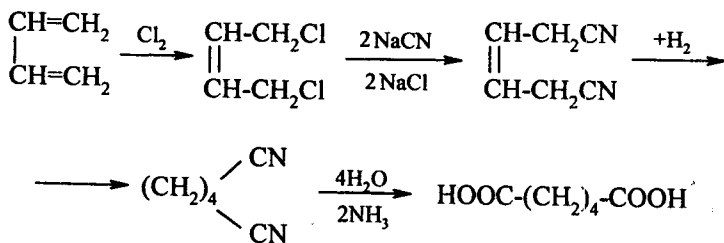
Tsikloheksanonun nitrat turşusu ilə oksidləşməsi reaksiyanın sxemi aşağıdakı kimidir:



Əlavə olaraq az miqdarda nitrolaşma məhsulları da əmələ

gəlir.

Adipin turşusunu başqa üsullarla da almaq mümkündür. Sənayedə adipin turşusu butadien-1,3 və xlor əsasında aşağıdakı mərhələlərlə alınır.



Adipin turşusunu elektrokimyəvi üsulla akrilnitrildən də almaq olar.

Bu üsullar içərisində ən əlverişlisi oksidləşmə üsuludur. Çünki, proses zamanı istifadə olunan oksidləşdirici, yəni havanın oksigeni ucuz başa gəlir.

Təcrübənin aparılması. *Lazım olan reaktiv və cihazlar:* Üçboğazlı kolba; Qarışdırıcı; Əks soyuducu; Termometr; Tsikloheksanol; KMnO_4 ; H_2SO_4 ; Na_2CO_3 .

İşin gedişi. Kolbaya 100 ml su və 10 q tsikloheksanol tökülür (alkilləşmə qurğusundan istifadə olunur). Reaksiya qarışığı 30°C temperaturda daimi qarışdırmaqla üzərinə hissə-hissə (10-15 dəfə) əzilmiş 30 q kalium-permanqanat əlavə edilir. Reaksiya 3-4 saat müddətində aparılır. Oksidləşdirici verilib qurtarıqdan sonra qarışdırılma 20-30 dəqiqə davam etdirilir. Əgər bu müddət ərzində bənövşəyi rəng itmirsə onda məhlulun üzərinə qarışdırılmaqla 20 q Na_2CO_3 əlavə olunur. Sonra reaksiya qarışığı Buxner qıfından süzülür və çöküntü az miqdarda (20-30ml) isti su ilə yuyulur. Filtrat soyudulur və üzərinə turş reaksiya alınana qədər xlorid və ya sulfat turşusu əlavə edilir (turşulaşdırılır). Filtratın miqdarı çox olduqda onu 150 ml qalana qədər buxarlandırmaq lazımdır. Çöküntü soyuq su ilə yuyulur və su nasosu vasitəsilə qurudulur. Alınan çöküntü yenidən kristallaşdırılır, soyuq su ilə yuyulur. Adipin turşusunun

çıxımı (70-80% təşkil edir) və ərımə temperaturu (151°C) təyin olunur.

Alınan nəticələr aşağıdakı formada verilir.

İlkin maddələr	Alınmışdır		
	Əsas məhsul	Əlavə məhsullar	Əsas məhsulun çıxımı, %

ÇALIŞMALAR

1. Sənaye miqyasında neft karbohidrogenlərinin oksidləşməsindən hansı məhsullar alınır?
2. Neft karbohidrogenlərinin oksidləşmə reaksiyalarını yazın.
3. Neft karbohidrogenlərinin oksidləşməsində hansı katalizatorlardan istifadə olunur?
4. Nə üçün yağ turşularının tərkibində karbon atomlarının sayı $C_{10}-C_{20}$ intervalında olmadıqda onlar əsasında alınan yuyucu maddələrin keyfiyyəti aşağı olur?
5. Parafinlərin oksidləşmə məhsullarının tərkibində qarışqa turşusunun olması nə ilə izah olunur?
6. Parafinlərin oksidləşməsindən hansı aralıq məhsullar alınır?
7. Laboratoriyada oksidləşmə prosesi hansı şəraitdə aparılır?
8. Parafinlərin laboratoriya şəraitində oksidləşməsindən alınan nəticələrin müzakirəsinin şərhini verin.
9. Ali yağ spirtlərini hansı üsullarla almaq olar?
10. Ali yağ spirtlərini almaq üçün ilkin xammal kimi nələrədən istifadə olunur?
11. Oksidləşmə prosesində bor turşusundan nə məqsədlə istifadə edilir?
12. Parafinlərin oksidləşməsindən ali yağ spirtlərinin alınmasında əldə edilən nəticələrin müzakirəsinə şərh edin.
13. Aromatik karbohidrogenlərin sənaye miqyasında qaz və maye fazalarda oksidləşməsindən hansı məhsullar alınır?
14. İzopropilbenzolun fenol və asetona oksidləşməsində hansı əlavə məhsullar alınır?
15. İzopropilbenzolun fenol və asetona oksidləşməsindən alınan nəticələrin müzakirəsinə təhlil edin.
16. İzopropilbenzolun oksidləşmə məhsullarının analizi ilə

- əlaqədar reaksiyaların sxemlərini yazın və izahını verin.
17. Adipin turşusunun alınmasında hansı xammallardan istifadə olunur? Ən perspektiv ilkin xammal hansıdır?
 18. Adipin turşusunun alınması zamanı əmələ gələn əlavə məhsulların reaksiyalarını yazın.
 19. Adipin turşusunun sintezində tətbiq olunan oksidləşdiricilərdən ən əlverişlisi hansıdır və nə üçün?
 20. Adipin turşusunun alınmasında işlədilən katalizatorlar hansılardır?

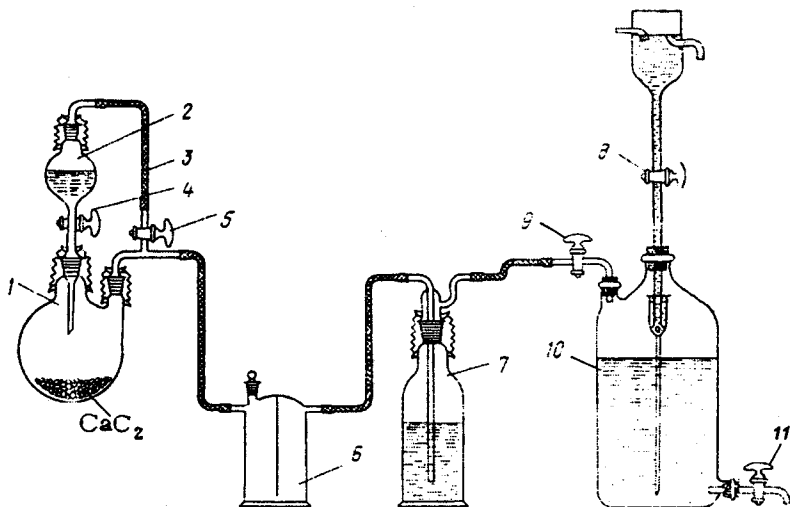
5.6. Asetilenin alınması

Asetilen sxemi aşağıda göstərilmiş qurğuda alınır (şəkil 62). Qurğu asetilen generatorundan (1), damcı qıfından (2), qoruyucu qabdan (6), Dreksel qabı (7) və sabit təzyiqli qazometrdən (10) ibarətdir. İşə başlamazdan əvvəl qurğunun germetikliyi və tıxacların kiçikliyi yoxlanılır. Sonra qazometrə 15 litr su doldurulur, asetileni qatışıqlardan təmizləmək üçün 250ml məhlul hazırlanır. Məhlul 500ml-lik stəkanda 200ml suyun və 44q $K_2Cr_2O_7$ üzərinə qarışdırmaqla damcı-damcı 35ml qatı sulfat turşusu əlavə etməklə hazırlanır və bütün $K_2Cr_2O_7$ tam həll olduqdan sonra Dreksel qabına tökülür.

Kalsium karbid 10×10 mm ölçülərinə qədər xırdalanır və asetilen generatoruna doldurulur.

DİQQƏT! CaC_2 ilə iş sorucu şkafda qoruyucu eynəkdən və rezin əlcəkdən istifadə etməklə aparılır.

Sonra NaCl-un doymuş məhlulu hazırlanır və məhlul damcı qıfına tökülür, tarazlayıcı xətt (3) damcı qıfına (2) birləşdirilir və (5) krani açılır, qazometrə gedən (9) krana birləşmiş rezin boru açılır və sonra (2) damcı qıfından ehtiyatla damcı-damcı NaCl məhlulu CaC_2 -in üzərinə tökülür. NaCl-in verilmə sürəti (7) Dreksel qabından çıxan qabarcıqların sürətinə görə müəyyən edilir. Dreksel qabından fasiləsiz qabarcıqların çıxması təmin olunur. 3 dəqiqədən sonra qazın qazometrə getməsi üçün rezin boru (9) krana birləşdirilir və qazometrdə 12 litr asetilen yığılır və reaksiya qaz qabarcıqlarının ayrılması qurtarana qədər davam etdirilir.

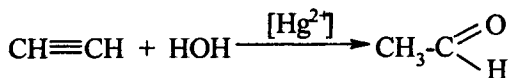


Şəkil 62. Asetilenin alınması qurğusunun sxemi. 1-asetilen generatoru; 2-damcı qıfı; 3-tarazlayıcı xətt; 4, 5, 8, 9, 11-kranlar; 6-qoruyucu qab; 7-Dreksel qabı; 10-sabit təzyiqli qazometr.

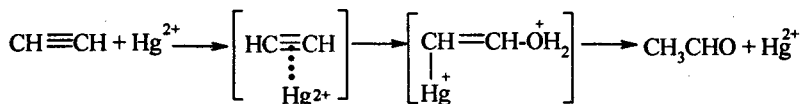
DİQQƏT! Asetilenin alınması işi sorucu şafda aparılmalı, onun partlayıcı qaz olduğu daim diqqət mərkəzində olmalıdır.

5.7. Asetaldehidin alınması

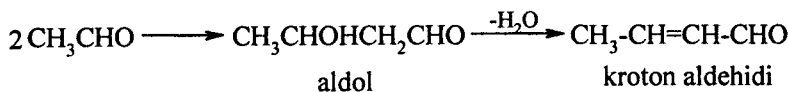
Sənayedə asetaldehidin alınması üsullarından biri də asetilenin hidratisiyasıdır. Bu üsul 1881-ci ildə rus alimi M.Q.Kuçerov tərəfindən təklif olunmuşdur. Bu üsul ilə asetilenin hidratisiyası civə 2-sulfatın (HgSO_4) iştirakında aparılır:



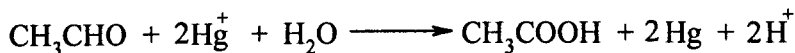
Reaksiyanın mexanizmini nəzərdən keçirsek, qeyd etmək olar ki, reaksiya əvvəl asetilenlə Hg^{2+} ionu arasında π -kompleksinin və sonra σ -kompleksinin əmələ gəlməsi ilə gedir. σ -Kompleksi isə son məhsul olan asetaldehidə və civə ionuna parçalanır:



Asetilenin hidratlaşma reaksiyasının sürətinə temperatur təsir göstərir. Belə ki, temperatur artdıqca əlavə məhsulların çıxımı artır:



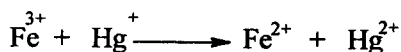
Prosesdə asetaldehid iki valentli civəni sıfır valentli civəyə qədər reduksiya edir ki, bu da arzuolunmayan reaksiyadır. Nəticədə katalizatorun aktivliyi azalır:



Buna görə də alınan asetaldehid tezliklə reaksiya mühitindən çıxarılmalıdır. Bu məqsəd üçün reaksiyaya girməmiş asetilendən (reaksiya üçün asetilen həmişə bir az artıq götürülür) istifadə edilir.

Civə katalizatorunun xidmət müddətini artırmaq üçün reaksiya mühitinə üçvalentli dəmir duzları əlavə olunur. Üçvalentli dəmir duzları ikivalentli civə duzlarına nisbətən qüvvətli oksidləşdirici olduğu üçün birvalentli civəni ikivalentli civəyə

oksidləşdirir və beləliklə katalizator öz aktivliyini saxlayır:



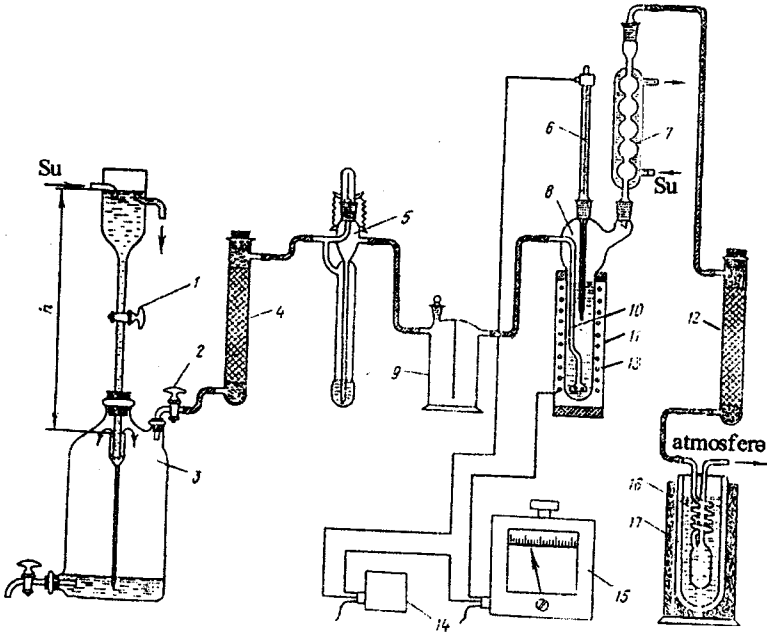
Sənayedə asetilenin hidratlaşması 75-95°C temperaturda və ikivalentli civənin 10-20%-li sulfat turşusu məhlulu iştirakında aparılır. Katalizator məhlulunda ikivalentli civənin miqdarı (HgO-ə görə) 0,5-1% (kütlə) olmalıdır.

İşin məqsədi. Asetilenin maye fazada ikivalentli civənin iştirakında hidratlaşması reaksiyasının öyrənilməsi və alınan asetaldehidin paraldehidə və metaldehidə çevrilməsi, reaksiyada alınan maddələrin çıxımının hesablanması və material balansının tərtibi.

İşin gedişi. İş aparmaq üçün lazım olan reaktivlər: Asetilen – 9 litr, qatı sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,836$) – 15 ml, HgO – 1,8 q, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3q, distillə suyu – 150 ml, aseton – 700 ml, quru buz.

Asetilenin asetaldehidə hidratlaşması aşağıda sxemi verilmiş qurğuda aparılır (şəkil 63).

İşə başlamazdan əvvəl qurğunun gərmətikliyi yoxlanılır. Qurğunun əsas aparatlarından biri reaktordur, o, odadavamlı şüşədən hazırlanır. Reaktorun hündürlüyü 180 mm, diametri isə 35mm olur. Reaktor asetileni vermək üçün barboter (10), reaksiya kütləsini qızdırmaq üçün elektrik spirali (13), kontakt termometri (6) və əks soyuducu (7) ilə təchiz olunur. Reaksiya üçün lazımi qədər asetilen yuxarıda göstərilmiş qurğuda (bax səh.) alınır. Sonra katalizator məhlulu və tutucunu (16) soyutmaq üçün qarışıq hazırlanır. Katalizator məhlulu həcmi 500 ml olan odadavamlı kolbada hazırlanır, kolbaya 1,8q HgO, 3q $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, və 150 ml distillə suyu tökülür və onun üzərinə ehtiyatla qarışdıraraq-qarışdıraraq 15 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. HgO və $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ həll olduqdan sonra həmin katalizator məhlulu reaktora (8) tökülür, soyuducuya (7) su buraxılır və sonra reaktor qızdırılır.



Şəkil 63. Asetilenin hidratlaşması qurğusunun sxemi. 1,2-kranlar; 3-qazometr; 4,12-CaCl₂ boruları; 5-reometr; 6-kontakt termometri; 7-əks soyuducu; 8-reaktor; 9-qoruyucu şüşə qabı; 10-barboter; 11-köynək; 13-elektrik sarğısı; 14-tənzimləyici rele; 15-avtotransformator; 16-tutucu; 17-Düar qabı.

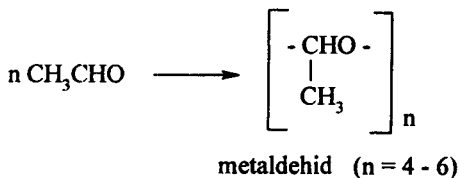
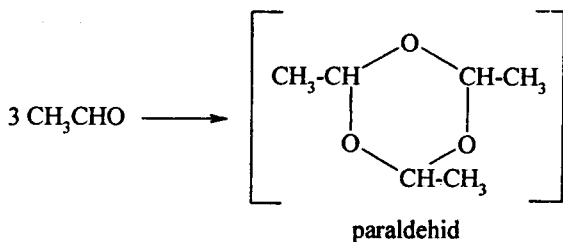
Tutucunu (16) soyutmaq üçün qarışıq 700 ml aseton dan və quru buzdan hazırlanır. Bunun üçün 700 ml aseton Düar qabına tökülür və sonra onun üzərinə ehtiyatla xırdalanmış quru buz əlavə edilir. Sonra tutucu (16) tərəzidə çəkilir, çəkisi müəyyən edildikdən sonra o, soyuducu qarışığın içinə salınır və qurğuya birləşdirilir.

DİQQƏT! Katalizator məhlulunun, eləcə də soyuducu qarışığın hazırlanması rezin əlcək və qoruyucu eynəkdən istifadə etməklə sorucu şkafda aparılır.

Reaktorda temperatur 95°C-yə çatanda 9 l asetylen 70ml/dəq sürətlə reaktora verilir, asetylenin verilmə sürəti kran

(2) ilə tənzim olunur, bu halda kran (1) açıq saxlanılır. Asetileni reaktora tam verib qurtarandan sonra qızdırılma dayandırılır və tezliklə barboter asetilen xəttindən ayrılır, bununla katalizator məhlulunun geri qayıdıb, qoruyucu qaba (9) dolmasının qarşısı alınır. Sonra tutucu (16) qurğudan ayrılır, Düar qabından çıxarılır və otaq temperaturunda üzərində kondensat damcılarının əmələ gəlməsi qurtarıncaya qədər saxlanılır. Sonra tutucunun üzəri süzgeç kağızı ilə qurudulur, tərəzidə çəkilir və alınan asetaldehidin kütləsi müəyyən edilir.

Beləliklə, sintez edilmiş asetaldehidi metaldehid və paraldehidə oliqomerləşdirmək üçün asetaldehid olan tutucu 20 dəqiqə müddətində Düar qabına salınır. Sonra həcmi 25 ml olan yastıdıbli kolbaya 1-2 damcı sulfat turşusu damızdırılır və texniki tərəzidə çəkilir. Həmin kolbanın ağzı tıxacla bağlanılır və sonra o, quru buzla farfor kasada soyudulur. Bundan sonra tutucuda olan asetaldehid tez bir zamanda kolbaya tökülür, çalxalanır və 20 dəqiqə soyuqda saxlanılır. Kolbada aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



Kolba 20 dəqiqədən sonra quru buzun içərisindən çıxarılır, otaq temperaturunda saxlanılır, kolbanın üzəri su damcılarından süzgeç kağızı ilə təmizlənir, texniki tərəzidə çəkilir, paraldehi-

din və metaldehidin kütləsi təyin edilir. Təcrübənin nəticələri aşağıdakı cədvəldə qeyd edilir:

Reaksiya üçün verilən asetilenin miqdarı, l	Alınmışdır, q		Asetilenin çevrilmə dərəcəsi, %	Çıxım, % (mol)		Oliqomerləşmə reaksiyası zamanı asetaldehid itkisi, %
	Asetaldehid	Metaldehid Və paraldehid qarışığı		Asetaldehid	Meta- və paraldehid qarışığı	

ÇALIŞMALAR

1. Asetilen laboratoriyada və texnikada hansı üsullarla alınır?
2. Sintez edilmiş asetilen qarışıqlardan necə təmizlənir?
3. Asetileni almaq üçün istifadə olunan karbid üsulunun müsbət və mənfi cəhətlərini göstərin.
4. Nə üçün asetilenin iştirakı ilə aparılan işlər sorucu şkafda yerinə yetirilir?
5. Sənayedə asetilenin tətbiq sahələrini göstərin.
6. Asetaldehidin alınması üsullarını göstərin. Asetilenin hidratlaşması zamanı hansı əlavə məhsullar alınır?
7. Asetilenin hidratlaşması reaksiyasında işlədilən katalizator məhlulu necə hazırlanır?
8. Asetilenin hidratlaşması reaksiyası hansı şəraitdə aparılır və bu işin əsas məqsədi nədir?
9. Reaksiya nəticəsində alınan asetaldehidin miqdarı necə hesablanır?
10. Alınmış asetaldehid hansı şəraitdə oliqomerləşdirilir və paraldehid və metaldehid qarışığının asetaldehidə görə çıxımı necə hesablanır?

ƏDƏBİYYAT

1. *Əhmədov Ş.T., Mirzəyev B.M.* Neft kimyasından laboratoriya məşğələləri. Bakı, 1964.
2. *Şixalizadə B.S., Atakışiyeva M.R.* Neft kimyasından təcrübə məşğələləri. Bakı, Maarif, 1965.
3. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М.: 1971, 264с.
4. *Колесникова Л.П.* Анализ прямогонных бензинов методом жидкостной хроматографии. М., 1979, 48 с.
5. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / Н.Н.Абрютина, В.В.Абушева, О.А.Арефьев и др. / Под ред. А.И.Богомолова, М.Б.Темянка, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
6. *Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.Н.* Технология нефтехимического синтеза. М., Химия, 1985, 600 с.
7. *Богомолов А.И., Гайле А.А. и др.* Химия нефти. Л., Химия, 1986.
8. *Богомолов А.И., Гайле А.А. и др.* Химия нефти и газа. Л., Химия, 1986.
9. *Большаков Г.Ф.* Сероорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986, 246 с.
10. *Mirzəyeva M.R.* Neftin kükürlü birləşmələri, onların təyini və ayrılması üsulları. Metodik göstəriş. Bakı, 1986.
11. Нефтепродукты. Методы испытаний. ч. 1-2. М.: Изд-во стандартов, 1987.
12. *Большаков Г.Ф.* Азоторганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1988, 214 с.
13. Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов / Под ред. В.А.Проскурякова, Н.Е.Драбкина. Л.: Химия, 1989, 424 с.
14. *Mirzəyeva M.R.* Neft məhsullarının özlülüyü və onun təyini üsulla-

п. Metodik göstəriş. Bakı, 1990.

15. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учебное пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. Л., Химия, 1990. 240 с.
16. *Bayramov M.R., Mirzəyeva M.R., Hacıyev M.M.* Neft kimyasından təcrübə məşğələləri. Bakı, 2000, 282s.
17. *Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R.* Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez. Bakı, 2003, 562s.
18. *Rüstəmov M.İ., Abbasov V.M., Məhərrəmov A.M., Səlimova N.Ə., Seyidov Z.S., Abbasov M.M.* Əsas üzvi və neft kimya sintezi. Bakı, 2003, 255s.
19. *Axmetov S.A., İsmiyarov M.X., Verevkin A.P., Dokuchaev E.S., Malıшев Ю.М.* Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа. М.: «Химия», 2005, 735с.
20. *Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R.* Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez (*ikinci nəşri*). Bakı, 2006, 604s.
21. *Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R., Məmmədov İ.Q.* NMR spektroskopiyasında müasir metodlar. Bakı, 2006, 140s.
22. *Гаджиев М.М., Байрамов М.Р.* Технология органических веществ. Баку, 2006, 300с.

*prof. Musa Rza oğlu Bayramov,
prof. Meyvəddin Mahmud oğlu Hacıyev,
dos. Mənsurə Rza qızı Mirzəyeva,
k.e.n. İbrahim Qərib oğlu Məmmədov*

NEFT KİMYASI VƏ NEFT-KİMYA SİNTEZİNDƏN PRAKTİKUM

Yığılmağa verilmişdir: 15.09.2006

Çapa imzalanmışdır: 13.10.2006

360 səh. Tiraj 500

«MBM» MMC mətbəəsində

çap olunmuşdur