

**A.M. MƏHƏRRƏMOV, M.R. BAYRAMOV
İ.Q. MƏMMƏDOV, G.M. BAYRAMOVA**

**KARBOHİDROGEN
XAMMALININ
KİMYƏVİ EMALI**

Ali məktəblər üçün dərslik

*Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin
Elmi-Metodik Şurasının «Kimya və kimya
texnologiya» bölməsinin 145 sayılı 19.12.2012-ci
il tarixli iclas protokolu ilə təsdiq edilmişdir
(AR TN, Əmr №2337, 24.12.2012)*

**ÇAŞIOĞLU
2012**

Elmi redaktor:

Akademik V.M. Fərzəliyev

Rəyçilər:

*kimya elmləri doktoru, professor E.İ. Əhmədov
kimya elmləri namizədi, dosent V.S. Həsənov
kimya elmləri namizədi, dosent Ş.Z. Qasımova*

**Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R.,
Məmmədov İ.Q., Bayramova G.M.**

KARBOHİDROGEN XAMMALININ KİMYƏVİ EMALI

Ali məktəblər üçün dərslik.
Bakı, Çəşioğlu. 2012, 360 səh.

Dərslikdə neft xammalının termiki emalı prosesləri zamanı radikalların termiki əmələ gəlməsi və onların reaksiyaları, karbohidrogenlərin qaz və maye fazalarda çevrilmələri, piroliz, pirokarbonun əmələ gəlməsi, neft koksunun əmələ gəlməsinin nəzəri əsasları, oksidləşmiş bitumun və pekin alınması şərh olunmuşdur. Kitabın termokatalitik çevrilmələri hissəsində katalitik krekinq, krekinq qazları əsasında yüksək oktanlı benzinlərin alınması, hidrogen mühitində hidrokatalitik proseslər, eləcə də yanacaq, sürtgü yağları və onları əlavələr ətraflı verilmişdir.

Dərslik ali məktəb tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Eləcə də neft-kimya sənayesində çalışan elmi işçilər, kimyaçı mühəndislər, doktorantlar üçün də faydalı ola bilər.

M $\frac{1705000000-712}{082-12}$

© «Çəşioğlu» nəşriyyatı, 2012

ÖN SÖZ

Müasir mühərriklərdə istifadə olunan neft məhsullarının keyfiyyətinə qarşı daha ciddi tələblər qoyulur. İstifadə olunan neft məhsullarının (yanacaqlar, yağlar və s.) keyfiyyəti onların kimyəvi tərkibilə müəyyən edilir. Bununla belə, müasir tələblərə cavab verən yanacaq və yağların alınması yalnız zəngin kimyəvi tərkibli neftlə mümkün deyildir. Bundan ötrü ən müasir neft emalı proseslərinin yaradılması tələb olunur. Bununla əlaqədar hazırda inkişaf etmiş ölkələrdə, eləcə də Azərbaycanda günün tələblərinə cavab verən yanacaq və digər neft məhsulları istehsal edən müasir qurğular fəaliyyət göstərir. Bu gün sənaye miqyasında fəaliyyət göstərən kimya komplekslərini idarə etmək və daha keyfiyyətli neft məhsullarının istehsalına nail olmaq üçün müasir dövrün tələblərinə cavab verən gənc kimyaçı mütəxəssislərin yetişdirilməsi tələb olunur.

Bununla bərabər, Azərbaycanın uzun onilliklər dünya neft elminin mərkəzlərindən biri olması, ölkəmizdə müasir texnoparkların yaradılması, dünya elminin son nailiyyətlərini əks etdirən avadanlıqların Bakıya gətirilməsi və digər amillər neft karbohidrogenlərinin emalında yeni yanaşmaların işlənib hazırlanmasına ehtiyac yaradır.

Bütün qeyd edilənləri nəzərə alaraq tərtib olunan bu dərslikdə karbohidrogenlərin termiki və termokatalitik çevrilmələrinin qanunauyğunluqları, müxtəlif məhsulların istehsalını əks etdirən proseslərin elmi əsasları, eləcə də neft emalı proseslərində elmin nailiyyətləri ilə əlaqədar son məlumatların tələblərə çatdırılması nəzərdə tutulmuşdur.

Əminik ki, bu dərslik tələbələr, müəllimlər və bu sahədə işləyən mütəxəssislər üçün faydalı mənbə olacaqdır. Bununla bərabər, bildiririk ki, dərsliklə bağlı iradlar və təkliflər müəlliflər tərəfindən minnətdarlıqla qəbul olunacaq və onlar təkrar nəşr zamanı nəzərə alınacaqdır.

Birinci fəsil

NEFT XAMMALININ TERMİKİ EMALI PROSESLƏRİNİN ELMİ ƏSASLARI

1.1. Termiki proseslərin növləri və təyinatı

Termiki proses dedikdə, neft xammalının katalizatorsuz kimyəvi çevrilmələri-parçalanma (krekinq) və sıxlaşma (kondensləşmə) reaksiyalarının cəmi nəzərdə tutulur. Termiki proseslər zamanı alınan məhsulun keyfiyyətinə, material balansına və çeşidinə təsir edən əsas parametrlər-xammalın keyfiyyəti, təzyiq, temperatur və termoliz müddətidir.

Müasir neft emalı sənayesində termiki proseslərin aşağıdakı növlərindən istifadə olunur: krekinq, koklaşma, piroliz, texniki karbonun-, pekin-, neft bitumunun alınması.

1. *Termiki krekinq* – yüksək temperatur (500-540°C) və təzyiqdə (2-4 MPa), yuxarı temperaturda qaynayan distillat və ya qalıq məhsulların termoliz prosesidir.

XX əsrin başlanğıcı və ortalarına qədər neftin düz distillə-sindən alınan benzinin miqdarı (~20%-ə qədər) günün tələbini ödəmədiyinə görə neftin ağır qalıqlarının termiki krekinq prosesindən istifadə olunmuşdur. Termiki krekinqdən alınan benzinin oktan ədədi düz distillə benzinindən yüksək olsa da, kimyəvi davamlılığı aşağı olur. Buna görə də daha səmərəli katalitik proseslər, o cümlədən katalitik krekinq, katalitik riforminq, alkilləşmə və s. işlənilib hazırlanmış və bundan sonra termiki krekinq öz əvvəlki sənaye əhəmiyyətini müəyyən qədər itirmişdir. Hazırda termiki krekinqdən əsasən koklaşma və termoqazoyl qurğularında xammal kimi işlədilən distillatların hazırlanmasında istifadə olunur.

Ağır neft qalıqlarının emalında istifadə olunan bu prosesin başqa bir növü olan visbkrekinq müasir neft emalı sənayesində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Visbkrekinq qismən dərin termoliz prosesi olub aşağı təzyiq (1,5-3 MPa) və temperatur-

da qazan yanacaqlarının özlülüyünü aşağı salmaq üçün aparılan bir prosesdir.

2. Koklaşma – ağır neft qalıqlarının və ya yüksək temperaturda qaynayan aromatiklərlə zəngin distillatların çox da yüksək olmayan təzyiq və temperaturda (470-540°C) uzun müddətli termoliz prosesidir. Koklaşmanın əsas məqsədi istifadə olunan xammalın keyfiyyətindən asılı olaraq müxtəlif markalarda neft koksunun istehsalıdır. Koklaşma prosesi zamanı əlavə məhsullar, o cümlədən az yararlı qazlar, aşağı keyfiyyətli benzin və qazoyl da alınır.

3. Piroliz bəzi əlamətlərinə görə (aşağı təzyiq və qısa müddətdə aparılma) termiki krekinqin yüksək temperaturda (750-800°C) aparılan növüdür. Piroliz prosesindən əvvəllər əsasən aromatik karbohidrogenlərin alınması məqsədilə istifadə olunmuşdur. Lakin daha səmərəli metodlar (riforinq və digər) işlənilib hazırladıqdan sonra piroliz prosesi öz əvvəlki əhəmiyyətini demək olar ki, itirdi. Bu zaman etilenə (xüsusilə), propilenə olan tələbat çox kəskin artdı. Bununla əlaqədar piroliz prosesinin modifikasiya olunmuş növü yaradılmış və bu gün də ondan geniş miqyasda istifadə olunur.

Piroliz prosesinin əsas məqsədi C₂-C₄ olefin karbohidrogenlərinin alınmasıdır. Xammal kimi əsas qaz halında olan yüngül və ya orta neft distillatlarından istifadə olunur. Proses zamanı əlavə məhsul kimi çox sayda karbohidrogen saxlayan aromatiklərlə zəngin maye fraksiya da alınır.

4. Texniki karbonun (duda) alınma prosesi – aromatiklərlə zəngin ağır neft distillatlarının daha yüksək (>1200°C) temperaturda, aşağı təzyiq və qısa müddətdə termolizidir. Bu prosesə olefin tərkibli qazların alınması kimi deyil, yüksək dispersiyə malik bərk karbonun alınmasını təmin edən pirolizin sərt növü kimi baxmaq olar.

5. Neft peklərinin alınması – neft emalı sənayesində son vaxtlar tətbiq olunmuş ağır distillatlar və ya qalıq xammalın aşağı təzyiq, mülayim temperatur (360-420°C) və uzun müddətli termoliz prosesidir. Proses zamanı məqsədyönlü məhsulla

(pek) yanaşı, qazlar və kerosin-qazoyl fraksiyaları da alınır.

6. Neft bitumlarının alınması-ağır neft qalıqlarının (qudronlar, asfaltitlər) atmosfer təzyiqində və 250-300°C temperatürdə uzun müddət oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesidir.

1.2. Neft karbohidrogenlərinin termiki çevrilmələrinin kimyəvi termodinamikasının əsasları

Neft və neft fraksiyalarının tərkibi müxtəlif növ karbohidrogenlərdən ibarət olduğundan onların kənar təsirlərə qarşı davamlılıqları da bir-birindən nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqlənirlər. Bundan sənaye əhəmiyyətli məhsulların istehsalında istifadə olunan destruktiv emal proseslərin təşkilində geniş istifadə olunur. Bu zaman əsas istiqamətin seçilməsində ehtimal olunan reaksiyaların mexanizmləri ilə əlaqədar ilkin nəzəri təhlillər aparılır. Neft və neft fraksiyalarının termiki emalı zamanı enerjinin müxtəlif struktur və rabitələr üzrə paylanma sürəti xeyli fərqləndiyindən molekulların sistemdə termiki parçalanması ilə yanaşı əsasən dönən mexanizm üzrə baş verən müxtəlif reaksiyaların da getməsi müşahidə olunur. Məlum olduğu kimi mümkün reaksiyaların baş vermə ehtimalı və gözlənilən məhsulların tarazlıq tərkibi termodinamikanın qanunlarının tətbiqi əsasında qiymətləndirilir. Bu qiymətləndirməni müəyyən etmək üçün termodinamik göstəricilərin (ΔG , ΔH və ΔS) parametrlərdən asılılığı, yəni (T , P , ...) məlum olmalıdır. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, istənilən reaksiya zonasında ehtimal olunan istiqamətin nizamlanması energetik dəyişikliyin təsirindən asılıdır. Hər hansı kimyəvi-texnoloji prosesin sərbəst enerjisi

$$\Delta G_r = \sum_{i=0}^n \Delta G_{r.məh..} - \sum_{i=1}^m \Delta G_{xammal}$$

ifadəsi ilə təyin olunur. n – reaksiyada iştirak edən m – xammalın tərkibindəki aktiv komponentlərin sayıdır.

Ona görə də neft karbohidrogenlərinin destruktiv emalı,

məs. termiki krekinq zamanı prosesdə iştirakı ehtimal olunan hər bir karbohidrogenin termodinamik dayanıqlığı əvvəlcədən müəyyən edilir, yəni sərbəst Hibbs enerjisinin temperatura görə dəyişməsi təyin olunur:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Kimyəvi reaksiyaların termodinamik cəhətdən getmə imkanı, prosesdə sərbəst Hibbs enerjisinin qiymətinin dəyişməsi ilə müəyyən edilir. Reaksiya Hibbs enerjisinin mənfi qiymətində ($\Delta G < 0$) əsas reaksiya məhsulunun alınması istiqamətinə, yəni soldan sağa tərəf yönəlir. Asetilen müstəsna olmaqla, bütün karbohidrogenlər üçün temperaturun artması ilə Hibbs enerjisi də artır. Hər bir molekulun sərbəst enerji ehtiyatı nə qədər çoxdursa, onun stabilliyi bir o qədər az olur, başqa sözlə temperaturun artması ilə karbohidrogenlərin termodinamiki davamlılığı (asetilen müstəsna olmaqla) azalır. Alkan və tsikloalkanların Hibbs enerjisi sürətlə, alken və aromatiklərininki isə tədricən artır. Ona görə də müxtəlif sinif karbohidrogenlərin termodinamiki davamlıq nisbətləri temperaturdan asılı olaraq dəyişir. Beləliklə, alkanların alkenlərə emalı üçün yüksək temperatura qədər adi qızdırma kifayətdir. Sistemin ümumi termodinamiki tarazlığı vaxtdan asılı olaraq dərin çevrilmə istiqamətinə (H_2 , CH_4 , qətran, koksun alınması) yönəlir və beləliklə, vaxt sistemin vəziyyətini müəyyən edən əsas parametrlərdən biri olur. Yüksək temperaturlarda gedən proseslərdən alınan məhsulun son tərkibi nəzərə çarpacaq dərəcədə kinetik qanunauyğunluqlarla müəyyən olunur. Əgər aparılan prosesin məqsədi yüksək çıxımla alkenlər almaqdırsa, onda sistemin son termodinamiki tarazlığa yaxınlaşmasına imkan vermədən prosesi onun aşağı qatılığında saxlamaq lazımdır.

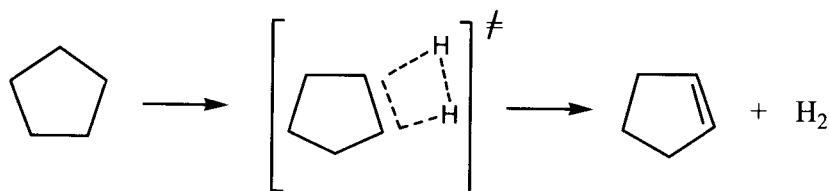
Karbohidrogenlərin termiki reaksiyaları əsasən zəncirvari-radikal mexanizm üzrə gedir.

Alkanların zəncirvari-radikal mexanizm üzrə termiki çevrilmələrini 1934-cü ildə amerikalı kimyaçı alim F.Rays təklif etmişdir. Karbohidrogenlərin yüksək temperaturlarda kimyəvi

çevrilmələrinin nəzəri əsaslarının inkişafında N.N. Semyonovun da böyük rolu olmuşdur.

Karbohidrogenlər temperaturun təsirindən sıqma rabitələri üzrə heterolitik deyil, homolitik parçalanmaya məruz qalır və radikallar əmələ gəlir. Bu C-C əlaqəsinin heterolitik qırılması üçün lazım olan enerjinin ≈ 1200 kC/mol, homolitik qırılması üçün isə ≈ 360 kC/mol olması ilə əlaqədardır. Heterolitik proseslərdə yüksək enerjinin tələb olunması ionların elektrostatik qarşılıqlı təsirinin dəf edilməsi və onların solvatlaşmış vəziyyətdə qeyri-stabil olması ilə bağlıdır. Beləliklə, qeyri-katalitik fazada gedən termiki proseslərdə ion reaksiyaları praktiki olaraq iştirak etmir. Molekulyar reaksiyalar isə çox az rol oynayır.

Molekulyar reaksiyalar elə elementar reaksiyalara deyilir ki, reagentlər və reaksiya məhsulları molekulardan ibarət olur. Bu növ reaksiyalarda yalnız bir aktivləşmiş aralıq kompleks vəziyyəti olur. Məs. tsiklopentanın tsiklopentenə dehidrogenləşməsi molekulyar mexanizm ilə aşağıda göstərilən sxem üzrə getməlidir.



Ümumiyyətlə, karbohidrogenlərlə əlaqədar molekulyar reaksiyaları az yayılmış və karbohidrogenlərin, onların qarışığının termiki reaksiyalarında çox az rol oynayır; doymuş karbohidrogenlər üçün molekulyar reaksiyaların rolunu nəzərə almamaq olar, çünki aralıq radikalın alınması ilə gedən homolitik reaksiyalar çox sürətlə gedir.

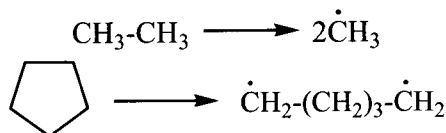
İstənilən zəncirvari proseslər kimi karbohidrogenlərin termiki zəncirvari-radikal parçalanması prosesi də üç mərhələdə gedir:

1. Radikalların əmələgəlməsi (və ya zəncirin başlanması);

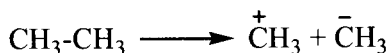
2. Radikalların reaksiyaları (və ya zəncirin davamı);
3. Radikalların rekombinasiya və disproporsionlaşması (və ya zəncirin qırılması).

1.3. Radikalların mono- və bimolekulyar əmələgəlməsi (və ya zəncirin başlanması)

Karbohidrogen molekuluna verilən enerji kimyəvi əlaqənin qırılmasına lazım olan enerjiyə bərabər və ya ondan artıq olarsa, kimyəvi əlaqə qırılır. Əlaqənin qırılmasında iki hal – ikielektronlu əlaqənin qırılması zamanı elektronların müxtəlif atomların orbitallarına və yaxud atomlardan birinin orbitalına keçə bilər. Birinci halda molekulun təbiətindən asılı olaraq əlaqənin homolitik qırılması baş verərək mono- və ya birradikal əmələ gəlir. Bununla da radikalların monomolekulyar əmələ gəlməsi (zəncirin başlanması) baş verir:



İkinci halda isə heterolitik parçalanma nəticəsində iki müxtəlif yüklü ionun əmələ gəlməsini ehtimal etmək olar:



Homolitik reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri (E) istilik effektinə (Q) bərabər olur. Şübhəsiz ki, molekulların ionlara parçalanması üçün sərf olunan istilik radikallara parçalanması üçün sərf olunan istilikdən xeyli yüksək olur. Buna etanın parçalanma reaksiyası misalında baxaq:



Bu reaksiyalarda istilik effekti uyğun olaraq 360 və 1200

kC/mol olur. Arrenius tənliyində ($k=A \cdot e^{-E/RT}$) A-nın təxminən eyni qiymətlərində göstərilən reaksiyaların sürət sabitləri nisbətinin (ω_a/ω_b) qiyməti $e^{\Delta E/RT}$ -yə bərabər olur. ΔE – reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri fərqi olub aşağıdakı qiyməti alır:

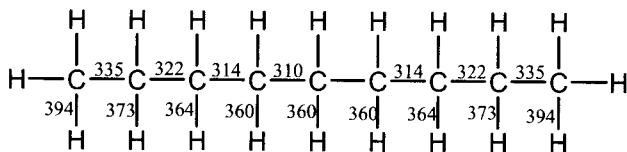
$$\Delta E = 1200 - 360 = 840 \text{ kC/mol}$$

Karbohidrogen molekullarının ionlara termiki parçalanması üçün aktivləşmə enerjisi o qədər yüksək olur ki, adi şəraitdə qaz fazasında bu cür parçalanma baş vermir.

Karbohidrogen molekullarının radikallara parçalanma sürət sabitinin eksponensial vuruğu bir çox hallarda 10^{15} - 10^{17} san^{-1} olur.

Alkanlarda C-H əlaqəsinin qırılma enerjisi həmişə C-C əlaqəsinin qırılma enerjisindən yüksək olur. Məs., etan molekulunda C-C və C-H əlaqələrinin qırılması üçün lazım olan enerji uyğun olaraq 360 və 460 kC/mol-dur. Bu halda C-C və C-H əlaqələrinin qırılma sürət sabitləri nisbəti Arrenius tənliyinə əsasən eksponensial vuruqlar eyni olduqda 600°C -də $\approx 1 \cdot 10^3$ san^{-1} olur, yəni C-C əlaqəsinin qırılmasına nisbətən C-H əlaqəsinin qırılması demək olar ki, baş vermir.

Uzun zəncirli normal quruluşlu parafinlərdə C-C və eləcə də C-H əlaqələrinin qırılması üçün lazım olan enerji molekulun mərkəzi istiqamətində müəyyən həddə qədər azalır:

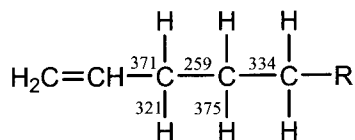


Rəqəmlər kC/molla əlaqələrin enerjilərini göstərir.

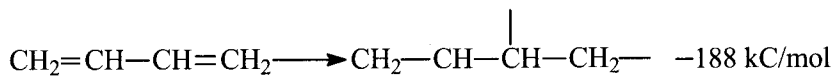
Temperaturun artması ilə əlaqələrin davamlılığındakı fərq azalır və buna görə də mülayim temperaturlarda (400 - 500°C) karbohidrogen zəncirində qırılma molekulun mərkəzində, yüksək temperaturlarda isə qırılma ola bilsin ki, digər əlaqələr üzrə də getsin.

Karbohidrogenlərdə əlaqələrin qırılma enerjisi geniş (≈ 240 -dan 450 kC/mol) intervalda dəyişir. Tsikloalkanlarda C-C əlaqələrinin davamlılığı normal alkanlarla müqayisədə nisbətən aşağı olur.

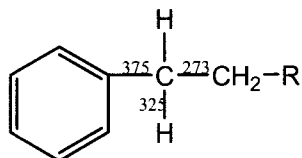
Alken molekullarında ikiqat rabitə yanında C-C və C-H rabitələri digərlərinə nisbətən daha davamlıdır. Lakin ikiqat rabitə ilə qoşulmuş, yəni ona nəzərən β -vəziyyətdə yerləşmiş əlaqənin dözümlülüyü, parafinlərdə həmin rabitənin dözümlülüyündən xeyli aşağı olur:



Alkenlərdə σ -əlaqəsinin saxlanması ilə π -rabitəsinin açılması üçün lazım olan enerji (reaksiyanın istilik effekti) təxminən 249 kC/mol olur. Əgər ikiqat rabitə digər ikiqat rabitə ilə qoşulmuşdursa, onda π -rabitəsinin qırılması üçün enerji 50 kC/mol aşağı olur:



Aromatiklərdə C-C və C-H rabitələri digər karbohidrogenlərə nisbətən davamlı olur. Aromatik həlqə özü ilə qoşulmada olan əlaqənin davamlılığını təxminən ikiqat rabitə ilə qoşulmada olan əlaqə qədər azaldır (rəqəmlər kC/mol-la rabitələrin enerjisini göstərir):



Karbohidrogenlərdə əlaqələrin asan homolitik parçalanması əhəmiyyətli dərəcədə əmələ gələn radikalın davamlığından da asılıdır.

Molekulların radikallara dissosiasiya enerjisi rabitə enerjisindən molekulda cütləşməmiş elektronun başqa əlaqələrlə qoşulma enerjisinin qiymətinə görə fərqlənir. Belə ki, heksafeniletanda $C_{\text{alif.}}-C_{\text{alif.}}$ əlaqəsinin dissosiasiya enerjisi cəmi ≈ 42 kC/mol-a bərabərdir:

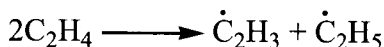
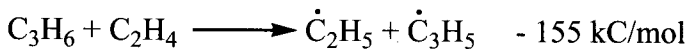


Əlaqənin qırılma enerjisini bilməklə molekulun həmin əlaqə üzrə parçalanma sürət sabitinin qiymətini aşağıdakı düsturla hesablamaq olar:

$$k = 10^{16 \pm 1} \cdot e^{-D/RT},$$

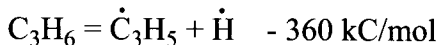
D – əlaqənin qırılma enerjisidir.

Radikallar yalnız monomolekulyar deyil, bimolekulyar reaksiya üzrə də əmələ gələ bilər:



Belə reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri onların istilik effektlərinə bərabər və yaxud 4-8 kC/mol yüksək olur.

Etilen propilen qarışığında bimolekulyar reaksiya monomolekulyar reaksiyadan xeyli sürətlə gedir:



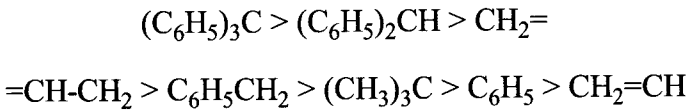
Təzyiqin artması və temperaturun azalması ilə monomolekulyar parçalanma sürətinə nisbətən bimolekulyar əmələgəlmə sürəti artır. Bir çox hallarda radikalların bimolekulyar reaksiya üzrə əmələgəlmə sürəti, molekulun monomolekulyar

parçalanma ilə əmələgəlmə sürətindən yüksək olur.

1.4. Radikalların reaksiyaları (zəncirin davamı)

Termiki krekinq zamanı reaksiya məhsullarının əsas kütləsi aşağıda göstərilən mexanizmlər üzrə radikalların reaksiyaları hesabına əmələ gəlir.

Radikallar kimyəvi doymamış hissəciklər olub, yüksək reaksiya qabiliyyətinə malikdirlər. Radikalların stabilliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır, reaksiyayagirmə qabiliyyəti isə artır:

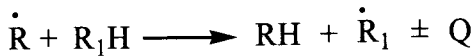


Radikallar aşağıda göstərilən reaksiyalara daxil olur:

- a) əvəzolma (hidrogen atomunun qopması);
- b) birləşmə;
- c) parçalanma;
- d) izomerləşmə.

a) əvəzolma (hidrogen atomunun qopması)

Bu reaksiya Q istilik effektindən



asılı olaraq E aktivləşmə enerjisi ilə gedir. Bu asılılıq Polyani-Semyenov qaydasına əsasən karbohidrogen radikallarının karbohidrogen molekulları ilə reaksiyaları üçün $\pm 6 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ dəqiqliklə xarakterizə olunur.

Ekzotermik reaksiyalar üçün $-E_a = 48 - 0,25 Q$,

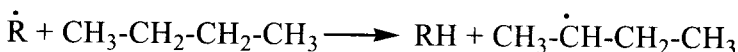
Endotermik reaksiyalar üçün $-E_a = 48 + 0,75 Q$.

Karbohidrogen molekulunda C-H rabitələri davamlığı ilə bir-birindən nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqli olduqda, radikalın molekulla reaksiyası yüksək selektivliklə gedir. Məsələn, metil radikalının propilenlə mümkün olan reaksiyalarına baxdıqda



eksponensial vuruqlar eyni olduqda Polyani-Semyenov qaydası ilə tapılmış aktivləşmə enerjiləri uyğun olaraq 29, 54 və 54 olduğu görünür. Aktivləşmə enerjisinin qiymətində olan 25 kC/mol fərq 727°C-də sürət sabitindəki 20 dəfə fərqə uyğun gəlir. Bu onu göstərir ki, birinci reaksiya, yəni allil radikalının alınması ilə gedən reaksiya ikinci və üçüncü reaksiyalardan 20 dəfə sürətlə gedəcəkdir.

Alkil radikalının alkanlarla reaksiyasının aktivləşmə enerjisi 40-50 kC/mol olur.

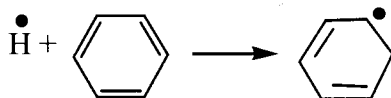
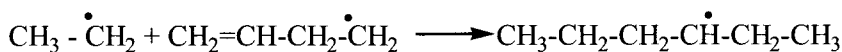


Molekuldan müxtəlif hidrogen atomunun radikalla qoparıma reaksiyasının aktivləşmə enerjisini bilməklə verilmiş temperaturda reaksiyanın sürət sabitini və onların nisbətini müəyyən etmək olar. Molekuldakı birli, ikili, üçlü hidrogen atomlarının sayını nisbi sürətə vurmaqla uyğun radikalların əmələgəlmə ehtimalını müəyyən etmək olar. Məsələn, 600°C temperaturda n-butan misalında birli və ikili butil radikalının əmələgəlmə ehtimalı 3:4 nisbətində olur.

Parafinlərin sadə nümayəndələri üçün hesablanmış qiymətlər təcrübi qiymətlərlə praktiki olaraq uyğun gəlir.

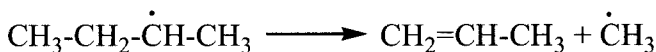
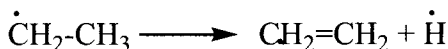
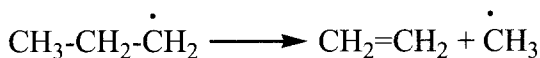
b) birləşmə reaksiyası. Radikal doymamış karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsirdə olarkən hidrogen atomunu qoparmaqla yanaşı ikiqat rabitə üzrə birləşmə reaksiyasına da daxil ola bilər (β-parçalanmanın əksi reaksiyası).





Birləşmə reaksiyalarında da aktivləşmə enerjisi istilik effektindən asılıdır. Radikalların ikiqat rabitə üzrə birləşməsi istiliyin ayrılması (76-105 kC/mol) ilə gedir. Polyani-Semyonov qaydası ilə hesablanmış aktivləşmə enerjisi 22-29 kC/mol təşkil edir. Hidrogenin benzola birləşmə reaksiyası üçün istilik effekti 160 kC·mol⁻¹-dən yüksək, aktivləşmə enerjisi isə cəmi ≈8 kC·mol⁻¹ təşkil edir.

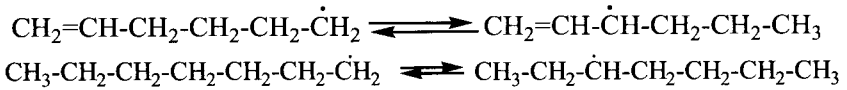
c) **parçalanma.** Radikalların parçalanması nəticəsində doymamış molekul və molekul çəkisi nisbətən az olan yeni radikal əmələ gəlir. Parçalanma cütləşməmiş elektron saxlayan karbon atomuna nəzərən β-vəziyyətdə C-C və ya C-H əlaqəsi üzrə gedə bilər:



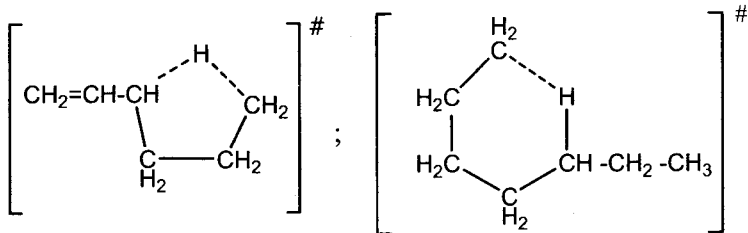
Parçalanma reaksiyası π-əlaqəsi üzrə birləşmə reaksiyasının əksidir və onların aktivləşmə enerjilərini də Polyani-Semyonov qaydası üzrə təyin etmək olar.

Əgər radikal müxtəlif istiqamətlərdə parçalana bilərsə, onda müxtəlif əlaqələr üzrə parçalanma ehtimalı ilk növbədə mümkün olan reaksiyaların istilik effektlərinin nisbəti ilə müəyyən edilir. Məsələn n-heksil radikalının parçalanması üçün

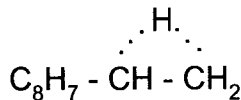
b) izomerləşmə. Radikalın izomerləşməsi molekul daxili hidrogen atomunun qopması ilə gedir:



Göstərilən reaksiyaların tsiklik aralıq aktivləşmiş kompleksin yaranması ilə getməsi təsəvvür olunur:



Radikalların 1,4-, 1,5-izomerləşmələrindən başqa 1,6- və 1,7-izomerləşmələri də gedə bilər. Lakin 1,2-, 1,3-izomerləşmə reaksiyaları praktiki olaraq getmir. Bu tsikillərdə yaranan gərginlik enerjisi ilə əlaqədardır. Məsələn, aktivləşmiş kompleksdə üçüzvlü tsikildə gərginlik enerjisi $147 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ -ə bərabər olur, bu səbəbdən

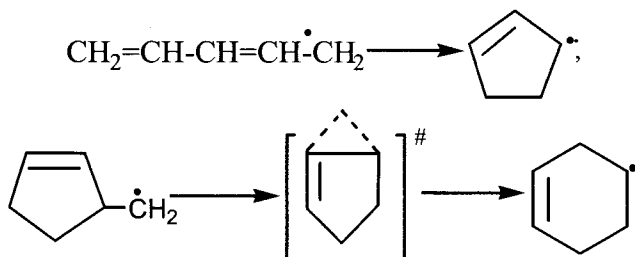


$E_{1-2} \approx 189 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ qiymət alır. Digər izomerləşmə reaksiyaları üçün aşağıdakı qiymətlər ($\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$) alınır.

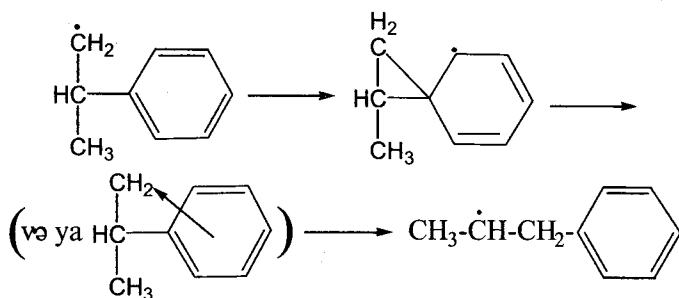
1→3	174	2→1	210
1→4	86	3→1	204
1→5	53	4→1	120
1→6	69	5→1	87

1→7	82	6→1	103
1→8	95	7→1	116
8→1	1256		

Molekul daxili birləşmə reaksiyası ilə radikalın aşağıda göstərilən sxem üzrə izomerləşməsi də mümkündür.



Aromatiklər üçün fenil radikalının 1,2-keçidi müşahidə olunur ki, bu da molekul daxili birləşmənin alınması ilə əlaqədardır:



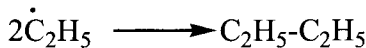
Alkil radikalının izomerləşməsi az müsbət istilik effekti ilə gedir. Prosesin aktivləşmə enerjisi 50-90 kC/mol təşkil edir.

Arenlərdə aralıq üçüzvlü tsiklin yaranması alkil radikalına nisbətən xeyli asan gedir.

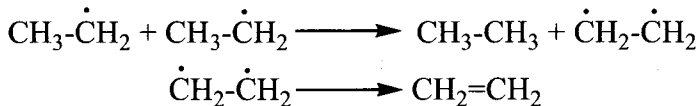
e) Zəncirin qırılması (və ya rekombinasiya). Zəncirin qırılması aşağıda göstərilən reaksiyalar üzrə baş verir:

–Radikalların rekombinasiyası. Bu reaksiya molekulların

monomolekulyar reaksiya üzrə radikallara parçalanmasının əksidir.



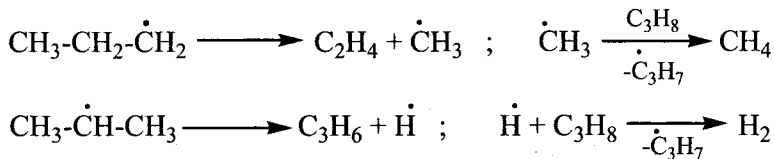
–*Radikalların disproporsionlaşması.* Buna radikalın radikalı ilə əvəzlənmə reaksiyası kimi də baxmaq olar.



Rekombinasiya və disproporsionlaşma reaksiyalarının aktivləşmə enerjiləri sıfıra bərabərdir. Bu halda eksponensial vuruq toqquşmaların sayına bərabər olur.

1.5. Qaz fazasında karbohidrogenlərin termiki çevrilmələri

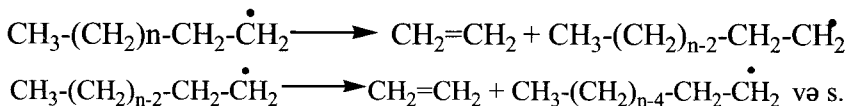
1.5.1. Alkanların çevrilmələri. Alkanların termiki parçalanması aşağı molekullu parafin və olefinlərin alınması ilə nəticələnir. Termiki parçalanma məhsullarının tərkibi radikal-zəncirvari reaksiya mexanizmi ilə yaxşı izah olunur. Alkan molekulundan hidrogen atomunun qopması ilə əmələ gələn radikalın parçalanması reaksiya məhsulunun tərkibini müəyyən edir. Məsələn, propan misalında birli və ikili propil radikalı əmələ gələ bilər ki, bunların da parçalanmasından etilen və metan, propilen və hidrogen alınır:



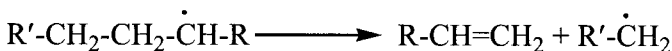
Aşağı parafinlərin parçalanmasından alınan məhsulların

tərkibi zəncirvari reaksiya ilə daha yaxşı izah olunur.

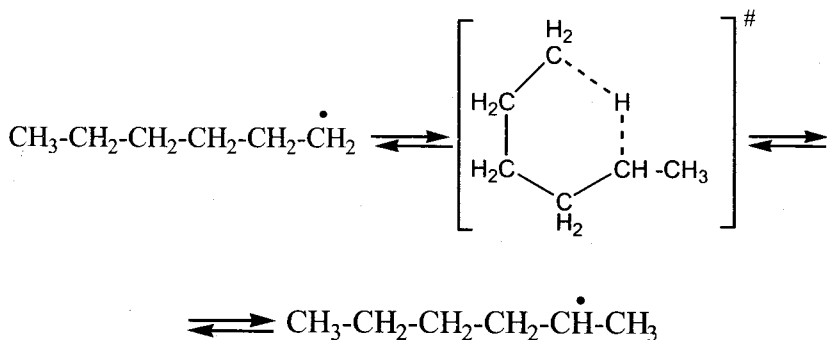
Termiki krekinq şəraitində uzun zəncirli normal parafinlərdən əmələ gələn birli radikalların parçalanmasından alınan



reaksiya məhsullarının tərkibində etilenin miqdarca daha çox olması gözlənilə bilər; eləcə də, ikili radikalın parçalanmasından da birli radikal əmələ gəlir:



Əmələ gəlmiş birli radikalın parçalanması nəticəsində də etilen əmələ gəlir. Lakin təcrübədən alınan etilen miqdarca reaksiya sxemi üzrə gözlənilən miqdardan xeyli az alınır. Bu karbohidrogen zəncirində karbon atomlarının sayı beşdən çox olan halda birli radikalların ikili radikallara izomerləşməsi ilə izah olunur:



Dönən reaksiyanın getməsi nəticəsində parçalanma reaksiyasına nisbətən temperaturdan asılı olaraq (aşağı temperaturlarda) izomerləşmə reaksiyası üstün olur. Təcrübi reaksiya məhsullarının tərkibi birli və ikili radikalların tarazlığa uyğun

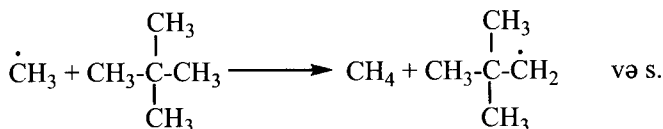
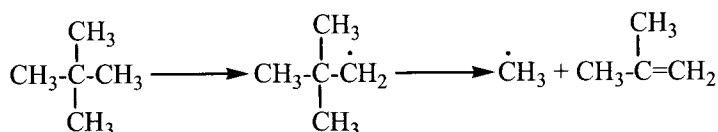
parçalanma sürəti ilə uyğun gəlir.

Birli radikalların ikili radikallara izomerləşməsi $R^{\cdot}_{\text{birli}} \leftrightarrow R^{\cdot}_{\text{ikili}}$ 21-33 kC·mol⁻¹ istiliyin ayrılması ilə gedir. Ona görə də:

$$R^{\cdot}_{\text{birli}} / R^{\cdot}_{\text{ikili}} \approx e^{21000+33000/RT}$$

temperaturun artması ilə tarazlıqda olan sistemdə ikili radikalların qatılığı azalır, birli radikalların qatılığı isə artır. Bu da etilenin çıxımının artmasına səbəb olur.

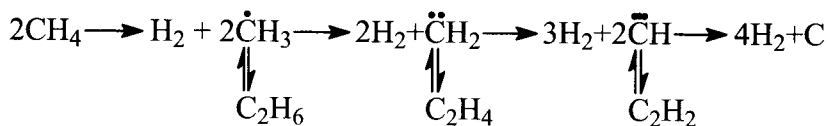
Termiki krekinq şəraitində izoparafınların parçalanma məhsullarının tərkibi də zəncirvari radikal mexanizmi ilə yaxşı izah olunur. Məsələn, izopentanın zəncirvari parçalanma məhsulları yalnız izobutilen və metandan ibarət olmalıdır:



Doğrudan da təcrübədən bərabər miqdar izobutilen və metan alınır.

Parafınların zəncirvari radikal mexanizmi üzrə krekinqindən görünür ki, alınan alkenlərdə ikiqat rabitə α -vəziyyətində olur.

Parafin karbohidrogenlərindən metan daha davamlıdır. Onun termodinamiki termiki destruksiya olunması 560°C-dən yüksəkdə mümkündür. Amma reaksiyanın nəzərə çarpacaq sürəti 1000°C-dən yüksək temperaturda baş verir. Bu zaman əsas reaksiya məhsulları olan karbon və hidrogendən əlavə etan, etilen, asetilen və arenlər də əmələ gəlir. Bu birləşmələrin əmələgəlmə sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



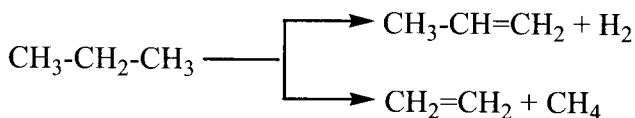
Aromatiklər ikinci sintez nəticəsində – asetilen və etilenin qarşılıqlı təsirindən alınır.

Etan metana nisbətən daha davamsızdır, onun destruksiyası təxminən 500°C-də başlayır. Reaksiya 800°C-də yüksək sürətlə gedir:



C-C əlaqəsi üzrə qırılma az gedir.

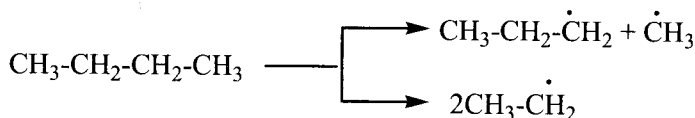
Propan 450°C-də parçalanmaya məruz qalır, özü də iki istiqamətdə:



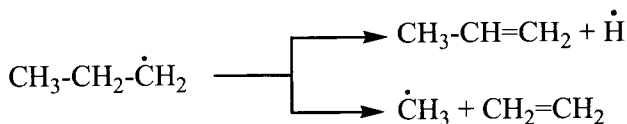
Butandan başlayaraq C-C əlaqəsi üzrə parçalanma üstünlük təşkil edir. Molekul kütləsi artdıqca nisbi krekinq sürəti də artır. Bu molekulun mərkəzinə tərəf C-C əlaqələrinin dissosiasiya enerjisinin azalması ilə izah olunur:

Molekulda karbon atomlarının sayı:	5	6	7	8	10	12	20
Nisbi krekinq sürəti:	1	4	9	10	32	46	120

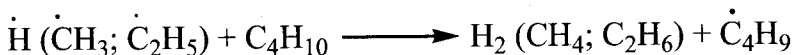
n-Butanın krekinqini aşağıdakı sxemdə göstərildiyi kimi təsvir etmək olar. Əvvəlcə daha zəif C-C əlaqəsi üzrə qırılma hesabına birli radikallar əmələ gəlir (zəncirin fəallaşması):



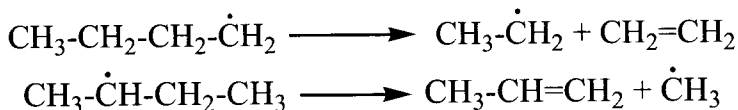
Sonra proses iki mümkün istiqamətdə genişlənir. Birinci istiqamətdə nisbətən davamsız radikallar (CH_3 və yüksək propil radikalı) alınır. Sonra sonuncu termiki krekinq şəraitində β -qaydası üzrə parçalanaraq metil, hidrogen atomu və uyğun olefinlər alınır:



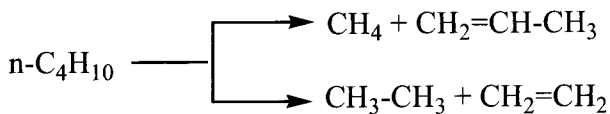
İkinci istiqamətdə parçalanmaya qarşı davamlı, ancaq yüksək reaksiyaya qabil metil, etil radikalları və hidrogen atomu ilkin molekulla reaksiyaya girərək ondan hidrogen atomu qoparır:



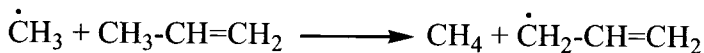
Nəticədə hidrogen, metan, etan və butil radikalları əmələ gəlir, sonra əmələ gəlmiş radikal β -qaydası ilə parçalanmaya məruz qalır:



Proses zamanı əmələ gələn kiçik radikallar yenidən ilkin molekullarla reaksiyaya daxil olur və zəncirvari reaksiya genişlənir. Zəncirin qırılması rekombinasiya və disproporsionlaşma nəticəsində baş verir. Zəncirvari reaksiyalardan alınan məhsulun əsas hissəsi zəncirin böyüməsi mərhələsində əmələ gəlir. Ona görə də n-butanın krekinq prosesini iki paralel reaksiyalar cəmi (sistemi) kimi təsvir etmək olar:



C₃-C₅ alkanların termiki parçalanma prosesi dərinləşdikcə zənciri davam etdirən aktiv radikallarla reaksiyaya daxil ola bilən propilenin sistemdə miqdarı artır. Nəticədə prosesin sürətini azaldan (tormozlayan) az aktiv radikallar (allil) əmələ gəlir:

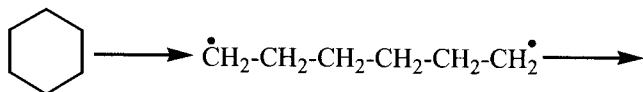


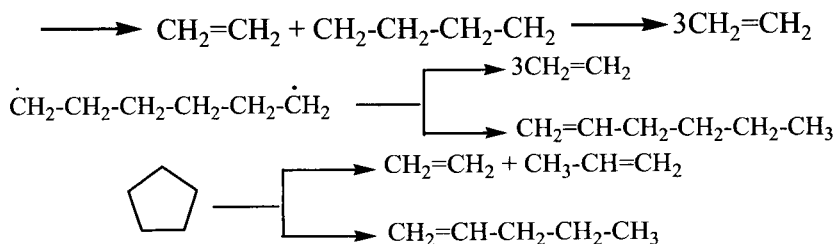
Lakin C₆ və daha yüksək alkanların termiki krekinq dərinliyi artdıqca β-vəziyyətdə ikiqat rabitəyə qoşulmuş zəif C-C rabitə saxlayan alkenlərin alınması hesabına prosesin fəallaşma sürəti artır.

Alkanların zəncirvarı mexanizm ilə termiki krekinqindən görünür ki, əmələ gəlmiş alkenlərdə ikiqat rabitə α-vəziyyətdə olmalıdır və həqiqətən də belə olur, yəni təcrübi nəticələr də bunu təsdiq edir.

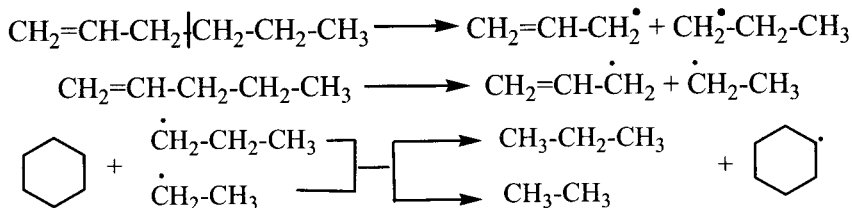
Beləliklə, alkanların termiki parçalanması ilə alınan alkenlər reaksiyanın kinetikasında əsas rol oynayır.

1.5.2. Tsikloalkanların çevrilmələri. Tsiklikparafinlərin elementlərinə qədər parçalanması, tsiklopentanın tsiklopentadienə, tsikloheksanların uyğun aromatiklərə qədər dehidrogenləşməsi termodinamiki cəhətdən daha əlverişlidir. Əslində isə tsikloalkanların termiki parçalanmasından başlıca olaraq aşağı alkenlər (C₂H₄ və C₃H₆), metan, etan, buten, hidrogen və dienlər alınır. Termodinamiki cəhətdən mümkün olan aromatləşmə və eyni sayda karbon atomu saxlayan alkenlərə izomerləşmə reaksiyaları getmir. Əvəzolunmamış tsiklanların parçalanması ilə radikalların əmələ gəlməsi C-C rabitəsinə nəzərən daha davamlı olan C-H əlaqəsinin qırılması hesabına mümkündür. Halqadakı C-C əlaqəsinin qırılması isə biradikalın alınması, sonuncu isə stabil molekulların alınması ilə nəticələnir:

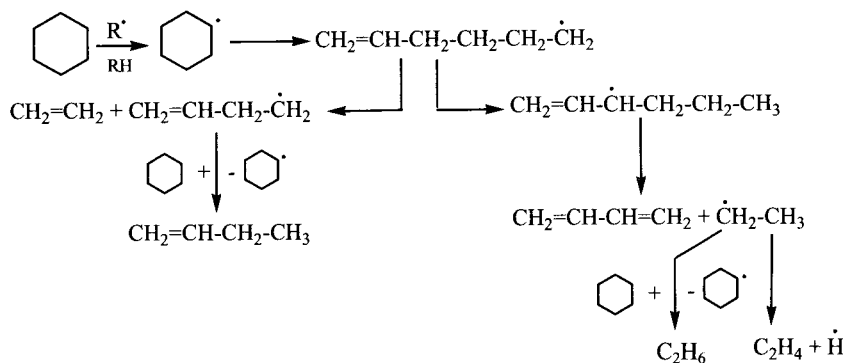




Reaksiyanın biradikalların əmələ gəlməsi və stabil molekulların alınması ilə getməsinə baxmayaraq, proses zəncirvari mexanizm üzrə gedir. Fəallaşma mərhələsinə yüksək enerjinin sərfi və zənciri davam etdirən az enerjili stabil allil radikalların əmələgəlməsi səbəbindən zəncirvari reaksiyanın sürəti aşağı olur. Lakin yuxarıda qeyd olunduğu kimi krekin qin müəyyən mərhələsində ikiqat rabitə ilə qoşulmuş zəif C-C əlaqəli alkenlərin miqdarının artması zəncirvari-radikal prosesi kəskin fəallaşdırır:



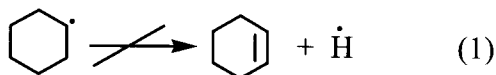
Tsikloheksanın zəncirvari parçalanması aşağıdakı sxem üzrə gedir:



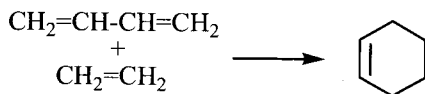
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\cdot$; $\text{CH}_3-\text{CH}_2^\cdot$ (R^\cdot) radikallarının stabil-
ləşməsi onların ilkin molekulardan hidrogen atomunu qo-
parmaları ilə gedir. Bu zaman onlar uyğun 1-buten və etana
çevrilir. Eyni zamanda $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ radikalı hidrogen atomunun ayrıl-
ması ilə etilənə çevrilməklə də stabilləşir. Hidrogen radikalı
ilkin molekulardan bir hidrogen atomu qopararaq H_2 mole-
kulu şəklinə keçir. Əmələ gəlmiş tsikloheksil radikalı yuxarıda
göstərilən reaksiya sxemi üzrə çevrilməyə məruz qalır. Çevril-
mələrin bu cür növbələşməsi zəncirvari prosesin getməsinə sə-
bəb olur.

Alkiltsikloalkanlarda zəncirvari-radikal mexanizm üzrə
parçalanır. Zəncirin başlanması yan zəncirdəki C-C əlaqəsi-
nin qırılması, yaxud metiləvəzli tsikloalkanlardan CH_3^\cdot radi-
kalının qopması ilə gedir. Həmçinin bitsiklik naftenlər
detsiklləşmə, krekinq və dehidrogenləşmə reaksiyalarına mə-
ruz qalır.

Tsikloalkanlar zəncirvari mexanizm üzrə dehidrogenləş-
məyə uğramır. Çünki əmələ gəlmiş tsikloheksil radikalında C-
C əlaqəsinin qırılma sürəti C-H rabitəsinin aşağıda göstərilən
reaksiya üzrə qırılma sürətindən xeyli yüksək olur:



Amma tsikloheksanın termiki krekinqi zamanı tsiklohek-
senin alınması müşahidə olunur. Tsikloheksen (1) reaksiyası
üzrə deyil, sistemdə yaranan butadien və etilenin qarşılıqlı təsi-
rindən alınır:



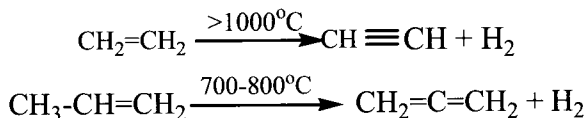
1.5.3. Alkenlərin çevrilmələri. Neft fraksiyalarının tərkibi-
bində alkenlər demək olar ki, olmur. Bunlar alkan və tsikloal-
kanların termiki parçalanmaları nəticəsində əmələ gəlir.

Alkenlərin termiki çevrilmələri ilə son reaksiya məhsullarının tərkibi müəyyən edilir. Artıq məlumdur ki, alkan və tsikloalkanların parçalanma reaksiyalarının kinetikasi çox hallarda, reaksiya gedişində əmələ gələn alkenlərin reaksiyaları ilə müəyyən olunur. Ona görə də alkenlərin termiki çevrilmələrinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

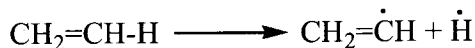
Termiki proseslərinin aparılma şəraitində (450-500°C) alkenlər termodinamiki cəhətdən aşağı alkenlərə, alkadienlərə və alkanlara parçalanma, aromatlərə və daha yüksək temperaturalarda isə asetilenə çevrilmə imkanına malikdir.

Aşağı alkenlər (C₂H₄, C₃H₆) termiki krekinq və piroliz şəraitində aşağıda göstərilən çevrilmələrə, o cümlədən dehidrogenləşmə, polimerləşmə, dehidrokondensləşmə reaksiyalarına məruz qalır.

a) Dehidrogenləşmə



Reaksiyalar zəncirvari mexanizm üzrə gedir: etilenin piroliz reaksiyasının fəallaşması α-C-H-əlaqəsinin qırılması ilə gedir və ona görə də yüksək temperatur tələb olunur:

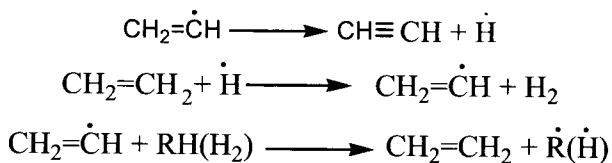


Propilenin fəallaşması isə zəif β-C-H-əlaqəsi üzrə gedir:

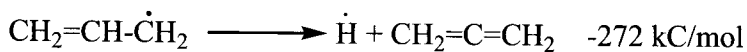


Onu da nəzərə almaq lazımdır ki, əmələ gələn allil radikalı ikiqat rabitənin π-elektronları ilə qoşulma hesabına stabilləşir. Ona görə də propilenin parçalanması daha mülayim şəraitdə gedir.

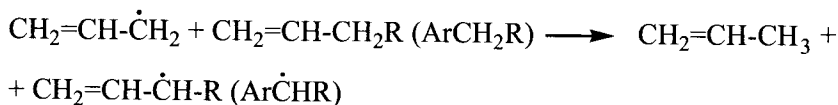
Əmələ gəlmiş vinil radikalı aşağıda göstərilən istiqamətlərdə çevrilmələrə məruz qala bilər:



Analoji qaydada allil radikalı çevrilmələrə məruz qalır:



Əgər qarışıqda $\text{CH}_2=\text{CHR}$ və ArCH_2R növ birləşmələr olarsa, onda təxminən termoneytral reaksiyalar nəticəsində

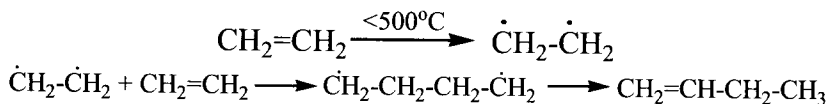


allil radikalı bərpa oluna bilər.

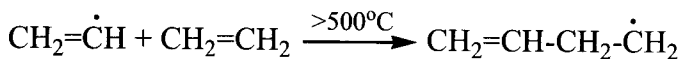
b) Polimerləşmə. Reaksiyanın termodinamiki cəhətdən getməsi 500°C -ə qədər temperaturda atmosfer təzyiqində və daha yüksək temperaturlarda təzyiq altında mümkündür:

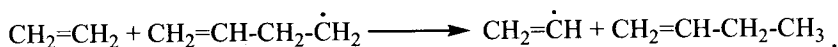


Reaksiya aralıq biradikalın əmələ gəlməsi ilə gedir:

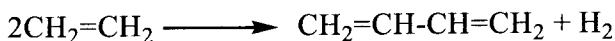


Zəncirvarı-radikal mexanizm də mümkündür:

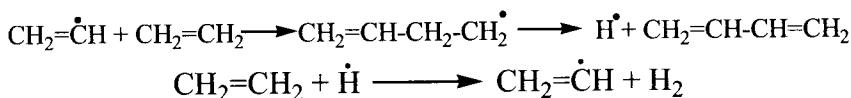




c) Dehidrokondensləşmə

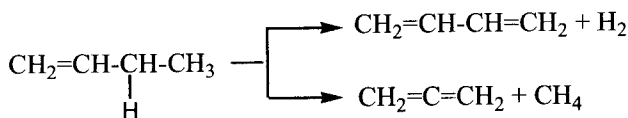


Reaksiya zəncirvarı-radikal mexanizm ilə gedir:

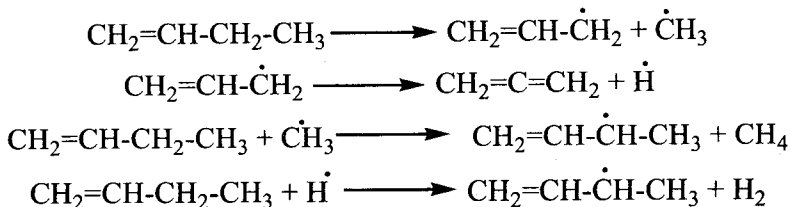


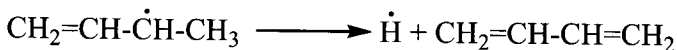
Dehidrogenləşmə, polimerləşmə və dehidrokondensləşmə reaksiyalarının nisbəti sistemin temperaturu və təzyiqi ilə müəyyən olunur. Temperaturun artması və təzyiqin azalması ilə dehidrogenləşmə reaksiyası sürətlənir və nəticədə asetilenin çıxımı artır. Nisbətən aşağı temperatur və yüksək təzyiqdə aşağı alkenlərin polimerləşmə sürəti artır. Aralıq şəraitlərdə isə dehidrokondensləşmə reaksiyaları gedir.

Tərkibi C₄-C₅-dən ibarət olan alkenlərlə göstərilən reaksiyalardan başqa daha zəif C-C və ya C-H əlaqələri üzrə krekinq reaksiyası da gedir:

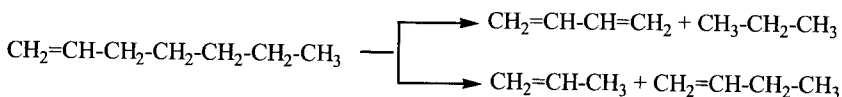


Reaksiya zəncirvarı-radikal mexanizm üzrə baş verir:

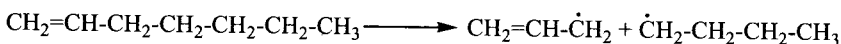




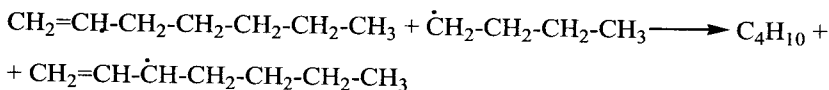
Yüksək alkenlər 400-500°C temperaturlarda dehidrogenləşmə, polimerləşmə və dehidrokondensləşmə reaksiyalarında praktiki olaraq iştirak etmirlər, β-C-C əlaqələri üzrə parçalanma daha üstünlük təşkil edir və nəticədə alınan dien və ya aşağı molekul kütləli alkenlər alınır:



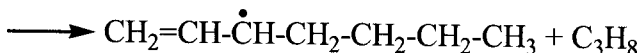
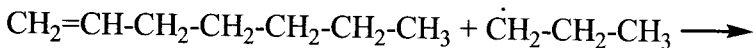
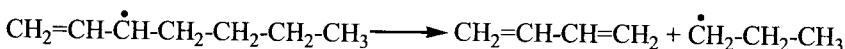
Molekulda parçalanma ilk növbədə zəif β-C-C əlaqəsi üzrə baş verir:



Sonrakı mərhələdə zəncirin ötürülməsi allil vəziyyətdə hidrogen atomunun qoparılması ilə gedir:



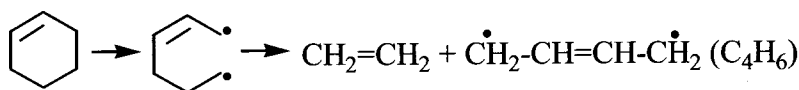
Zəncirin davamı aşağıdakı reaksiyalarla gedir:



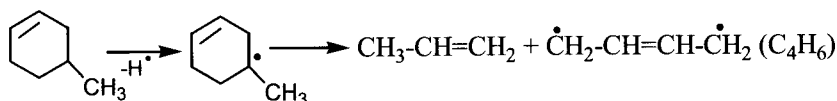
Alkenin son parçalanma məhsullarının tərkibi, həmçinin radikalın izomerləşmə imkanlarından da asılıdır.

Beləliklə, yüksək alkenlərin krekinq prosesi molekulda ikiqat rabitənin olmasından asılı olmayaraq gedir.

Tsikloalkenlərin zəncirvari-radikal mexanizm üzrə parçalanması da biradikalların əmələ gəlməsi ilə gedir:



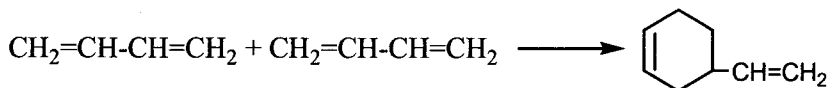
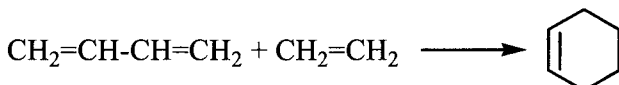
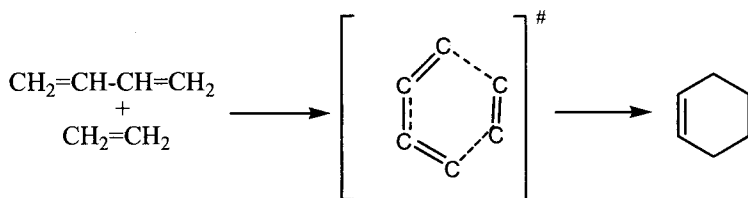
Metiləvəzli tsikloheksenin parçalanması:



Tsikloalkenlər eyni şəraitdə alkenlərdən daha davamlı olur. Tsikloheksen 600°C-ə qədər davamlı, daha yüksək temperaturalarda isə ya zəncirvari mexanizm üzrə biradikallara parçalanır, ya da benzola dehidrogenləşir.

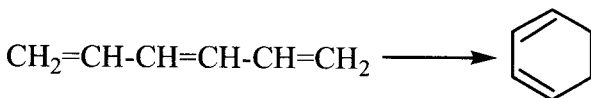
1.5.4. Alkadien və alkinlərin çevrilmələri. Alkadienlər nisbətən mülayim şəraitdə (400°C-dən aşağı, atmosfer təzyiqinə yaxın və aşağı) başqa sinif birləşmələrdən daha yüksək reaksiya girmə qabiliyyətinə malikdir. Reaksiya molekulyar mexanizm üzrə altıüzvlü aktivləşmiş kompleksin əmələ gəlməsi ilə (dien sintezi) gedir:

Dien sintezi reaksiyası

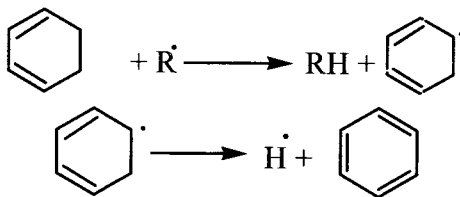


aktivləşmə enerjisinin və eksponensial vuruğun aşağı qiymətlərində gedir. Dien sintezində yaranan tarazlıq yüksək temperaturlarda kəskin sürətlə sola tərəf istiqamətlənir. Ona görə də dien sintezi məhsullarının çıxımı az olur. Əsas zəncirvari radikal çevrilmələr (krekinq, dehidrokondensləşmə və s.) üstünlük təşkil edir.

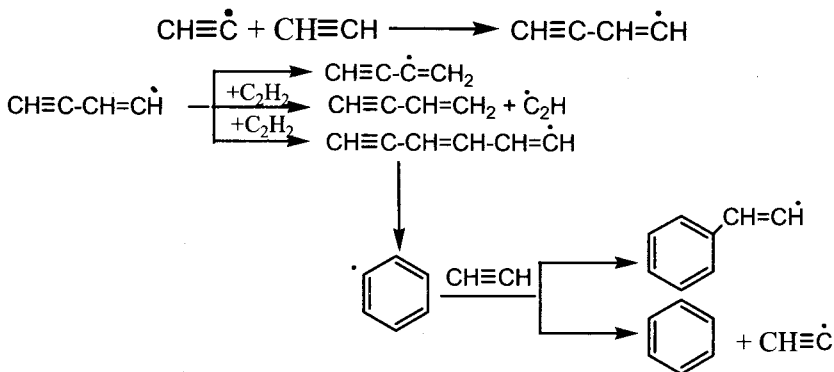
Trienlər çox asanlıqla molekulyar tsikilləşmə reaksiyasına məruz qalır:

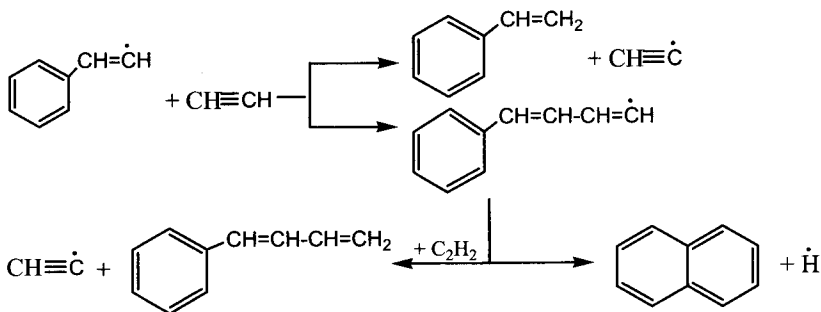


Sonra isə aşağıdakı göstərilən reaksiya sxemləri üzrə aromatlərə çevrilir:



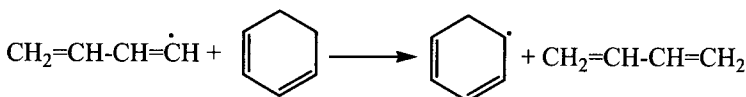
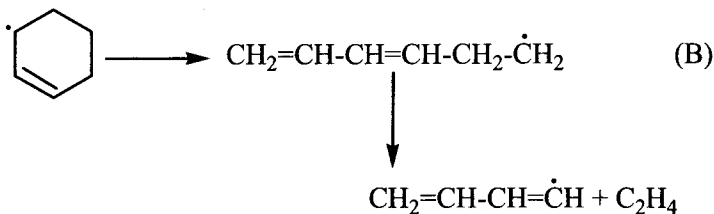
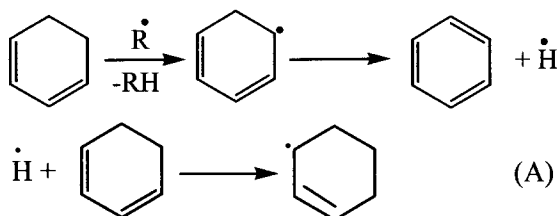
Asetilenin zəncirvari parçalanması aşağıda verilmiş sxem üzrə gedir:



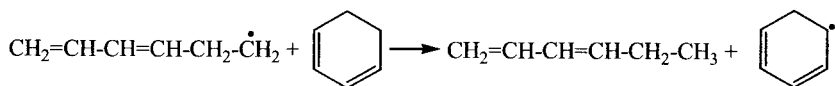


Hər mərhələdə rəqabətli parçalanma, əvəzolma və birləşmə reaksiyaları gedir. Birləşmə reaksiyası ən aşağı aktivləşmə enerjisinə malikdir. Aşağı temperaturda bu reaksiyanın rolu artır ki, bu da yüksək molekullu kondensləşmiş arenlərin çıxımının artmasına gətirib çıxarır.

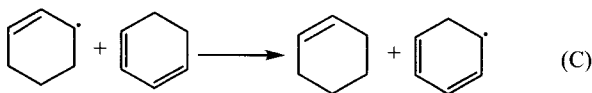
1,3-Tsikloheksadien aşağıda göstərilən zəncirvari mexanizm üzrə çevrilmələrə məruz qalır:



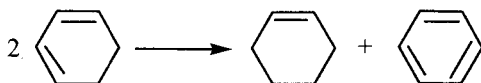
və ya



Nisbətən aşağı temperatur və yuxarı təzyiqdə tsiklohekse- nil radikalı, (B) reaksiyasından yüksək sürətlə (C) reaksiyasına daxil olur:



və bu tsikloheksadienin disproporsionlaşma reaksiyası hesab olunur:



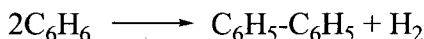
1,3-tsikloheksadienin dehidrogenləşməsi getmir, çünki (A) reaksiyası tez gedən reaksiyadır.

Beləliklə, alkin və dienlərin termiki parçalanması çox hallarda paralel və molekulyar zəncirvari reaksiyalar üzrə gedir. Aşağı temperaturalarda dien və ya dien qarışığının alkinlərlə və alkenlərlə qarışığı olduğu halda kondensləşmə reaksiyası (dien sintezi) üstünlük təşkil edir. Dien sintezi 700°C və daha yüksək temperaturalarda, atmosfer təzyiqində getmir, çünki bu şəraitdə reaksiya əksinə gedir.

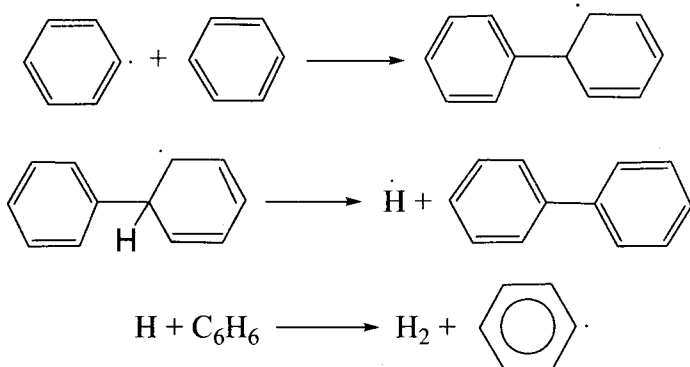
Arenlərin çevrilmələri. Aromatik birləşmələr termodinamiki nöqteyi-nəzərdən dealkilləşmə və alkil qrupunun qopmasına, əvəzolunmamış arenlərin elementlərinə qədər parçalanmasına məruz qala bilər, halqanın açılması isə yalnız çox yüksək temperaturda mümkündür. Ümumiyyətlə, aromatiklərin termiki davamlılığı onların quruluşundan asılıdır. Lakin əvəzolunmamış aromatiklər çox yüksək temperaturalarda elektrokrekinq prosesi müstəsna olmaqla praktiki olaraq yalnız dehidrokondensləşmə reaksiyasına məruz qalır. Benzol həlqəsi ilə qoşulmuş C-C rabitəsi saxlayan alkiləvəzli aromatik bir-

ləşmələr alkanlardan tez parçalanır. Alkilarenlərin əsas parçalanma istiqamətləri alkil zəncirinin krekinqi və dealkilləşməsidir.

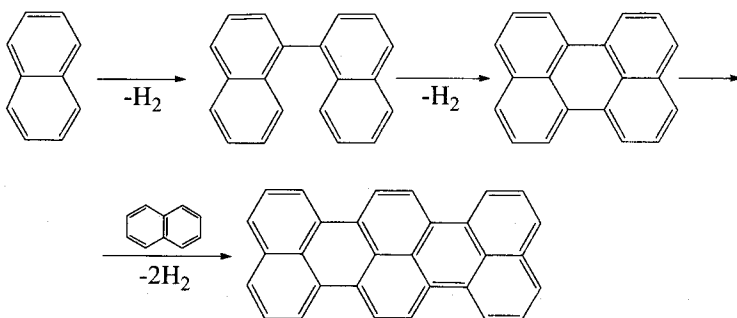
Termiki krekinq şəraitində benzolun dehidrokondensləşməsi difenil və hidrogenin alınması ilə nəticələnir:



Benzol aşağıdakı sxem üzrə zəncirvari mexanizm üzrə çevrilmələrə məruz qalır:



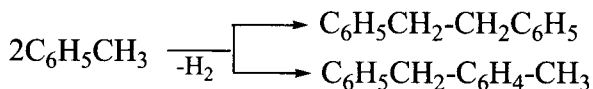
Naftalinin dehidrokondensləşməsi də eyni qayda ilə gedir:



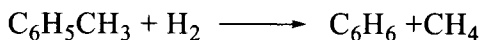
Termiki krekinq və pirolizdə aromatlərin dehidrokondensləşmə reaksiyaları, dien sintezi və alkenlərin dehidrokondensləşməsi

densləşməsi prosesləri ilə birlikdə koks əmələgəlmənin əsasını təşkil edir.

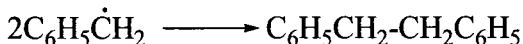
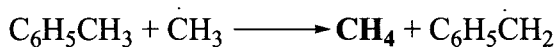
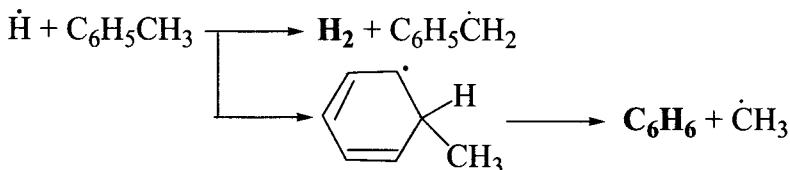
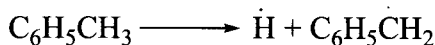
Toluol da benzol kimi dehidrokondensləşmə reaksiyasına məruz qalır:



Dehidrokondensləşmə zamanı ayrılan hidrogenin hesabına qismən demetilləşmə reaksiyası da gedir:

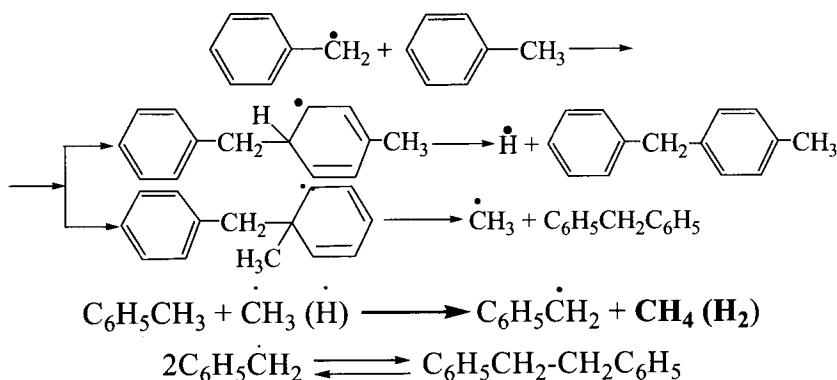


Toluolun parçalanmasının ilk mərhələsi radikal reaksiyanın zəncirvari getməsilə müqayisədə yavaş gedir:

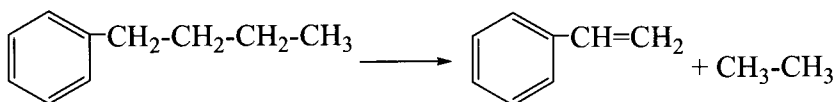


Benzil radikalı az aktivdir və əsas rekombinasiya reaksiyasına daxil olaraq dibenzil əmələ gətirir və beləliklə də zəncir qırılır.

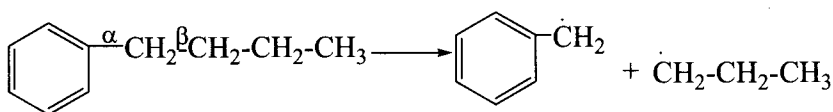
Prosesin dərinləşməsi ilə sistemdə dibenzilin qatılığı artır. Dibenzil molekulunda olan alifatik C-C rabitəsinin qırılması hesabına zəncir genişlənir, bu da toluolun çevrilmə sürətinin artmasına səbəb olur:



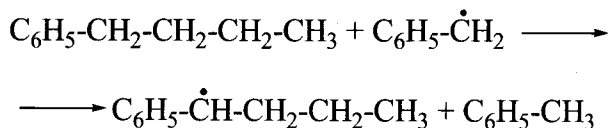
Termiki krekinq şəraitində uzun yan zəncirli alkilaromatik birləşmələrdə parçalanma yan zəncirdə baş verir:



Reaksiyanın fəallaşması aromatik həlqəyə qoşulmuş zəif β-C-C-əlaqəsinin qırılması ilə gedir:

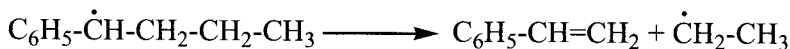


Az aktiv benzil radikalının ilkin karbohidrogenlə reaksiyası zamanı α-karbon atomu ilə zəif əlaqəli hidrogen atomunu qoparır:

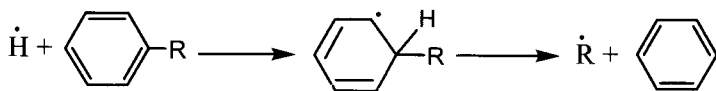


Aktiv alkil radikalı (C₃H₇) yan zəncirdən istənilən hidrogen atomunu qopara bilər. Əmələ gəlmiş radikalın yenidən

parçalanması nəticəsində alken əvəzli aromatik və kiçik molekullu alkil radikalı əmələ gəlir:



C_2H_5 radikalının ilkin karbohidrogenlə qarşılıqlı təsiri onu son məhsula, yəni C_2H_6 -ya çevirir və zəncir qırılır. Həmin radikalın $\beta\text{-C-H}$ -əlaqəsi üzrə qırılması ilə hidrogen atomu ayrılır. Hidrogen atomunun aromatik həlqəyə birləşməsi nəticəsində alkilarenlərin dealkilləşməsi gedir:



Beləliklə, alkilarenlərin termiki çevrilməsindən əsas stiol, alkanlar, az miqdar isə toluol və benzol alınır.

1.6. Karbohidrogen qarışığının termiki çevrilmələri

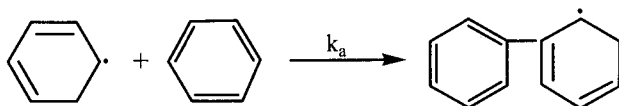
Məlum olduğu kimi müxtəlif sinif fərdi karbohidrogenlərin termiki parçalanma sürətləri geniş intervalda dəyişə bilər. Molekulyar reaksiyalar bir-birindən asılı olmayaraq getdiyi halda, eyni sistemdə gedən zəncirvari reaksiyalar isə həmişə qarşılıqlı əlaqədə olur, zəncirin fəallaşması və qırılması mərhələləri bir qayda olaraq ümumi şəkildə gedir. Qarışığın radikal-zəncirvari çevrilmələrinin fəallaşma sürəti daha az stabil komponentlərin (zəif $\beta\text{-C-C}$ rabitə saxlayan alkenlər və ya alkilarenlər) radikallara parçalanma reaksiyaları ilə müəyyən olunur. Zəncirvari proseslərin fəallaşma mərhələsi daha çox enerji tələb edir. Radikalların sonrakı çevrilmələri isə sadə və çox az aktivləşmə enerjisi ilə gedir.

Əgər A, B, C, D, ... və s. karbohidrogenlər qarışığı termiki parçalanmaya uğradılırsa və bunlardan A komponenti göstərilən digər birləşmələrdən yüksək sürətlə radikallara parçalanırsa, onda qarışıqda olan bütün karbohidrogenlər üçün zəncirin

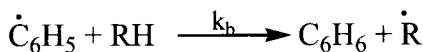
fəallaşma sürəti $k_A[A]$ -ya bərabər olacaq. Əgər aparıcı zəncir radikalı B karbohidrogeni ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq yalnız rekombinasiya etməyə qabil qeyri-aktiv B' radikalı əmələ gətirirsə, onda aktiv radikalların qırılma sürəti digər reaksiyalardan üstün olur. Bu halda bütün karbohidrogenlər qarışığı üçün zəncirin qırılma sürəti $k_n[R'] [B]$ -yə bərabər olur.

Termiki krekinq şəraitində fəallaşma sürətləri aşağı olan və qeyri-zəncirvari çevrilmələrə məruz qalan fərdi karbohidrogenlər ola bilsin ki, qarışıqda zəncirvari çevrilmələrə uğrassın. Beləliklə də, karbohidrogenlər qarışığının termiki reaksiyalarının zəncirvari yolla getmə sürəti fərdi təmiz karbohidrogenlərlə müqayisədə üstünlük təşkil edir.

Parçalanmaya davamlı radikallar əmələ gətirə bilən (benzol, toluol, etilen, propilen) karbohidrogenlərin qarışıqda krekinqi digər karbohidrogenlərlə (alkanlar, tsikloalkanlar) kəskin tormozlanır. Məsələn, benzolun parçalanmasından əmələ gələn fenil radikalı benzola birləşərək difenil radikalına çevrilir:

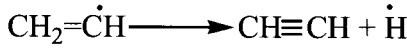


Əgər benzol başqa karbohidrogenlərlə qarışıq şəklindədirsə, onda fenil radikalı üçün göstərilən reaksiya da mümkündür:

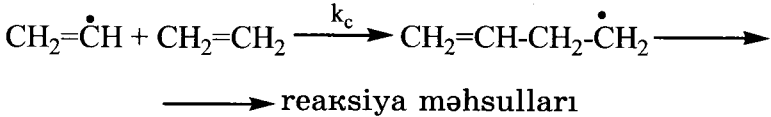


$k_b[RH] \gg k_a[C_6H_6]$ olduğundan, görüldüyü kimi benzol proses zamanı sərf olunmur. Yəni benzolun çevrilməsi RH-la tormozlaşır. Həqiqətən də alkanlar və tsikloalkanların benzolla qarışığının pirolizində alkan və tsiklanlar tam parçalandığı halda, benzol praktiki olaraq parçalanmaya uğramır.

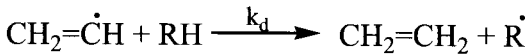
Etilenin termiki parçalanma temperaturları misalında əmələ gəlmiş vinil radikalının asetilenə çevrilməsi



demək olar ki, baş vermir, bu halda etilen əsasən aşağıda göstərilən reaksiya üzrə sərf olunur:

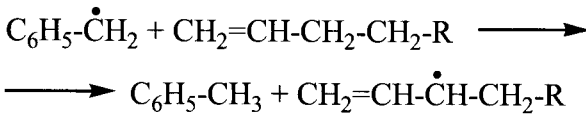


Etilenin başqa karbohidrogenlərlə qarışığının krekinqi zamanı vinil radikalı ola bilsin ki, etilenə çevrilməklə stabilləşsin:

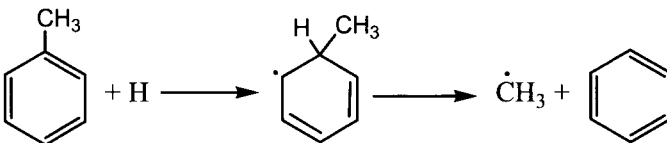


burada $k_d[\text{RH}] \gg k_c[\text{C}_2\text{H}_4]$ olduğundan etilen prosesdə demək olar ki, sərf olunmur.

Bir çox hallarda ola bilər ki, götürülmüş karbohidrogenin başqa karbohidrogenlərlə termiki parçalanma məhsullarının tərkibi dəyişsin. Məsələn, toluolun təmiz halda termiki parçalanmasından əsasən kondensləşmə məhsulları alındığı halda, onun başqa karbohidrogenlərlə qarışığında parçalanmasından alınan benzil radikalından asanlıqla toluol da alınabilir.



Lakin bu halda toluolun demetiləşmə reaksiyası üstünlük təşkil edir.



Beləliklə, karbohidrogenlər qarışığının termiki parçalanma məhsullarının tərkibi fərdi birləşmələrin parçalanma məhsullarının tərkibindən fərqlənir.

1.7. Neft karbohidrogenlərinin termiki emalı zamanı pirokarbonun əmələgəlməsi

Qaz fazasında karbohidrogenlərin termiki parçalanması zamanı homogen reaksiyalarla yanaşı müəyyən dərəcədə bərk maddələrin – pirokarbonun (99% və daha çox karbon saxlayan) alınmasına səbəb olan reaksiyalar da gedir.

Pirokarbonun alınması prosesin ümumi balansı üçün çox az təsir etsə də, bu reaksiya texnologiya üçün çox vacib hesab olunur. Belə ki, proses zamanı əmələ gələn pirokarbon piroliz sobasının reaksiya gedən borularının daxili divarlarına çökərək reaksiya zonasına ümumi istilikkeçirmə əmsalını kəskin aşağı salır, eləcə də reaktorun (ilanvari boru) hidravlik müqavimətinin artmasına səbəb olur. Pirokarbonun istilikötürməsi poladdan iki tərtib aşağıdır.

Proses zamanı alınan dispers pirokarbon reaksiya məhsullarının ayrılmasını da çox çətinləşdirir. Pirokarbon adətən bütün bərk hissələrin səthində sıxlaşan metal parıltılı pərdə (örtük) şəklində ayrılır. Bu növ pirokarbonun əmələ gəlməsi aşağıdakı qanunauyğunluqlara tabe olur: Müxtəlif materiallar üzərində pirokarbonun toplanma sürəti müxtəlifdir. Pirokarbon təbəqəsi səthdə müəyyən qalınlıqda toplandıqdan sonra onun həmin səthdə ayrılma sürəti bir çox hallarda işlədilən materialın təbiətindən asılı olmur. Çünki artıq ayrılan karbon təbəqəsi üzərində toplanır və səth ilə düz mütənasib olur. Altlığın materialının təsiri müxtəlif materiallar üçün pirokarbon təbəqəsinin müxtəlif qalınlıqlarında özünü büruzə verir: məsələn, platin üçün $(7\div 8)\cdot 10^{-7}\text{sm}$, kvars üçün $(1,5\div 2)\cdot 10^{-5}\text{sm}$ qalınlığında. Xrom-nikel poladı üçün təbəqənin $(1,5\div 2)\cdot 10^{-3}\text{sm}$ qalınlığında belə pirokarbonun stasionar ayrılma sürəti bir neçə dəfə yüksək olur ki, bu da metal atomlarının pirokarbona diffuziyası ilə əlaqədardır.

Pirokarbonun əmələ gəlməsini hidrogen kəskin azaldır: 900°C-də karbonun hidrogen adsorbsiya olunmuş səthində metanın parçalanması zamanı pirokarbonun ayrılma sürəti hidrogenin təmiz səthdə adsorbsiya sürətinə görə $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ təşkil edir. Müxtəlif temperaturlarda qazda hidrogenin qatılığının artması pirokarbonun əmələ gəlməsinə eyni dərəcədə təsir edir. İlkin qazın tərkibində hidrogen olmadıqda belə pirokarbon karbohidrogenlərin homogen reaksiyası, eləcə də səthdə pirokarbonun ayrılması nəticəsində yaranan hidrogen iştirakında əmələ gəlir. Pirokarbon əsas karbohidrogen molekullarının bərk səthdə birbaşa elementlərinə qədər parçalanması nəticəsində əmələ gəlir.

Yüksək temperaturlarda (1000°C və daha yüksək) pirokarbonla yanaşı səthdə sferik-his, qurum (duda) hissəcikləri də ayrılır. Temperaturdan asılı olaraq əmələ gələn hissəciklərin ölçüləri 40-3000 nm təşkil edir.

1.8. Piroliz

Karbohidrogen xammalının pirolizi prosesinin əsas məqsədi aşağı alkenlərin (C₂-C₄) alınmasıdır. Proses 800-900°C-də, atmosfer təzyiqinə yaxın təzyiqdə aparılır. Xammal kimi təbii qazlardan ağır neft distillatlarına qədər istifadə olunur.

Hazırda bir çox səbəblərdən (xammal bazasını artırmaq, xammal sərfini ixtisar etmək və s.) sənayedə istifadə olunan piroliz prosesinin modifikasiya olunmuş yeni növləri də işlənmişdir. Bunlara heterogen katalizatorlar iştirakı ilə piroliz (katalitik piroliz), homogen fəallaşdırıcı əlavələrin iştirakı ilə piroliz, qaz halında istidaşyıcılardan istifadə etməklə yüksək temperaturlu piroliz, metalların və onların duzlarının ərintisində piroliz, termokontakt proseslər aiddir.

Katalitik piroliz prosesində tədqiq olunan katalizatorlar içərisində ən yüksək aktivliyə kalium vanadat, indium oksid, dəmirxrom oksidləri (88%Fe₂O₃+7%Cr₂O₃) və başqaları məlikdir. Koksəmələgəlməni azaltmaq üçün katalizatorların tərkibinə modifikatorların (K₂CO₃, K₂SO₄, Fe(NO)₂ və H₃BO₃)

daxil edilməsi təklif olunur. Adi pirolizdə olduğu kimi, xammal su buxarı ilə durulaşdırılır. Ancaq katalitik pirolizdə su buxarı karbohidrogen xammalının nəinki porsial təzyiqini azaldır, eləcə də karbohidrogenlərin parçalanmasında iştirak etməklə, çevrilmə dərəcəsinin artmasına səbəb olur. Belə təsəvvür olunur ki, su katalizatorun səthində dissosativ adsorbsiyaya uğrayır və əlavə olaraq aktiv mərkəzlərin bərpa olunmasına səbəb olur. Düz distillə benzinin heterogen-katalitik pirolizi qeyri-katalitik pirolizə nisbətən aşağı temperaturda (830-840°C-ə qarşı 780°C-də) gedir və nəticədə alkenlərin ümumi miqdarı adi pirolizlə müqayisədə 10% yüksək olur.

Fəallaşdırıcılar iştirakı ilə aparılan pirolizdə istifadə olunan birləşmələrə halogen və halogen saxlayan birləşmələr (daha çox HCl), hidrogen peroksid və üzvi birləşmə, kükürd və kükürd saxlayan birləşmələr, hidrogen və termiki parçalanma zamanı hidrogen əmələ gətirən birləşmələr aiddir. İnişiatorlardan istifadə etdikdə xammalın ilkin parçalanma reaksiyası sürətlənir və etilenin çıxımı artır.

Ağır növ xammalın pirolizinin perspektiv metodlarından biri də istidaşyıcılardan istifadə olunmasıdır. Qaz istidaşyıcı (su buxarı, tüstü qazları, hidrogen), maye (metal ərintiləri və onların duzlarının ərintisi) və bərk kontaktlar (xırda dənəvər koks, qum).

Göstərilən piroliz proseslərinin üstün cəhətləri ilə yanaşı bəzi çatışmazlıqları da vardır. Bunun nəticəsidir ki, işlənmiş bu üsullar hələ sənayedə öz tətbiqini tapmamışdır.

Piroliz və krekinq zamanı gedən reaksiyaları üç qrupa bölmək olar: a) alkenlərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnən ilkin krekinq və dehidrogenləşmə reaksiyaları; b) alkenlərin ikinci çevrilmə (polimerləşmə və kondensləşmə) reaksiyaları; c) bir-başa pirokarbona, hidrogenə və qismən asetilenə molekulyar parçalanma reaksiyaları.

Termiki krekinq şəraitindən piroliz şəraitinə keçdikdə neft karbohidrogenlərinin parçalanma qanunauyğunluqları müəyyən dərəcədə dəyişir. Piroliz prosesində lazımı çevrilmə dərinliyinə müxtəlif faktorların (optimal temperatur, təzyiq, reaksiya

müddəti, xammalın keyfiyyəti) təsirlə nail olmaq olar.

Temperatur. Temperatur prosesin nəinki verilmiş çevrilmə dəriniyinə nail olmaq üçün lazım olan vaxta, eləcə də məhsulun tərkibinə də əsaslı təsir edir. Birinci ilkin reaksiyaların nəzərə çarpacaq dərəcədə mexanizmi, ikinci isə istiqamət və ikinci reaksiyaların payı dəyişsin.

Karbohidrogenlərin ilkin termiki krekinqindən alınan radikallar yüksək aktivləşmə enerjisi ilə gedən parçalanma (bu metil, fenil kimi radikallara aid deyil), eləcə də aşağı aktivləşmə enerjisi ilə birləşmə, əvəzolma reaksiyalarına qabildirlər. Temperaturun artırılması yüksək aktivləşmə enerjisi ilə gedən reaksiyaları yüksək dərəcədə sürətləndirərək onların rolunu artırır. Temperatur üçlü- $C_4H_9^{\cdot}$, izo- $C_3H_7^{\cdot}$ və $C_2H_5^{\cdot}$ radikallarının sonrakı çevrilmələrinə daha əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Belə ki, temperaturun artması ilə izobutilenin, propilenin və etilenin çıxımı artır, lakin azalması ilə uyğun olaraq izobutanın, propan və etanın çıxımı azalır.

Temperaturun artması radikalın əvəzolma reaksiyasının selektivliyinin azalmasına səbəb olur ki, bu da birli radikalların əmələgəlməsini artırır, birli radikalların ikili radikallara izomerləşməsinin rolunu azaldır. Çünki izomerləşmə reaksiyasına nisbətən parçalanma reaksiyası yüksək aktivləşmə enerjisi ilə gedir. Birli radikalların ikili radikallara izomerləşməsinə istiliyin ayrılması və əksinə ikili radikalların birli radikallara izomerləşməsinin isə istiliyin udulması ilə getməsi də nəzərə alınmalıdır. Temperaturun artması ilə birli radikalların alınma imkanı da artır. Birli radikalların parçalanması isə etilenin alınması ilə nəticələnir. Ona görə də etilenin yüksək çıxımla alınması üçün piroliz prosesi daha yüksək temperaturda aparılır.

Temperatur alkenlərin ikinci çevrilmə reaksiyalarına da təsir edir. Aşağı aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunan alkenlərin kondensləşmə reaksiyasına nisbətən, yüksək aktivləşmə enerjisi ilə gedən alkenlərin parçalanma reaksiyası temperaturun artması ilə sürətlənir.

Nəhayət, temperatur piroliz zamanı gedən əsas qrup reak-

siyaları (birinci, ikinci və pirokarbonun əmələ gəlməsi) arasındakı nisbəti müəyyən edir. Aktivləşmə enerji qiymətlərinə görə bu qrup reaksiyaları aşağıdakı sıra ilə düzmək olar:

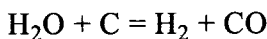
$$E_3 > E_1 > E_2$$

burada, E_1 – birinci qrup reaksiyaların aktivləşmə enerjisi; E_2 – ikinci qrup reaksiyaların aktivləşmə enerjisi; E_3 – üçüncü qrup reaksiyaların (elementlərə parçalanma) aktivləşmə enerjisidir.

Əgər termiki krekin qin məqsədi alkenlər almaqdırsa, onda prosesi yüksək temperaturda aparmaq lazımdır. Lakin prosesin 900°C temperaturdan yüksəkdə aparılması məqsədə uyğun hesab olunur.

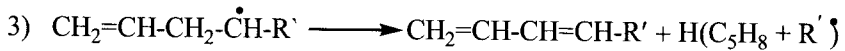
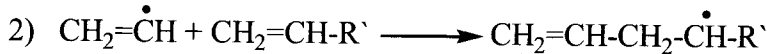
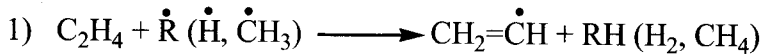
Təzyiq. Verilmiş temperaturda təzyiqin artması alkenlərə və hidrogenə parçalanan C_2H_5 , izo- C_3H_7 və üçlü- C_4H_9 radikalının payı azalır və uyğun olaraq bu radikallar üçün əvəzolunma reaksiyalarının rolu artır, bu da etan, propan və izobutanın çıxımının artmasına səbəb olur. Temperaturu artırmaqla təzyiqi kompensasiya etmək praktiki olaraq mümkün deyil. Çünki parçalanma və əvəzolunma aktivləşmə enerjiləri arasında fərq $\approx 140 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ olur. Təzyiqin 0,5 MPa-a qədər artırılması, temperaturun 1229 K-ə qədər artırılmasını tələb edir ki, bu da əlverişli deyildir.

Piroliz prosesində etileni yüksək çıxımla almaq üçün yüksək temperatur və qısa reaksiya müddəti tələb olunur. Borulu (ilanvari) reaktorda qısa müddətli reaksiya hidravlik müqaviməti dəf edə bilən xammalın sürətli axımını tələb edir. Nəticədə ilanvari reaktorun girişində yüksək təzyiq yaranır. Sistemdə lazım olan təzyiqi təmin etmək üçün karbohidrogen xammalı inert həlledicilərlə durulaşdırılır. İnert həlledici kimi pirolizin kondensat məhsullarından asan ayrılan su buxarından istifadə olunur. Su buxarı aşağıdakı reaksiyanın köməyi ilə pirokarbonun ayrılmasının da müəyyən qədər qarşısını alır.

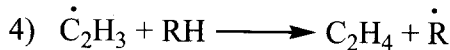


Reaksiya müddəti. Piroliz məqsədyönlü məhsulların (etilen, propilen) alınması prosesində gedən ardıcıl reaksiyaların cəmidir. Ona görə də məqsədyönlü reaksiya məhsulunun maksimum çıxımla alınmasını təmin edən reaksiya müddəti seçilməlidir.

Əgər məqsədyönlü məhsullar lazım olan müddətdə sistemdən kənar edilməzsə, onda onların özləri də yenidən zəncirvari-radikal reaksiyalara məruz qalaraq sərf oluna bilərlər. Məsələn, etilen:



Vinil radikalı aşağıdakı reaksiya üzrə etilənə çevrilməklə stabilləşə bilər:



burada, RH – istənilən karbohidrogen və ya molekulyar hidrogen ola bilər.

Stasionarlıq şəraitindən

$$k_1[\dot{\text{R}}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] = k_2[\dot{\text{C}}_2\text{H}_3] \cdot [\text{C}_2\text{H}_3\text{R}'] + k_4[\dot{\text{C}}_2\text{H}_3] [\text{RH}]$$

vinil radikalının qatılığını

$$[\text{C}_2\text{H}_3] = \frac{k_1[\dot{\text{R}}][\text{C}_2\text{H}_4]}{k_2[\text{C}_2\text{H}_3\text{R}] + k_4[\text{RH}]}$$

və etilenin sərf olunma sürətini tapa bilərik:

$$-\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = k_2 \left[\dot{C}_2H_3 \right] \cdot [C_2H_3R] = \frac{k_1 k_2 \left[\dot{R} \right] \cdot [C_2H_4] \cdot [C_2H_3R]}{k_2 [C_2H_3R] + k_4 [RH]}$$

Adətən piroliz məhsullarının tərkibində etilenin miqdarının digər olefinlərdən çox olmasının nəzərə alaraq təxmini olaraq $[C_2H_3R] \approx [C_2H_4]$ olmasını qəbul etmək olar. Onda $k_4[RH] \gg [C_2H_3R]$ olduğundan

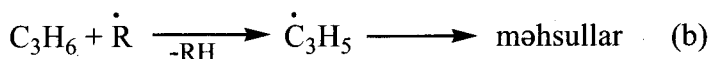
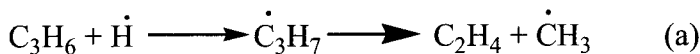
$$-\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = \frac{k_1 k_2}{k_4} \frac{[\dot{R}] \cdot [C_2H_4]^2}{[RH]}$$

Etilenin əmələgəlmə sürətini belə ifadə etmək olar:

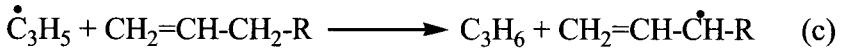
$$\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = k_\alpha \left[\dot{R} \right] \cdot [M]$$

burada, M – etilenin əmələgəlməsi ilə parçalanan karbohidrogen molekullarıdır (istər ilkin xammalın, istərsə də aralıq məhsulların); α – stexiometrik əmsaldır.

Propilen piroliz prosesində ola bilsin ki, aşağıdakı reaksiyalar nəticəsində sərf olunsun:

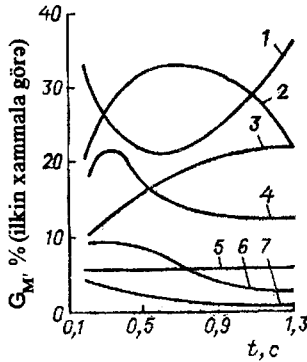


Sistemdə tərkibində dörd və daha çox sayda karbon atomu saxlayan olefinlərin qatılığı kifayət qədər olduqda allil radikalı propilenə aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə bərpa oluna bilər:



və nəticədə propilenin parçalanması xeyli zəifləyər. Buten və molekulunda daha çox karbon atomu saxlayan olefinlər sərf olunduqca (c) reaksiyası getmir və beləliklə də, propilenin parçalanması sürətlənir. Allil radikalı başqa karbohidrogenlərlə (c) reaksiyası üzrə qarşılıqlı təsirdə ola bilmədiyindən, onun sərf olunma sürəti etilenə nisbətən daha yüksək olur. Bu səbəbdən də propilenin çıxımının maksimuma çatması üçün lazım olan reaksiya müddəti etilenlə müqayisədə aşağı olur.

Piroliz prosesində əmələ gələn məhsulların tipik kinetik ayrılırları şəkil 1.1-də verilmişdir.



Şəkil 1.1. 85-120°C temperaturda qaynayan fraksiyanın pirolizindən alınan əsas məhsulların əmələgəlmə kinetikası; temperatur 810°C; ümumi təzyiç atmosfer təzyiqinə bərabər: 1-maye məhsullar (C₅ və yuxarı); 2-etilen; 3-metan; 4-propilen; 5-etan; 6-butadien; 7-butilen; G_M-kütlə çıxımı; t-piroliz müddəti, san.

Etilenin maksimal çıxımına nail olmaq üçün piroliz müddəti ilkin xammalın parçalanması dərəcəsini 0,90-0,95 tərtibdə təmin etməlidir. Piroliz müddəti nə qədər az olarsa, temperatur o qədər yüksək olar. Belə ki, piroliz müddəti 780-800°C-də ≈1 san-dən 900-920°C-də ≈0,1 san-yə qədər azalır. Verilmiş temperaturda propilenin maksimal çıxımına reaksiyanın xeyli az müddətində (2-4 dəfə) nail olunur.

siyasında aktivliyinin azalmasına və eləcə də metal avadanlıqların korroziya təhlükəsinin yaranmasına səbəb olur. Xammalda olan, xammalın qismən oksidləşməsindən və sulfatlaşmadan alınan suyun hesabına sulfat turşusunun qatılığı (aktivliyi) aşağı düşür. 1 ton alkilatın alınmasında əlavə proseslərə 100-160 kq sulfat turşusu sərf olunur.

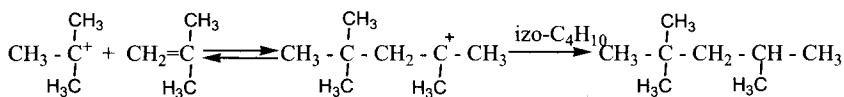
İzobutan sulfat turşusu ilə müqayisədə hidrogenflüoriddə xeyli yaxşı həll olur. Ona görə də izobutan: alken nisbəti (qarışığı) turşu zonasında, yəni reaksiya gedən turşu təbəqəsində yüksək olur. Bununla əlaqədar alkülləşmə reaksiyası praktiki olaraq əlavə reaksiyalarsız gedir və əsas reaksiya məhsulunun çıxımı sulfat turşusu ilə katalizə nisbətən yüksək olur. Katalizator tərkibində 1,5%-a qədər su və 12%-dək üzvi həlledicilər olduqda belə öz yüksək aktivliyini saxlayır. İşlədilən katalizatoru regenerasiya etməklə sistemdə onun qatılığı tənzim edilir. Hidrogenflüor sudan distillə ilə ayrılır. Bir ton alkilata hidrogenflüorun sərfi 0,7 kq təşkil edir.

İzobutanın alkenlərlə alkülləşmə prosesi üçün «yüksəkturşulu» – hidrogenflüorid və bortriflüoridin sulfat turşusu ilə kompleksləri perspektiv katalizatorlar hesab olunur.

Keçmiş SSRİ birliyində alkilat yalnız sulfat turşusu iştirakı ilə alınır. Sənayedə alkülləşmə 5-15°C-də, 0,3-0,6 MPa təzyiqdə, 88-99%-li H₂SO₄ iştirakı ilə, turşu: karbohidrogen nisbətləri (1,1:1,5) və izobutan:alkenlər (6-10):1 nisbətlərində aparılır.

Alkülləşmə prosesi üçün xammal, daha çox katalitik və termiki krekinq prosesləri zamanı alınan izobutan, butanbutilen və propan-propilen fraksiyaları hesab olunur. C₃-C₅ quruluşlu normal alkanlar alkülləşmə reaksiyasında iştirak etmir və inert qarışıq hesab olunur; xammalda onların qatılığının artması, reaksiyaya daxil olan maddələrin nəqlinə mane olur. Ona görə də onların miqdarı minimum olmalıdır. Şaxəli alkanlardan izobutan daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Yüksəkoktanlı komponentlərin alınmasında izopentandan istifadə olunması məqsədə uyğun hesab edilmir, çünki onun özü benzinlərin yüksəkoktanlı komponenti hesab olmaqla yanaşı, izo-

izo-Butanın butenə olan nisbəti yüksək olduqda və butenin aşağı qatılığında üçlü butil karbkationu 8) reaksiyası üzrə 2-metilpropenə çevrilərək, sonra aşağıda göstərilən reaksiyaya daxil olur:

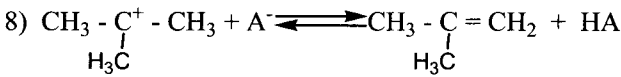


Beləliklə, izobutanın alkenlərlə C-alkilləşməsi zamanı əsas reaksiya ilə yanaşı prosesin şəraitindən asılı olaraq az və ya çox dərəcədə əlavə reaksiyalar da gedir. Nəticədə əsas reaksiya məhsulundan yüngül və ağır məhsullar da alınır.

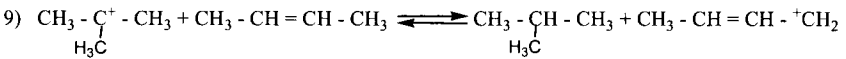
Alkilləşmə prosesinin nəticələrinə dəyişən parametrlərin təsiri ilə əlaqədar fikir söyləmək üçün onun hansı fazada getməsi nəzərə alınmalıdır.

Katalizator kimi işlədilən turşular (H_2SO_4 və HF) karbohidrogen fazasında çox az dərəcədə həll olur və karbohidrogenlərin polyarlıqlığının aşağı olması səbəbindən həmin mühidə ionun mövcudluğu qeyri mümkündür. Ona görə də reaksiya başlıca olaraq turşu fazasında gedir. Karbohidrogen fazasında reaksiyanın rolu demək olar ki, olmur. Alkenlərin turşuda həll olması izobutandan xeyli çox olur. Ona görə də reaksiyanın kinetik oblastda getməsi mümkün deyil: bu halda karbohidrogen fazasında izobutan və alkenlərin qatılığının nisbətindən asılı olmayaraq turşu fazasında izobutanın qatılığı alkenlərdən bir qədər az olur. Bu da əsas reaksiyadan çox əlavə, xüsusilə polimerləşmə reaksiyasının getməsinə səbəb olur. Alkilləşmə prosesi reagentlərin karbohidrogen fazasından turşu fazasına kütləötürməsi mərhələsi ilə limitləşir. Ona görə də eyni cinsli emulsiya mühitinin yaranması üçün intensiv qarışdırma çox vacibdir.

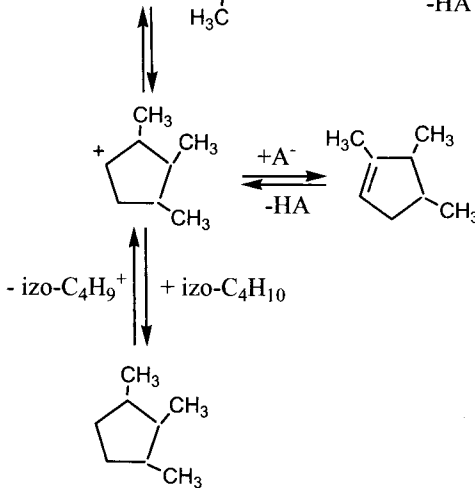
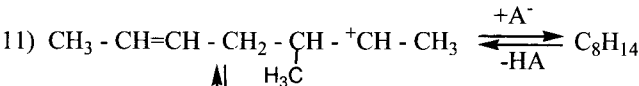
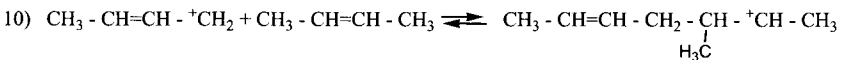
Yüksək oktanlı alkilat almaq üçün sulfat və flüorid turşuları xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Alkilləşmə üçün adi 96-98%-li sulfat turşusundan istifadə olunur. Sulfat turşusunun daha yüksək qatılığı oksidləşmə və sulfatlaşma reaksiyalarının rolu artırır. Qatılığın azalması (<96%) isə onun alkilləşmə reak-



Prosesin gedişində əmələ gəlmiş alkenlər ilkin buten kimi izobutanla alkiləşmə reaksiyasına daxil olur. Bundan başqa, karbkationun alkenlə qarşılıqlı təsiri zamanı 3) birləşmə reaksiyası ilə yanaşı aşağıda göstərilən reaksiya da gedə bilər:

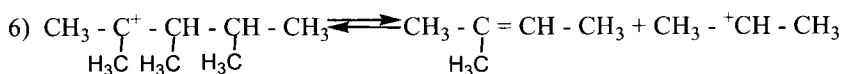


İzobutanın yüksək qatılıqlarında C_4H_7^+ birli karbkationu aşağıdakı göstərilən reaksiyaya daxil ola bilər:



Göstərilən reaksiya ilə tsikloalkanlar, tsikloalkenlər (və dienlər) daxil olmaqla mürəkkəb karbohidrogen qarışığı əmələ gəlir.

Ancaq (I) və (II) ionları yalnız metil qruplarının qopması ilə parçalanması mümkündür. Bu da yüksək temperaturlarda praktiki olaraq mümkün deyildir, çünki parçalanma yüksək endotermikdir. Həmçinin etil ionun qopması ilə (V) karbkationunun parçalanması da endotermikdir. Prosesdə (III) ionunun parçalanmasını nəzərə almamaq da olar. Belə ki, o butenin izomerləşməsi ilə eyni səviyyədədir. Reaksiya şəraitində (IV) ionunun parçalanması daha az endotermikdir. Belə ki, parçalanma nəticəsində penten və izopropil karbkationu əmələ gələrək 4) reaksiyası ilə analogi olaraq ya propana çevrilir, yaxud da 2-buten molekuluna birləşir:



Oktil karbkationunun butenlə reaksiyası ilə $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^+$ ionu əmələ gəlir:



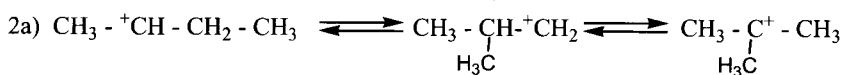
Dodesil karbkationu analogi qayda ilə oktil ionunun məruz qaldığı reaksiyalara uğrayaraq C_{12} izokarbohidrogenlərə çevrilə bilər və ya 6) reaksiyası üzrə parçalanmaya məruz qala bilər:



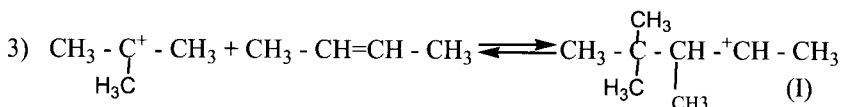
Üçlü karbkationların (C_5 , C_6 və C_7) və uyğun alkenlərin (C_7 , C_6 və C_5) əmələgəlmə ehtimalları daha çoxdur. Üçlü – C_4 və C_8 ionlarının əmələ gəlməsi reaksiya məhsullarının tərkibinə təsir etmir, ancaq C_1 , C_2 və C_3 ionlarının əmələ gəlməsi xeyli çətindir və nəzərə alınmaya da bilər.

Əmələ gəlmiş alken və karbkationlar analogi qayda ilə 2-buten və üçlü butil karbkation kimi reaksiyaya daxil olur.

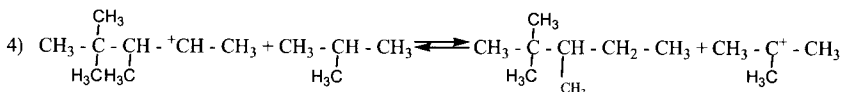
Karbkationlar turşunun anionlarına proton verə də bilər:



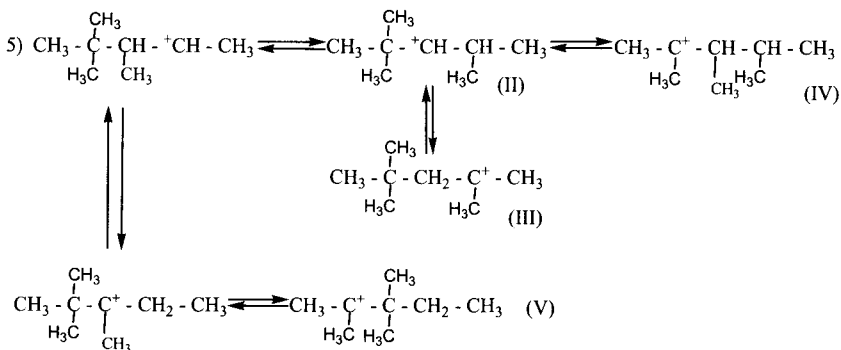
2) və ya 2a) reaksiyaları üzrə əmələ gəlmiş üçlü butil karbkatyonu 2-butenlə reaksiyaya daxil olur:



Oktil ionu (I) aşağıda göstərilən reaksiyalara daxil ola bilər. Reaksiya zonasında izobutanın qatılığı yüksək olduqda ondan hidrid-ionun qopması nəticəsində 2,2,3-trimetilpentan əmələ gəlir:



Reaksiya (4)-ə qədər oktil ionu izomerləşə də bilər:



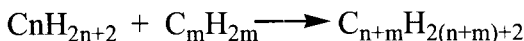
(II), (III), (IV) və (V) oktil ionlarının stabilləşməsi (II) və (III) ionlarından 2,2,4-, 2,2,4-trimetilpentanın; (IV) ionundan 2,3,4-trimetilpentanın; (V) ionundan 2,3,3-trimetilpentanın əmələ gəlməsinə səbəb olur. Oktil ionları parçalana da bilər.

prosesində məqsəd benzin üçün yüksəkoktanlı komponentlər almaqdır. Bütövlükdə izoparafintlərdən ibarət və prosesin əsas məhsulu olan alkilat yüksək oktan ədədinə (motor metodu ilə 90-95) malikdir. Alkilatın əsas komponenti izooktan hesab olunur (2,2,4-trimetilpentan). Qeyd olunduğu kimi bu birləşmənin oktan ədədi 100 qəbul edilmişdir. Katalizator kimi əvvəllər AlCl_3 -dən, sonra sulfat və hidrogenflüorid kimi turşulardan istifadə olunmuşdur.

Sənaye miqyasında ilk C-alkilləşmə prosesi ABŞ-da 1938-ci ildə H_2SO_4 iştirakı ilə aparılmış, 1942-ci ildə isə katalizator HF-la əvəz olunmuşdur.

Keçmiş Sovetlər birliyində ilk sənaye qurğusu 1942-ci ildə Qroznu NEZ-də işə salınmış və katalizator kimi sulfat turşusu işlədilmişdir.

Şaxələnmiş alkanların alkenlərlə alkilləşmə reaksiyasını ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

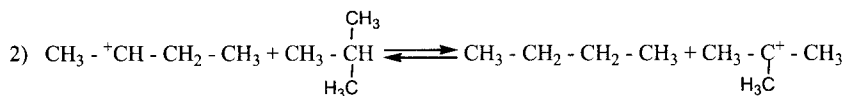


Reaksiya istiliyin ayrılması ilə gedir, ona görə də proses aşağı temperaturda aparılır.

Reaksiya zəncirvarı ion (karbkation) mexanizmi üzrə gedir. C-alkilləşmə reaksiyasının mexanizminə izobutanın 2-butenlə reaksiyası misalında baxaq. Reaksiyanın 1-ci mərhələsində alkenin protonlaşması baş verir:



Yüksək izobutan:buten nisbətində reaksiya zonasında butil kationu əsas izobutanla reaksiyaya daxil olur:

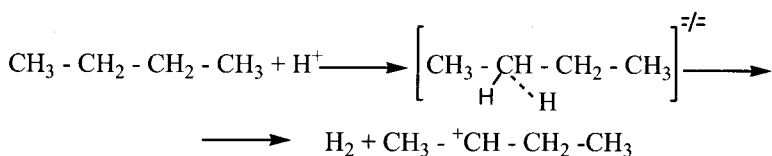


Həmçinin izomerləşmə də gedə bilər:

ləşmə adını almışdır. Metalseolit katalizatoruna keçmək və daşıyıcının turşuluğunu artırmaqla katalizatorun aktivliyini artırmağa və işçi temperaturunu 230-380°C-ə qədər aşağı salmağa nail olunmuşdur. Bu da ortatemperturlu izomerləşmə adlandırılmışdır. Tərkibində 7-10% xlor saxlayan alüminium oksid üzərində platin və ya palladium katalizatorları daha yüksək aktivliyə malikdirlər. Bunlar izomerləşmə reaksiyasını 100-200°C temperaturda aparmağa imkan verir (aşağı temperturlu izomerləşmə).

Bifunksional katalizatorlar üzərində izomerləşmədə, katalitik riforminqdə olduğu kimi istifadə olunan xammalın və hidrogensaxlayan qazın qarışıqlardan, o cümlədən nəmdən, katalizatoru zəhərləyən kükürd-, azot-, oksigensaxlayan birləşmələrdən təmizlənməsi tələb olunur. Proses zamanı katalizatordan itirilən halogeni bərpa etmək üçün xammala az miqdar halogenli üzvi birləşmə əlavə olunur.

Son vaxtlar izomerləşmə prosesində HF-BF₃, HF-SbF₅, HSO₃F-SbF₅ və s. «yüksəkturşular» kimi katalizatorlardan istifadə olunması təklif olunur. Göstərilən katalizatorlar iştirakı ilə hidrogen mühitində alkanların izomerləşməsi 20-50°C temperaturda yüksək sürətlə gedir. Proses zamanı karbkation bir-başə alkandan əmələ gəlir:



Lakin bu katalizator sənayedə öz tətbiqini tapmamışdır.

Hazırda aşağı və yüksəktemperturlu izomerləşmə daha çox əhəmiyyətə malikdir.

3.2. İzoalkanların alkenlərlə C-alkilləşməsi

Neft emalı sənayesində izobutanın alkenlərlə C-alkilləşmə

Termodinamik cəhətdən əlverişli olan üçlü karbkationun qopması ilə parçalanma məhsullarında izobutan üstünlük təşkil edir.

Əlavə məhsulların əmələ gəlməsi temperaturdan asılı olaraq karbkationun parçalanma imkanlarının yaranması hesabına kəskin artır.

3.1.2. İzomerləşmə katalizatorları. Əvvəllər sənayedə izomerləşmə prosesləri alken və quru hidrogen-xloriddən promotor kimi istifadə etməklə modifikasiya olunmuş alüminium xlorid və ya bromid üzərində aparılmışdır. Bu halda karbonium ionu yəqin ki, aşağıdakı sxem üzrə əmələ gəlir:



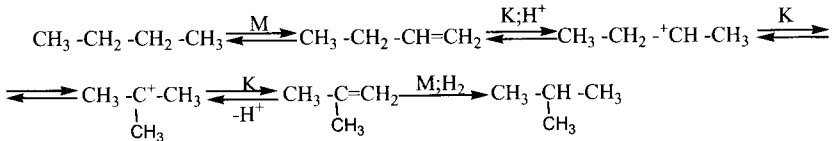
Proses nisbətən aşağı temperaturda (90-120°C) aparılır. Göstərilən temperaturda tarazlıq izoquruluşlu alkanların alınması istiqamətinə yönəlidir. Bu prosesdə aşağıdakı çatışmazlıqlarla üzləşilir: katalizator yüksək korroziya aqressivliyinə malikdir; katalizator karbohidrogenlərdən çətin ayrılır; selektivlik çox aşağıdır, bu səbəbdən çox miqdarda əlavə reaksiya məhsulları alınır; katalizatorun hidrolizi və karbohidrogenlərdə həllolmasına görə onun itkisi çox olur.

Göstərilən çatışmazlıqlara görə proses öz sənaye əhəmiyyətini itirdi. Alkanların izomerləşmə prosesində bifunksional sistemli «metal-daşıyıcı» (riforinq katalizatoru tipli) müasir sənaye katalizatorlarından istifadə olunmağa başlandı.

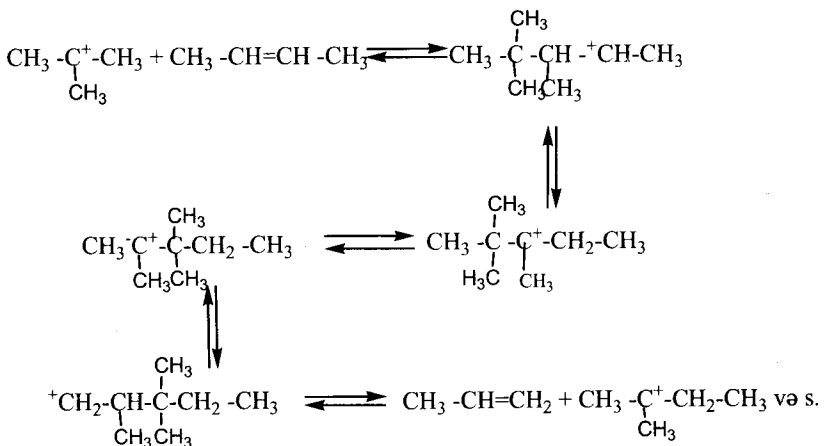
Katalizatorun metallik komponenti kimi platin və ya palladiumdan, daşıyıcı kimi isə flüorlaşmış və ya xlorlaşmış alüminium-oksiddən, alüminium-oksid matrisinə oturdulmuş amorf və ya kristallik alümosilikatlardan istifadə olunur.

Katalizatorun koklaşmasının qarşısını almaq üçün proses 1,4-4 MPa hidrogen təzyiqində aparılır. Tərkibində 1-2% xlor və ya flüor saxlayan ilk platin-alümosilikat katalizatoru kifayət qədər aktiv olmadığına görə proses 350-400°C temperaturda aparılmışdır. Texnikada bu proses yüksəktemperaturlu izomer-

dişi aşağıdakı kimi təsəvvür edilir: əvvəlcə metallik katalizator (M) üzərində olan aktiv mərkəzlərdə normal alkanların dehidrogenləşməsi gedir, sonra turş mərkəzlərdə (K) əmələ gəlmiş alkenlər karbkationa çevrilir. Sonuncu izomerləşdikdən sonra katalizatora proton ötürülür və şaxələnmiş quruluşlu alken alınır. Alınmış alken metal üzərində aktiv mərkəzlərdə hidrogenləşir:

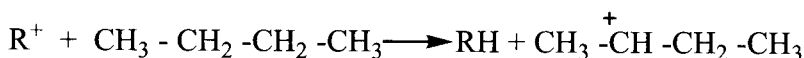


Kation turş aktiv mərkəzlər üzərində anionla ion cütü şəklində yerləşir. Butanın izomerləşməsi prosesi zamanı əlavə məhsullar da alınır. Pentan və çox sayda karbon atomu saxlayan alkanların izomerləşməsindən ilkin məhsulla müqayisədə yüngül və ağır karbohidrogenlər, eləcə də alken və tsikloalkenlər alınır. Əlavə məhsulların alınması aralıq alkenlərin alkilləşməsi, tsiklləşməsi, hidrogenin yenidən paylanması və çox sayda karbon atomu saxlayan karbkationun parçalanması ilə izah olunur. Sonuncu çevrilmə reaksiyalarını sxematik olaraq belə təsvir etmək olar:

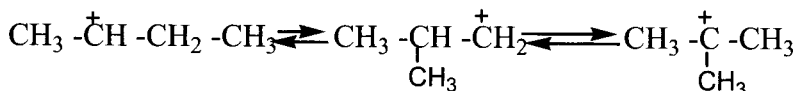


ləşmə reaksiyası turş katalizatorlar iştirakı ilə zəncirvari karbkation mexanizmi üzrə baş verir. Bütün zəncirvari reaksiyalarda olduğu kimi, izomerləşmə prosesi də üç mərhələdə – karbkationun (R^+) əmələ gəlməsi, zəncirin ötürülməsi ilə davam edir və zəncirin qırılması ilə sona çatır.

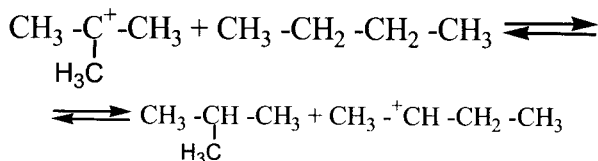
Karbkationun əmələ gəlməsi istifadə olunan katalizatorun təbiəti ilə müəyyən olunur və zəncirin ötürülməsini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



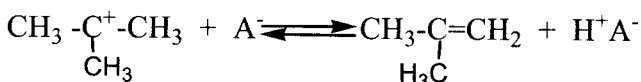
Sonra isə metil anionunun yerdəyişməsi ilə birli karbkation, daha sonra üçlü karbkation alınır:



Aşağıda göstərilən reaksiya üzrə zəncirin ötürülməsi ilə izobutan və yeni karbkation alınır:



Zəncirin böyüməsi bu mərhələnin təkrarlanması ilə davam edir. Zəncirin qırılması isə karbkationdan protonun katalizatora ötürülməsi ilə baş verir:



Elektron tipli katalizatorlar (hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici) iştirakı ilə izomerləşmə çox ehtimal ki, başlanğıcda molekulun dissosiasiyası ilə radikal mexanizm üzrə gedir: bifunksional katalizator üzərində izomerləşmə reaksiyasının ge-

finlərə, xüsusilə C₄-C₆-ya olan marağın artmasına səbəb oldu. Ona görə də onların izomerləşməsi prosesi həyata keçirildi.

3.1. C₄-C₆-alkanların izomerləşməsi

Neft emalı sənayesində izomerləşmə reaksiyası geniş yayılmış reaksiyalardan biri hesab olunur. Katalitik krekinq və riforminq proseslərində izomerləşmə reaksiyasının rolunu nəzərə almamaq olmaz; bununla yanaşı izomerləşmə ayrılıqda böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, izomerləşmə reaksiyası motor yanacaqlarının oktan ədədini artıran yüksək oktanlı komponentlərin və eləcə də fərdi C₄ və C₅ izoparafinlərin alınmasında geniş istifadə olunur. İzobutan alkiləşmə prosesində üçlübutil efininin və yağlara əlavələrin sintezində istifadə olunan izobutilenin alınmasında geniş tətbiq olunur.

Neft kimyası sənayesində izoprenin alınması üçün izopentan dehidrogenləşməyə uğradılır.

Yüksək oktanlı benzinin komponentləri düz distillə benzinin daha yüngül hissəsi – C₄-C₆-fraksiyasının izomerləşməsindən alınır. Yüksək alkanların izomerləşmə məhsulunun oktan ədədi o qədər də yüksək olmur. Bununla yanaşı, uzunzəncirli zəif şaxələnmiş alkanlar, reaktiv və dizel yanacaqları, eləcə də yağ fraksiyaları üçün arzu olunan komponentlərdir. Bu növ alkanlar aşağı donma temperaturuna, yüksək setan ədədi və özlülük-temperatur göstəricilərinə malikdirlər. Yüksək molekullu alkanların izomerləşməsi yanacaq və yağların keyfiyyətini yüksəldir və bir çox hallarda neft fraksiyalarının deparafinləşməsi ilə rəqabətdə olur.

3.1.1. Prosesin termodinamikası, kinetika və mexanizmi.

Normal və şaxələnmiş alkanlar qarışığında termodinamik tarazlıq temperaturun artması ilə şaxələnməmiş və azşaxələnməmiş quruluş istiqamətinə yönəlir. Bu alkanların izomerləşməsinin ekzotermik proses olması ilə əlaqədardır. Lakin ayrılan istiliyin miqdarı çox da yüksək (6-8 kC/mol) deyildir.

Katalitik izomerləşmə (zahiri aktivləşmə enerjisi ≈ 40 kC/mol) adətən birinci tərtib reaksiyaları kimi gedir. İzomer-

Üçüncü fəsil

KATALİTİK KREKİNG QAZLARINDAN BENZİNİN YÜKSƏK OKTANLI KOMPONENTLƏRİNİN ALINMASI

Katalitik krekinqdən alınan sıxılmış qazların tərkibi C_3 - C_4 karbohidrogenləri üstünlük təşkil etməklə normal, izoquruluşlu parafinlər və olefinlərin qarışığından ibarətdir. Katalitik krekinqin şəraitindən, xammalın keyfiyyəti və istifadə olunan katalizatorndan asılı olaraq göstərilən qaz qarışığının çıxımı 12-25% təşkil edir. Çoxtonnalı bu növ qaz ehtiyatının səmərəli və rəasional istifadə olunma istiqaməti – benzinin yüksəkoktanlı komponentlərinin sintezidir. Olefinlər, xüsusilə az tapılan propilen əvvəllər neft-kimya sənayesində qiymətli xammal kimi polipropilenin, izopropilbenzolun və digər neft kimyəvi məhsullarının alınmasında geniş miqyasda istifadə olunurdu.

XX əsrin 30-cu illərində yüksəkoktanlı aviobenzin komponentlərini almaq üçün katalitik krekinq qazlarının tərkibinə daxil olan butilenlərin, daha sonralar isə propilenin polimerləşməsi dünya neft emalında geniş yayılmışdır. Polimerləşmə kizelqur üzərinə hopdurulmuş fosfat turşusu iştirakı ilə, $200^{\circ}C$ temperaturda, 6-7 MPa təzyiqdə və xammalın $2-3 s^{-1}$ həcmi sürətində aparılırdı. Lakin sonralar bu proses, daha səmərəli proses olan – izobutanın izobutilenlə C-alkilləşməsi işlənilib hazırlandıqdan sonra öz əhəmiyyətini itirdi.

Alkilatın yüksək oktanlı izokomponent kimi istifadə olunması yüksək detonasiya davamlılığına malik əmtəə avia- və avtobenzinlərin istehsalına nəinki imkan verir, eləcə də onlar üçün çox vacib hesab olunan aromatik karbohidrogenlərin miqdarının azalmasına da imkan yaradır.

Son illər neftemalında katalitik krekinq qazları əsasında yeni perspektiv katalitik proses – metilçlütübutil efinin (MÜBE) sintezi həyata keçirildi və alınan MÜBE geniş miqyasda tətbiq olunmağa başlandı. İzobutilen və metanoldan alınan bu komponent (MÜBE) avtobenzinlərin oktan ədədini yüksəldən alkilatla müqayisədə daha qiymətli və səmərəlidir.

Karbürator yanacaqlarına qoyulan sərt tələblər izopara-

məhsullarının istehsalında işlədilir. Benzin fraksiyası (q.s. 195°C) avtomobil benzininin baza komponenti kimi işlədilir. Benzin 25-40% (kütlə) arenlər, 15-30 (kütlə) alkenlər, 2-10% (kütlə) tsikloalkanlar və 35-60% (kütlə) alkanlardan (izoalkanlar üstünlük təşkil edir) saxlayır. Fraksiyanın oktan ədədi 78-85 (motor metodu ilə) təşkil edir.

195°C -dən yuxarıda qaynayan qarışıq göstərilən fraksiyalara ayrılır: yanacaq növ işlərdə – yüngül qazoyl ($195\text{-}350^{\circ}\text{C}$) və ağır qazoyl ($>350^{\circ}\text{C}$); neftkimyəvi sintez növ işlərində – $195\text{-}270^{\circ}\text{C}$, $270\text{-}420^{\circ}\text{C}$ və qalıq $>420^{\circ}\text{C}$. Yüngül qazoyl ($195\text{-}350^{\circ}\text{C}$) dizel yanacağı komponenti və mazutun alınması zamanı durulducu kimi işlədilir. Parafinli xammaldan alınmış yüngül katalitik qazoylun setan ədədi 45-56 olur. $195\text{-}270^{\circ}\text{C}$ fraksiyası flotoreagent, $270\text{-}420^{\circ}\text{C}$ fraksiyası texniki karbonun alınması üçün xammal kimi istifadə olunur. Qalıq məhsulları ($>350^{\circ}\text{C}$ və ya $>420^{\circ}\text{C}$) qazan yanacaq komponenti və ya termiki krekinq prosesləri və kokslaşma üçün xammal kimi istifadə olunurlar.

tam regenerasiyasından, texnoloji rejimdən və reaksiya aparatlarının xüsusiyyətlərindən asılıdır.

2.2.4. Sənayedə katalitik krekinq. Qeyd olunduğu kimi neft emalı sənayesində alümosilikat katalizatorları üzərində katalitik krekinq çoxtonnajlı proseslərdən biridir. Prosesin əsas məqsədi müxtəlif neftlərdən alınmış 300-500°C intervallında qaynayan vakuum distillatlarından yüksək oktanlı benzinlərin alınmasıdır.

Katalitik krekinq 450-530°C-də, atmosfer təzyiqinə yaxın (0,07-0,3 MPa) təzyiq altında seolit saxlayan katalizatorlar üzərində aparılır.

Katalitik krekinq qurğusunda yüksək oktanlı benzindən başqa, qaz karbohidrogenləri, yüngül və ağır qazoyl fraksiyaları da alınır. Alınan məhsulların miqdar və keyfiyyəti, emal olunan xammalın göstəricilərindən, katalizator, həmçinin də prosesin rejimindən asılıdır.

Katalitik krekinqin alümosilikat katalizatoru üzərində material balansı aşağıda verilmişdir (I – xammal kükürlü neftlərdən alınmış distillat, II – hidrotəmizlənmədən sonra distillat)

	Məhsulların çıxımı,	
	I	II
Quru qaz	3,5	3,0
Propan-propilen fraksiyası	5,0	5,5
C ₄ fraksiyası	9,0	11,0
Benzin C ₅ – 195°C	39,0	47,0
Yüngül qazoyl (195-350°C)	22,5	20,5
Ağır qazoyl (>350°C)	15,0	9,0
Koks	5,0	4,0

Qaz karbohidrogenlərinin tərkibi 75-90% C₃-C₄-dən ibarətdir. C₃-C₄ öz tərkib hissələrinə ayrıldıqdan sonra ondan alkülləşmə, polimerləşmə proseslərində, etilenin, propilenin, butadienin, izopren, poliizobutilenin, SAM və digər neftkimya

rogen katalitik proseslər kimi, katalitik krekinq də bir neçə mərhələdə gedir: xammal katalizatorun səthinə daxil olur (xarici diffuziya), katalizatorun məsamələrinə girir (daxili diffuziya), katalizatorun aktiv mərkəzlərində xemosorbasiya olunur və kimyəvi reaksiya gedir. Sonra krekinq məhsullarının reaksiyaya daxil olmayan xammalın katalizatorun səthindən desorbasiyası, onun katalizatorun məsamələrindən diffuziyası və krekinq məhsullarının reaksiya zonasından kənar olması baş verir.

Prosesin sürəti ən yavaş mərhələdə təyin olunur. Əgər proses diffuziya sahəsində gedirsə, onda onun sürəti temperaturdan az asılı olur. Sürətin artırılması üçün iriməsəmali və ya çox xırdalanmış (toz şəklinə keçirilmiş) katalizatordan istifadə etmək lazımdır.

Əgər kimyəvi reaksiya ən yavaş mərhələdə gedirsə, onda prosesin sürəti başlıca olaraq temperaturdan asılı olur. Ancaq temperaturun artması ilə sürətin artması müəyyən həddə qədər ola bilər, sonra isə reaksiya diffuziya sahəsinə keçir.

Neft fraksiyalarının krekinqində gedən bütün reaksiyaları təsvir etmək mümkün deyil. Ona görə də adətən krekinqin ən əsas və effektiv istiqamətini göstərən sxemlərə baxılması ilə kifayətlənilir. Seolit saxlayan katalizatorlar üzərində neft fraksiyalarının krekinqinin kinetikasi çox hallarda birinci tərtib tənliklə verilir:

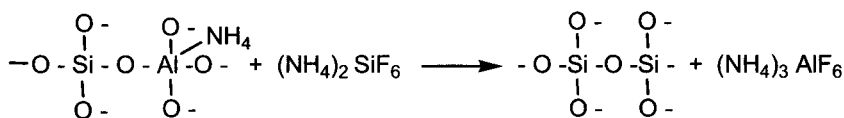
$$k_{ef} = \frac{v_0}{1-x}$$

burada k_{ef} – reaksiyanın effektiv sürət sabiti, mol/(s·q); v_0 – maye xammalın verilmə sürəti, mol/(s·q); x – xammalın konversiyası (mol hissə).

Neft fraksiyalarının katalitik krekinqinin daha dəqiq kinetikasi reaksiyanın gedişində katalizatorun dezaktivləşməsini nəzərə almaqla verilmiş tənlik hesab olunur.

Prosesin sürəti və krekinq məhsullarının çıxımı başlıca olaraq, xammalın keyfiyyəti, katalizatorun xassələri və onun

zaman alüminium ionları silisium ionları ilə mübadilə olunur. Bununla da silikat modulu yüksək və boşluqları olmayan kristal qəfəsi termiki davamlı seolitlər əmələ gəlir. İonların mübadilə reaksiyasının sxemi aşağıdakı kimidir:



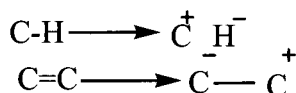
Mübadilə prosesində əmələ gəlmiş əlavə birləşmə-ammonium flüoralüminat həll olan maddə olduğundan yuma ilə kristal qəfəsindən tamamilə kənar olur. LS-210 (Alfa, Beta, Epsilon və Omega ticarət nişanlı olan) seolitləri selektivliyi və hidrotermiki davamlığı ilə fərqlənirlər, lakin hidrogenin ötürülməsi reaksiyalarında onların aktivliyi aşağı olur. Ona görə də krekinq qazlarının tərkibində izoolefinlərin miqdarı və benzinin oktan ədədi nisbətən yüksək olur. Bütün seolitlərin çatışmayan cəhəti onların mexaniki davamlığının aşağı olmasıdır. Buna görə də seolitlər sənaye proseslərində təmiz halda istifadə olunmurlar.

Son illərdə məqsədyönlü məhsulların keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması məqsədilə ZSM-5 əsasında alınmış əlavələrdən istifadə olunur. İlk xammalın tərkibində olan qarışıqların dezaktivləşdirici təsirinin aradan qaldırılması üçün Sb, Bi, Sn və s. metalüzvi birləşmələr sırasında olan metal passivləşdiricilərindən istifadə olunur. Göstərilən əlavələr katalizator üzərinə çökmüş birləşmələri qeyri-aktiv şəkllə salır. ABŞ-da qurğuların 80%-də, Qərbi Avropa ölkələrində isə ~50%-də passivatorlar tətbiq olunur. Krekinq katalizatorlarının illik istehsalı 400 min tondur.

MDB ölkələrindən kənar ölkələrdə yeni nəsllə krekinq katalizatorları da işlənib hazırlanmışdır. Bu növ seolitlərin sintezi birbaşa daşıyıcının məsamələrində aparılır. Bu növ katalizatorlardan istifadə etdikdə katalitik proseslərdə yüksək oktanlı benzinlər daha yüksək çıxımla alınır.

2.2.3. Katalitik krekinqin makrokinetikasi. İstənilən hete-

AlO_4 tetraedrlərinin yükü ilə tam kompensasiya olunur. Bir valentli ion iki və ya üçvalentli ionla əvəz edildikdə onun polyarlaşdırıcı gücü yüksək olur, bu da kationların alümosilikat skeletinin bir hissəsinin yükünü tam kompensasiya olunmasına, AlO_4 yükünün kationların bir hissəsinin isə kompensasiya olunmamasına gətirib çıxarır. Kompensasiya olunmamış yük Y növ seolitın elektrostatik sahəsində yüksək gərginlik yaradır. Yaranmış gərginlik elektron cütünün yerdəyişməsi (sürüşməsi) ilə karbkationun yaranması üçün kifayət edir:



Lakin Maqarilin fikrincə təcrübi nəticələrin əksəriyyəti göstərir ki, alümosilikatlarda katalitik aktivliyi əsasən protonodonor mərkəzlər oynayır. Belə ki, nadir torpaq formalı (natrium ionu nadir torpaq element ilə əvəz olunmuş) Y növ seolitlər 650°C -də temperaturda dərin dehidratlaşdırıldıqda praktiki olaraq krekinq prosesində qeyri-aktiv olur, hidratlaşdırılması ilə onun aktivliyi bir neçə min dəfə artır. Z.Maqarilin fikrincə kationun təbiəti protonun mütəhərrikiyi və Brensted turşu mərkəzlərinin stabilliyinə təsir edir.

«Yunion karboid» firması tərəfindən (1985-ci il) tərkibində nadir torpaq elementləri saxlayan kimyəvi cəhətdən davamlı yeni nəsəl seolitlər işlənib hazırlanmışdır. Məsələ ondadır ki, RY növ seolitlər yüksək temperaturda su buxarının təsiri ilə nadir torpaq elementlərinin tam mübadiləsilə bərabər $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ün əmələ gəlməsilə dealüminiumlaşma prosesinə də məruz qalır. Əmələ gəlmiş $\text{Al}(\text{OH})_3$ alümosilikat qəfəsindən kənar ola bilmir və nəticədə super qəfəsdə toplanır. Beləliklə, yüngül qazların və koksun xoşagəlməz reaksiyaları xeyli aktivləşir. Super qəfəsdə isə kristallik qəfəsin dağılmasına və seolitın sıradan çıxmasına səbəb olan boşluqlar əmələ gəlir.

Seolitlərin kimyəvi cəhətdən davamlığını təmin etmək məqsədilə onun ammoniumflüorsilikatla emalı aparılır və bu

xüsusi səthi $1000 \text{ m}^2/\text{q}$ olur. Krekinq katalizatorları 5-10% (kütlə) seolitın doldurucu kimi matris rolunu oynayan amorf silikata daxil edilməsilə alınır. Krekinqi başlıca olaraq seolit aparır. Çünki seolit əhəmiyyətli dərəcədə aktivdir, hərçəndi amorf alümosilikat da özünə məxsus aktivliyə malikdir. Eyni zamanda seolitsaxlayan katalizatorlar təmiz seolitlə müqayisədə yüksək termiki stabilliyə malikdirlər.

Seolit saxlayan katalizatorlar amorf alümosilikatlarla müqayisədə bir çox vacib üstünlüklərə malikdir. Onlar təkcə yüksək aktivliyə deyil, eləcə də katalitik krekinqin məqsədyönlü məhsuluna-benzinə görə xeyli selektivdirlər; qaz, koks və ağır qazoyulun çıxımı az olur. Aktiv amorf alümosilikatla müqayisədə seolitsaxlayan katalizatorlar hidrogenin ötürülmə reaksiyasında əhəmiyyətli dərəcədə aktivdir. Ona görə də bu katalizatorlardan istifadə etdikdə alınan benzinin tərkibində arenlərin və izoparafınların miqdarı çox, alkenlərin miqdarı isə az olur. Bu katalizatorlar katalitik zəhərlərə qarşı daha davamlı və yüksək termostabilliyə malikdirlər.

Sintetik kristallik alümosilikat katalizatorları göstərilən üstünlüklərinə görə aktiv amorf alümosilikat katalizatorlarını praktiki olaraq sıxışdırıb aradan çıxarmışdır.

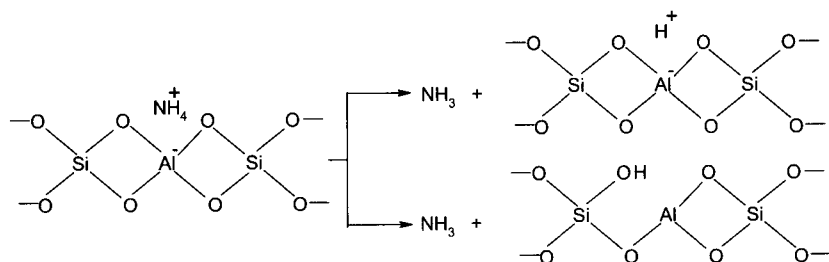
Məsələ ondadır ki, alümosilikat katalizatorlarının aktiv mərkəzlərinin təbiəti bu günə qədər də tam müəyyən edilməmişdir. Bir sıra müəlliflər katalizin Brensted turşu mərkəzlərində getməsinə güman etsələr də, digərləri Lüis turşu mərkəzlərinin həlledici rol oynadığını fərz edirlər. Krekinq üçün seolit katalizatorları meydana çıxdıqdan sonra məsələ bir daha mürəkkəbləşdi. Belə ki, katalizatorun xassəsinə kationun təbiətinin əsaslı sürətdə təsir etməsi aşkar olundu. Bir sıra işlərdə Ze/r qiymətlərini ölçməklə (burada Ze – ionun yükü, r – onun radiusudur) katalizatorun aktivliyi ilə kationun polyarlaşdırıcı qüvvəsi arasında korrelyasiya müəyyən edildi. Nəticədə seolit üzərində koordinasion kompleks katalizin getməsi təsəvvür olundu.

Seolitlər bir valentli kationlarla qeyri-aktivdir. Çünki, belə kationlar seolitdə $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nisbətindən asılı olmayaraq

malik, silisium və alüminium ionları ilə əhatə olunmuş dörd oksigen anionundan ibarət tetraedrlərdir. 24 tetraedr, 8 altıbucaqlı və 6 kvadrat səthindən təşkil olunmuş kəskin oktaedrləri, başqa sözlə ikinci quruluş vahidini əmələ gətirir. 4 oktaedr kəskinlərinin növbəti mərhələdə əmələ gətirdiyi super qəfəslər birləşərək seolit qəfəsinin elementar deşiyini (dəliyini) yaradır.

Alüminium atomu mənfi yük (-1) daşdığına görə alümosilikat qəfəs boşluqlarında yerləşən kationla kompensasiya olur. Seolitlər adətən natrium formasında alınır, lakin seolit duzların məhlulu ilə təmasda olduqda natrium ionu başqa ionlarla asanlıqla mübadilə olunur.

Natrium ammoniumla əvəz edilərək sonra közərdikdə (prokalka) aşağıdakı reaksiya üzrə seolit hidrogen forması alınır:



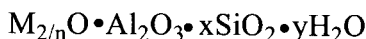
Seolit katalitik xassələri və termiki stabilliyi kationun təbiətindən kəskin asılıdır. Bir valentli metal kationlu seolitlər katalitik krekinq reaksiyalarında aktiv olmur. Seolit H-formaları xeyli aktiv olur, ancaq termiki davamlı deyil. Nasionlarının bir qismi protonla digər qismi iki və üçvalentli metal ionları ilə (Ca^{2+} , Mg^{2+} , nadir torpaq elementləri) əvəz olunmuş seolitlərin X və Y növləri yüksək aktivliyə və termostabilliyə malikdirlər. Seolit səthindəki alüminium ionları onun turşu xassəsini (Brensted mərkəzləri), və ya katalitik aktivliyini müəyyən edir.

Sintez prosesində seolitlər kristallik paraşok (toz) şəklində alınır. Kristalların ölçüləri bir neçə mikrometr olur. Onların

likatların aktivliyi azalır. Alümosilikat katalizatorunun turşuluğu artdıqca verilmiş şəraitdə standart xammal katalitik krekinqə uğradıldıqda benzinin çıxımı artır. Amorf sintetik alümosilikat katalizatorlarının məsələlərinin orta diametri 3,5-7 mm-dir.

Hazırda katalitik krekinq prosesində sintetik kristallik alümosilikatlardan (seolitlərdən) daha geniş istifadə olunur.

Seolit yunan mənşəli söz olub, «*seo* – qaynar», «*litos* – daş» deməkdir. Kristallik alümosilikatlar – seolitlər – natrium alümosilium gellərin müəyyən ciddi şəraitdə kristallaşmasından alınır. Onların dehidrogenləşmiş formada ümumi empirik formulu aşağıdakı kimi verilə bilər:



burada n – metalın (M) valentliyi; x – seolitin quruluşunu müəyyən edən ölçü (silikat modulu); y – suyun mollarının sayıdır.

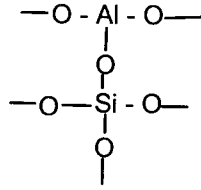
Katalitik krekinq üçün katalizator hazırlandıqda seolitin X (bu halda $x=2,2-3,0$ olur) və Y növündən (bu halda $x=3,1-6,0$ olur) istifadə olunur. Bu seolitlər SiO_4 və AlO_4 tetraedrlərindən əmələ gəlmiş kristallik quruluşa malikdirlər.

Adətən sintetik seolitin növü A, X, Y, \dots, L və s. latın hərfləri ilə ifadə olunur. Hərfin əvvəlində alümosilikatdakı alüminiumun mənfi yükünü kompensasiya edən kationun kimyəvi işarəsi yazılır. Məsələn, CaX – X növ seolitin kalsium formasını, ReY, LaY isə uyğun olaraq nadir torpaq element və lantan formasını göstərir.

Keçmiş SSRİ ölkələrindən kənarında isə seolitlər başqa qaydada təsnif olunur: seolitin növünü göstərən hərfin əvvəlində molekulun maksimal diametrinə uyğun rəqəm (anqstremlə) yazılır. $NaA-4A$ seolitinə, $CaA-5A$ seolitinə və s. uyğun gəlir.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi katalitik krekinqdə fazajitin analoqu olan X və Y seolitlərindən geniş miqyasda istifadə olunur. X və Y seolitlərinin birinci quruluş vahidi kiçik ölçüyə

malik ola bilər:

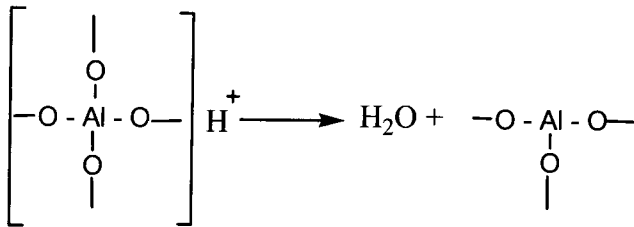


Göstərilən quruluşda alüminium atomları elektron cütünün akseptoru olur, yəni Lüsə görə turşudur. Alümosilikatların səthində turşu mərkəzlərinin gücü müxtəlif olur. SiO_2 : Al_2O_3 nisbətinin dəyişməsilə Brensted və Lüsə görə turşuluqda dəyişir. Təmiz Al_2O_3 -də Lüs turşuluğu maksimum olduğu halda, tərkibdə SiO_2 -nin miqdarının artması ilə bu turşuluq azalır, təmiz SiO_2 -də isə sifıra bərabər olur.

Tərkibində 30-40% Al_2O_3 və 70-60% SiO_2 olduqda alümosilikatın vahid səthinə görə hesablanan Brensted turşuluğu maksimum olur.

Sənayedə temperatur şəraitində 400-600°C intervalında Brenstedə görə turşuluq dəyişmir, közərdilmənin daha yüksək temperaturunda (750°C) alümosilikatın proton turşuluğu kəskin azalır. Alümosilikatları 700°C və daha yüksək temperatura qədər qızdırdıqda onların katalitik aktivliklərinin kəskin azalması məlumdur.

Proton turşuluğunun aproton turşuluğa keçidi aşağıdakı kimi təsvir olunur:



Proton qələvi metalların ionları ilə əvəz edildikdə alümosi-

və aproton turşuluğa malik olur.

Közərdilmə temperaturunun yüksəldilməsilə proton turşu mərkəzləri aproton turşu mərkəzlərə keçir.

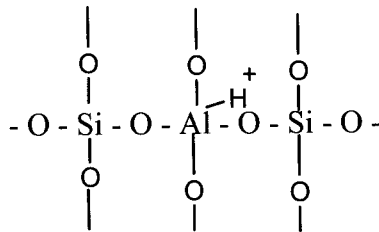
Katalitik krekinq sintetik amorf alümosilikat katalizatorları silikogel və alümogellərdən hazırlanır.

Prosesdə iki növ katalizatorndan istifadə olunur:

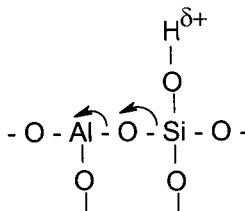
a) Tərkibində alüminium miqdarı az (10-15% Al_2O_3) olan qiyməti ucuz sintetik amorf alümosilikat;

b) Alüminiumun miqdarı çox (20-30% Al_2O_3) olan daha aktiv və stabil sintetik amorf alümosilikat.

Alümosilikatlar Brensted və Lüs aktiv mərkəzlərə malik olub yüksək turşu xassəlidir. Silikagel quruluşunda alüminium silisium atomlarını əvəz etdikdə alüminium atomları mənfi yükə malik olur. Yaranmış mənfi yük protonla (və ya digər metal kationla) kompensasiya (neytrallaşma) olunmalıdır.



Ola bilsin ki, mütəhərrik proton (qüvvətli Brensted turşusu) aşağıda verilmiş sxem üzrə elektron yerdəyişməsilə əmələ gəlir:



Aproton turşu mərkəzləri aşağıda göstərilən növ quruluşa

- 2) sintetik amorf alümosilikatlar;
- 3) sintetik kristallik alümosilikatlar.

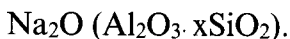
Göstərilən hər üç katalizator üçün xarakterik cəhət onların yüksək məsaməliliyə (xüsusi səth sahəsi – 100-600 m²/q) malik olmalarıdır.

Təbii aktivləşmiş alümosilikatlar katalitik krekinq prosesi üçün az effektivdir. Bu növ katalizatorlar montmorillonit giləri, qalluazit və kaolin əsasında alınır.

Təbii alümosilikatlar turşu ilə işləndikdə onun tərkibindən kalsium, natrium və kalium kənarlaşır, dəmir və alüminiumun bir hissəsi isə onun tərkibində qalır. Müxtəlif gillər əsasında alınmış katalizatorların tərkibində alüminiumun miqdarı 17,5-dən 45%-a qədər (Al₂O₃-ə görə) olur. Bu növ katalizatorlar temperatura qarşı az davamlı olur. Katalizator kimi təbii alümosilikatlardan istifadə etdikdə alınan benzinin detonasiya davamlığı sintetik alümosilikatlardan istifadə olunduqda alınan benzindən aşağı olur. Ona görə də hazırda neft sənayesində bu katalizatorlardan istifadə olunmur.

Hal-hazırda geniş miqyasda tətbiq olunan sənaye katalizatoru (sintetik amorf alümosilikat) matrisdən, aktiv komponentdən (seolit) və yardımcı əlavələrdən ibarət çoxkomponentli mürəkkəb sistemdir. Müasir katalitik proseslərdə matris kimi yüksək xüsusi çəkiyə və optimal məsaməli quruluşa malik sintetik amorf alümosilikatlar istifadə olunur.

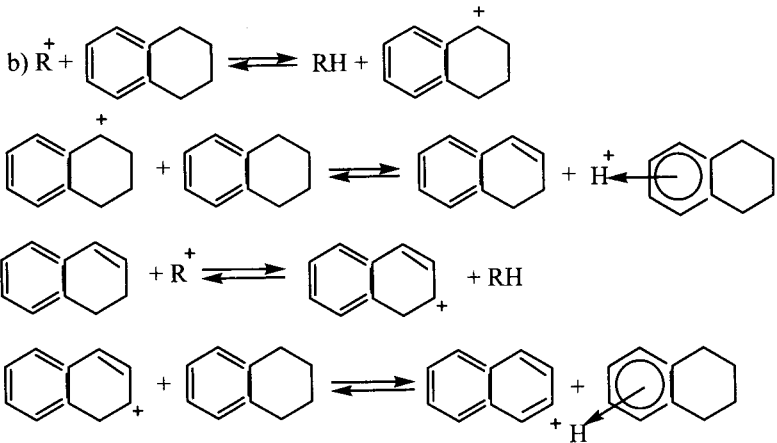
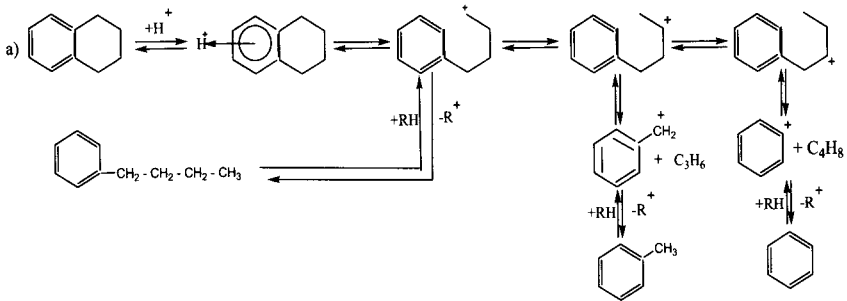
Amorf alümosilikat katalizatorları tərkibində alüminium və silisium oksidləri olan məhlulların Al₂(SO₄)₃-la qarşılıqlı təsirindən alınır. Onların ümumi formulu:



Burada, x – 1 mol Al₂O₃-ə düşən SiO₂-nin molların sayıdır. Tərkibində Al₂O₃-ün payı 6-dan 30%-a qədər olur.

Sintetik amorf alümosilikatlara aktivliyin verilməsi üçün onlar Al₂(SO₄)₃ məhlulu ilə işlənir və nəticədə Na⁺ kationları Al³⁺ kationları ilə əvəz olunur.

Qurudulmuş və közərdilmiş alümosilikatlar yüksək proton



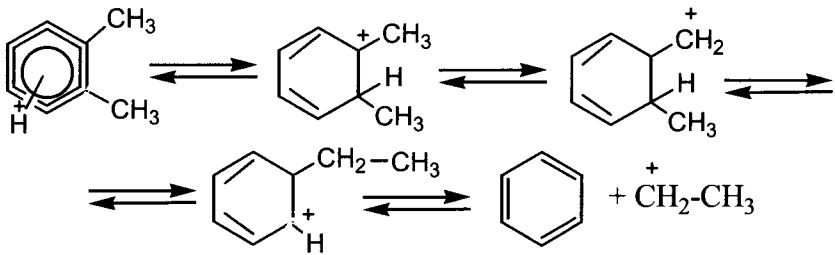
Əvəz olunmamış arenlər yüksək davamlığa malikdirlər. Katalitik krekinq zamanı arenlər xeyli miqdar koksun alınmasına səbəb olur.

Politsiklik arenlər katalizatorun səthində güclü sorbsiya olunaraq tədricən destruksiyaya və hidrogenin yenidən paylanmasına məruz qalaraq koksun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Əmələ gəlmiş koks katalizatorun aktiv mərkəzlərini örtərək onun aktivliyini aşağı salır. Ona görə də koksun kənarlaşdırılması periodik olaraq oksidləşmə yolu ilə aparılaraq katalizator regenerasiya (bərpa) edilir.

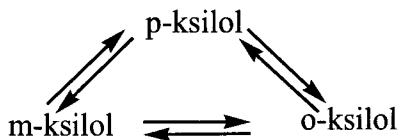
2.2.2. Krekinq katalizatorları. Katalitik krekinq katalizatorları mürəkkəb sistemdən ibarətdir. Katalitik krekinq prosesləri üçün mövcud olan katalizatorlar üç qrupa bölünür:

1) təbii aktivləşmiş alümosilikatlar;

Reaksiyanın aşağıdakı mexanizm üzrə getməsi təsəvvür olunur:



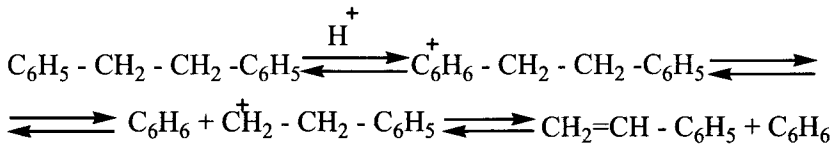
Katalitik krekinq şəraitində di- və polimetilbenzollarda molekul daxili metil qrupunun yerdəyişməsi prosesinin baş verməsilə ksilollar aşağıda göstərilən çevrilmələrə məruz qalır:



Katalitik krekinq üçün aromatik karbohidrogenlərin yüksək molekullu birləşmələr əmələ gətirməsilə kondensləşmə, sıxlaşma (koksa qədər) reaksiyaları da xarakterikdir.

Katalitik krekinq zamanı alkilnaftalinlər də özlərini alkilbenzollar kimi aparır.

Difeniletan aşağıdakı sxem üzrə parçalanır:



Əsas reaksiya məhsulu benzol və stirol hesab olunur.

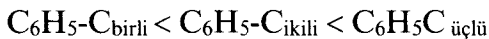
Katalitik krekinq zamanı tetralindən benzol, alkilbenzollar və naftalin alınır. Göstərilən məhsulların alınması aşağıdakı sxemlər üzrə izah olunur:

Alkil qrupunda 2-4 karbon atomu saxlayan alkilbenzollardan əmələ gəlmiş karbkation parçalanmaya qarşı nisbətən davamlı olur və onlar üçün



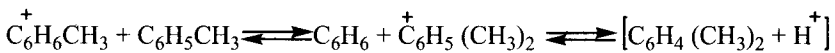
reaksiyası və ya protonun katalizatora ötürülməsi ilə alkenin desorbsiyası xarakterikdir. Təcrübi olaraq müəyyən olunmuşdur ki, etil-, propil- və butil- benzolların katalitik krekinqi 85-95% göstərilən reaksiya üzrə gedir.

Alkil qrupunun karbon zənciri uzandıqca istilik effektlərinə görə dealkilləşmə reaksiyasının sürəti artmalıdır. Bundan başqa dealkilləşmə sürəti aşağıdakı sıra üzrə artır:

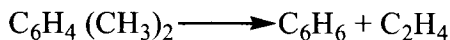


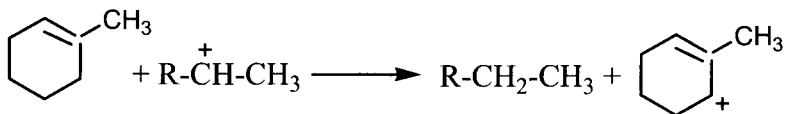
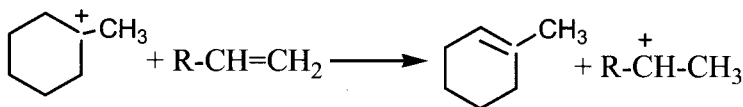
Həqiqətən də eyni krekinq şəraitdə toluol, etilbenzol, propilbenzol və izopropilbenzolon çevrilmə dərəcələri uyğun olaraq 1, 11, 43 və 83,5% təşkil edir.

Əgər alkil zənciri uzun olarsa, bu halda onun daha az sayda karbon atomu saxlayan alken və alkana parçalanması baş verir. Toluol və digər metil benzollarda karbkationun qopması bu reaksiyanın yüksək endotermikliyi hesabına çətin gedir. Ona görə də əsasən termoneytral reaksiyalar baş verir:



Nəticədə metil qrupunun dispropensionlaşması gedərək toluolun krekinqindən – benzol və ksilollar, ksilolun krekinqindən – trimetilbenzollar və toluol alınır. Polimetilbenzollar üçün müəyyən dərəcədə aşağıda göstərilən növ reaksiyaların getməsi müşahidə olunur:

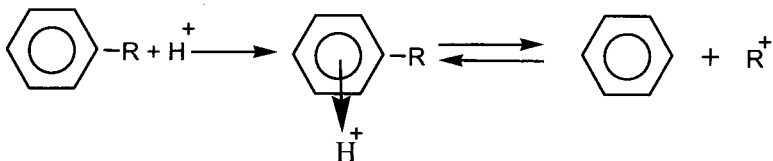




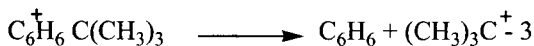
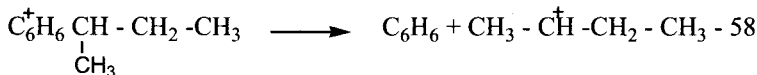
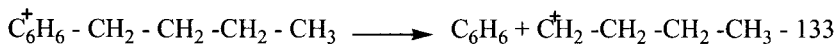
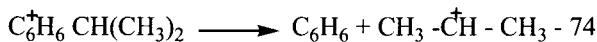
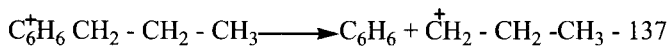
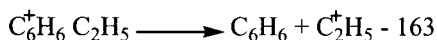
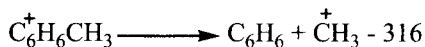
və s.

Arenlərin kimyəvi çevrilmələri. Aromatik sistemdən hidrid ionun ayrılması ilə müqayisədə protonun π -əlaqəsi üzrə həmin sistemə birləşməsilə karbonium ionu asan əmələ gəlir.

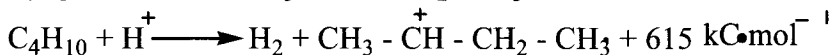
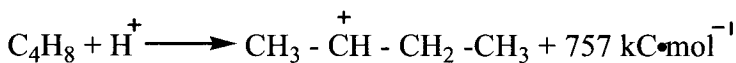
Alkil ionu ilə müqayisədə aromatik halqanın protona hərisliyi daha yüksək olur və buna görə də katalitik krekinq prosesi zamanı arenlərin dealkilləşməsi baş verir:



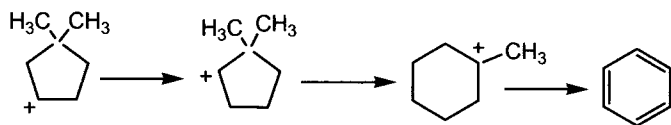
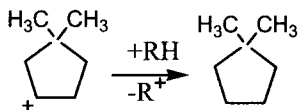
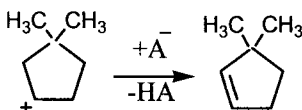
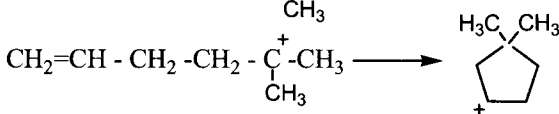
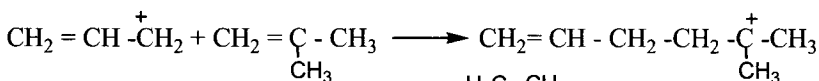
Dealkilləşmənin ikinci mərhələsinin, yəni alkil əvəzedicisinin karbkation şəklində qopmasının istilik effektləri qiymətləri ($\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$) aşağıda göstərilir:



nun eyni olmasıdır. Lakin alkenlərin katalitik krekinq sürəti uyğun alkanların katalitik krekinqindən 2-3 tərtib yüksək olur. Buna səbəb isə protonun π -əlaqəsi üzrə birləşməsi ilə karbkationun əmələgəlmə sürətinin yüksək olmasıdır. Alken və alkandan karbkationun əmələgəlmə energetikası fərqi qaz fazasında reaksiyaların istilik fərqi ilə xarakterizə etmək olar:



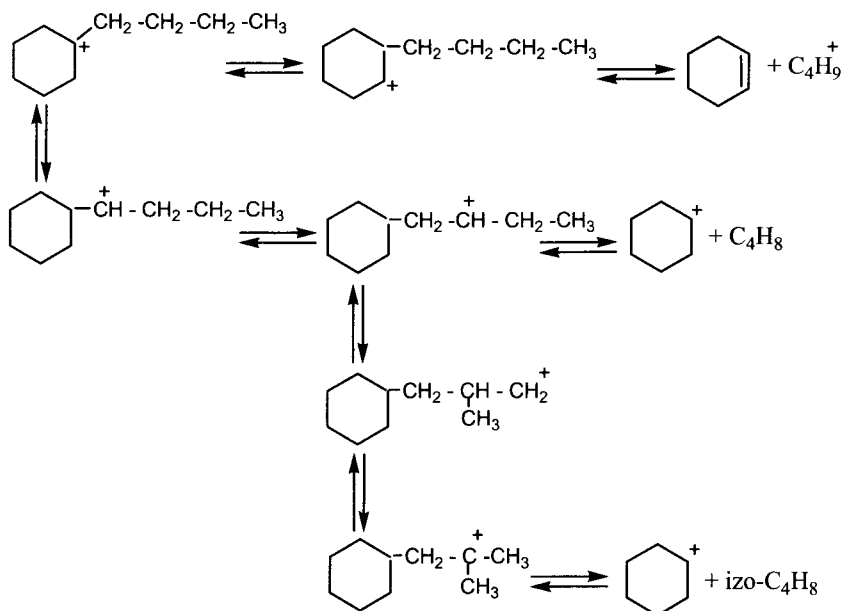
Katalitik krekinq zamanı alkenlərdən tsikloalkanların, tsikloalkenlərin və arenlərin əmələgəlmə mexanizmini aşağıda göstərilən sxemlərlə təsvir etmək olar:



Alkenlərin katalitik krekinqi zamanı intensiv olaraq hidrogenin ötürülməsi müşahidə olunur və nəticədə krekinq məhsullarının tərkibində alkanların miqdarı artır. Ötürülən hidrogenin bir hissəsi aromatlərin əmələ gəlməsi hesabına baş verir:

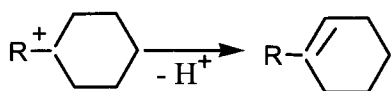
miqdarı çox olur.

Proses zamanı alkilsitkloalkanlarda izomerləşmə reaksiyaları ilə yanaşı dealkilləşmə və alkil zəncirinin krekinqi də gədir:

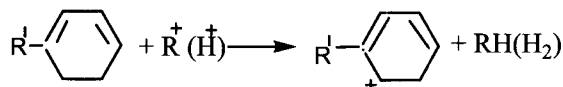
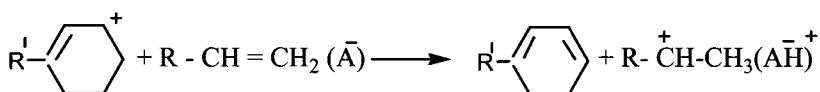
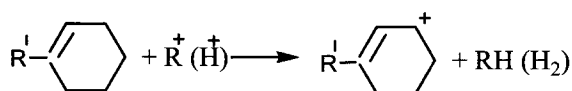


Müəyyən edilmişdir ki, kondensləşmiş halqalı tsikloalkanlar monotsikloalkanlarla müqayisədə yüksək dərəcədə aromatikləşirlər. Belə ki, dekalinin 500°C temperaturda katalitik krekinqindən alınan arenlərin çıxımı dekalinə görə ~33% olur. Həmin şəraitdə tetralinin krekinqindən daha çox (~87,6%) arenlər əmələ gəlir. Katalitik krekinq prosesi şəraitində tsikloalkanların yüksək aromatikləşmə qabiliyyətinə malik olması onunla izah olunur ki, halqanın açılması ilə ionun parçalanması protonun verilməsi ilə müqayisədə daha yüksək endotermikliyə malik olur.

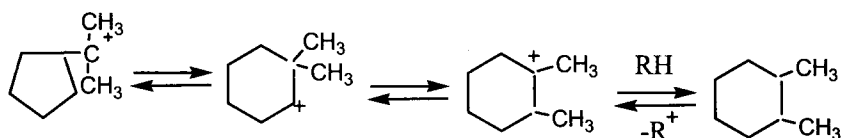
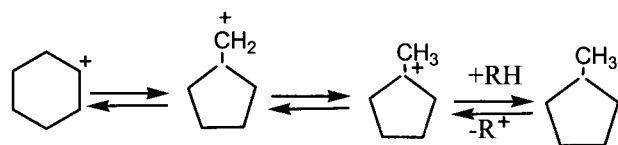
Alkenlərin kimyəvi çevrilmələri. Alkenlərin də katalitik krekinq reaksiyaları alkanlarla eynidir. Buna səbəb alkanlardan hidrid ionunun qopması və ya proses zamanı əmələ gəlmiş alkenlərə protonun birləşməsi zamanı əmələ gələn karbkatio-



Tsikloalkenlər katalitik krekinqə tsikloalkanla müqayisədə daha sürətlə ardıcıl olaraq hidrid ion və proton verməklə yüksək çıxımla arenlərə çevrilir:

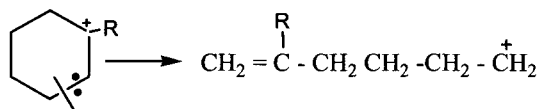


Katalitik krekinq prosesi zamanı tsikloheksanların tsiklopentanlara və əksinə izomerləşməsi (tsiklin böyüməsi və kiçilməsi) reaksiyalarının getməsi də müşahidə olunur:

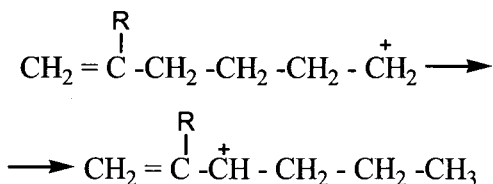


Temperaturun artması ilə tsiklopentanların tsikloheksanlarla tarazılıq qatılığında tsiklopentanların miqdarı artır və bu səbəbdən də katalitik krekinq benzinlərində tsiklopentanların

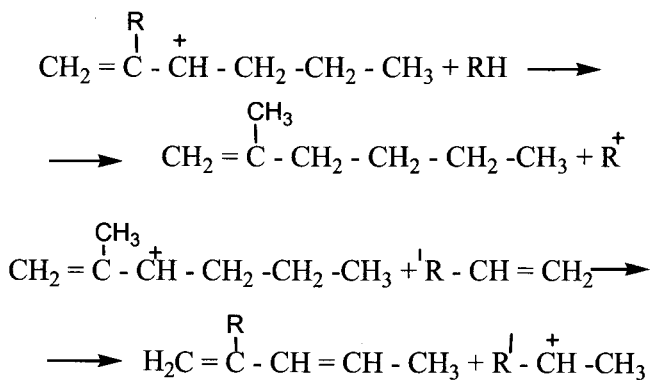
enlər əmələ gəlir:



Alınmış alkenil karbkationu asanlıqla allil ionuna izomerləşir:



Bu ionun (allil) dienə və etil karbkationuna parçalanması energetik cəhətdən çətin olduğundan, hidrid ionun qopması və ya protonun ötürülmə reaksiyalarının getməsi daha çox ehtimallı olur:



Nəticədə alkenlərin və hidrogenin yenidən paylanması və dienlərin sıxlaşma reaksiyaları koksun alınmasına səbəb olur.

Katalizatora və ya alken molekuluna protonun ötürülməsi ilə tsikloheksil ionu uyğun tsikloheksenlərə çevrilir:

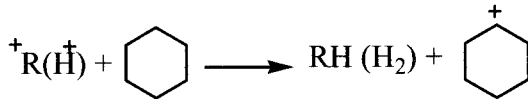
təşkil edir.

Eyni şəraitdə alkanların katalitik krekinq sürəti onların termiki krekinq sürətindən 1-2 tərtib yüksək olur.

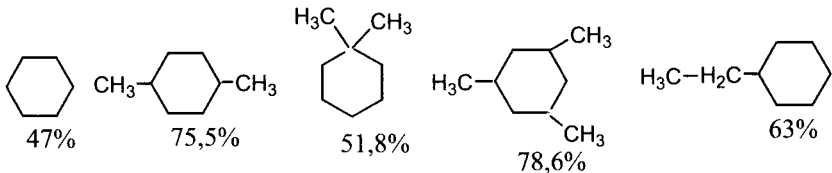
Tsikloparafınların kimyəvi çevrilmələri. Tsikloparafınların katalitik krekinq sürəti bərabər sayda karbon atomu saxlayan parafınların krekinq sürətinə yaxındır. Proses zamanı tsikloparafınlar əsas aşağıdakı reaksiyalara məruz qalırlar: alken və dienlərin alınması ilə halqanın açılması, dehidrogenləşmə ilə arenlərin əmələ gəlməsi, halqanın böyüməsi və kiçilməsi, eləcə də yan zəncirin izomerləşməsi.

Doymuş tsiklik və atsiklik karbohidrogenlər üçün karbkationun yaranması (fəallaşma mərhələsi) prosesi eyni gedir.

Əmələ gəlmiş karbkation tsikloalkan molekulundan hidrid-ion qoparır:



Üçlü karbon atomundan hidrid-ionun qoparılması ikililərdən asandır. Halqada əvəzedicilərin sayı artdıqca krekinq dəriniyi də artır:



Əkiz əvəzlilərdən (1,1-dimetiltsikloheksan) ikili karbon-dan hidrid-ion qopduğuna görə onun çevrilmə dərəcəsi əvəzlənməmiş tsikloheksana yaxındır.

Tsikloheksil karbkationun parçalanması iki yolla gedə bilər:

C-C və C-H əlaqələrinin qırılması C-C-əlaqəsinin qırılma reaksiyası nəticəsində aşağıdakı sxem üzrə alkenlər və alkadi-

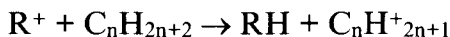
kationun izomerləşmə reaksiyaları, krekinq reaksiyalarından (β -parçalanmadan) daha sürətlə gedir. Sxemdən görüldüyü kimi, izomerləşmə hidrid yerdəyişməsi və quruluş izomerliyi (metil qrupunun keçidi) nəticəsində gedir.

Proses zamanı əmələ gəlmiş karbkationun parçalanması ilkin reaksiya məhsullarının tərkibini müəyyən edir. Belə ki, alkil karbkationun parçalanması ilə kiçik ionların ($^+\text{CH}_3$, $^+\text{C}_2\text{H}_5$) alınması üçlü C_4 ionlarının alınmasından xeyli çətin olur, karbon zəncirinin uzanması ilə şaxələnməmiş alkanların parçalanması daha sürətlə gedir. Eyni şəraitdə normal alkanların krekinq dərinliyi C_5H_{12} üçün – 1%, C_7H_{16} üçün – 3%, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ üçün – 18%, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ üçün – 42% təşkil edir.

Katalitik krekinq prosesində birli ionların asanlıqla ikililərə izomerləşməsi propilenin miqdarının çox, etilenin isə az alınmasına səbəb olur.

Karbkationun $^+\text{CH}_3$ və $^+\text{C}_2\text{H}_5$ ionlarına parçalanması yüksək endotermikliyə malik olduğundan normal alkanların krekinq məhsullarının tərkibində C_3 və daha çox sayda karbon atomu saxlayan karbohidrogenlərin miqdarı üstünlük təşkil edir.

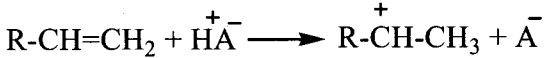
Aşağıdakı reaksiya üzrə



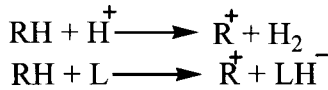
alkan molekulundan karbkationun əmələ gəlməsi zamanı üçlü karbondan hidrid-ionun ayrılması üçün az enerji sərf olduğundan, üçlü karbon atomu saxlayan alkanlar şaxələnməmiş alkanlarla müqayisədə daha yüksək sürətlə krekinqə məruz qalırlar. Beləliklə, eyni şəraitdə heksanın krekinq dərinliyi (%-la)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	13,8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	31,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	24,9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	25,4		

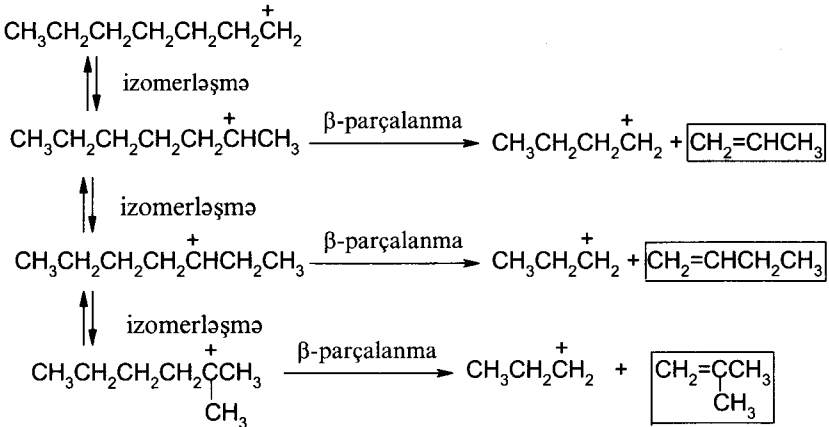
dan proton qoparır və karbkationa çevrilir:



İkinci metoddə isə karbkationun əmələ gəlməsi ola bilsin ki, proton mərkəzinin və ya aproton turşusunun təsiri ilə alqandan hidrid-ionun qoparılması hesabına baş verir:



Zəncirin böyüməsi reaksiyalarına, verilmiş şəraitdə karbkationun bütün mümkün reaksiyaları daxildir. Məsələn, əgər prosesin birinci mərhələsində ${}^+C_7H_{15}$ birli karbkation əmələ gəlibsə, onda onun daha çox ehtimal olunan istiqamətləri davamlı ikili və üçlü quruluşa izomerləşmə reaksiyaları olacaqdır. İzomerləşmə zamanı ayrılan istilik ola bilsin ki, yeni ionun parçalanmasına sərf olsun. Beləliklə, ${}^+C_7H_{15}$ karbkationun çevrilmə prosesi, izomerləşmə və β -parçalanma ardıcıl-paralel növbələşən reaksiyalarından ibarətdir:



Müəyyən edilmişdir ki, proses zamanı əksər hallarda karb-

qaynayan xammaldan yüksək oktan ədədli benzinin, yüksək oktanlı komponentlərin – alkilat və metilüçlübutil efinin istehsalında qiymətli xammal olan sıxılmış qazların, müxtəlif məqsədli digər neft-kimyəvi məhsulların alınmasında istifadə olunan ilkin maddələrin alınmasıdır.

İlk dəfə (1936-cı ildə) ABŞ-da katalizator kimi gildən istifadə etməklə dövrü proseslə kerosin-qazoyl fraksiyasının katalitik krekinqi aparılmışdır. Sonra gil aktiv dənəvər və sintetik alümosilikatla (1940) əvəz olundu. Daha sonra (1942) proses kürəvi katalizator üzərində aparıldı. Katalizator reaktor ilə regeneratör arasında sirkulyasiya etdirildi («termofor», «hidroflow», «hidrezid»). Son vaxtlar katalitik krekinqin «qaynar layda» aparılan növü işlənilib sənayedə reallaşdırılmışdır.

2.2.1. Prosesin kimyəvi əsasları. Katalitik krekinq zamanı gedən proseslərin mahiyyəti aşağıdakı reaksiyalardan ibarətdir:

a) Yüksək molekulu karbohidrogenlərin parçalanması (xüsusi krekinq);

b) İzomerləşmə;

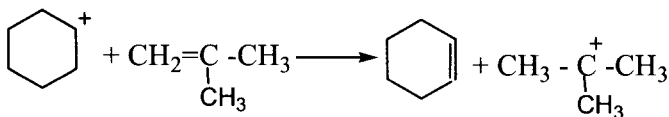
c) Tsikloalkanların aromatiklərə dehidrogenləşməsi.

Ağır neft xammalının destruksiyası açıq rəngli motor yanacaqlarının alınmasına səbəb olur. Bunlardan benzin daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Proses zamanı bütün üç növ reaksiyaların reallaşması benzinin oktan ədədinin artmasına səbəb olur: eyni quruluşda karbohidrogenlərin molekul kütləsi azaldıqca oktan ədədi artır, izo-alkanların oktan ədədi normal quruluşlu alkanlardan, arenlərin oktan ədədləri də tsikloparafın və alkanlardan yüksək olur.

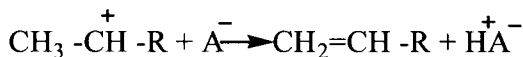
Alkanların kimyəvi çevrilmələri. Alkanlar katalitik krekinq şəraitində izomerləşmə və aşağı molekul kütləli alkan və alkenlərə parçalanma reaksiyalarına uğrayır. Hər üç sinif karbohidrogenlərin katalitik krekinqi zəncirvari karbakation mexanizm üzrə gedir.

Zəncirvari prosesin birinci mərhələsi – zəncirin yaranması iki metodla baş verə bilər.

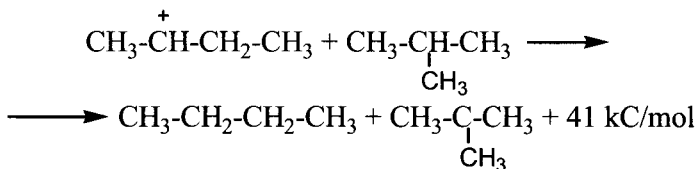
Birinci metodda əvvəlcə alkan molekullarının bir qismi termiki krekinqə uğrayır. Əmələ gəlmiş alkenlər katalizator-



Protonun katalizatorun anionuna ötürülməsi:



Karbohidrogen molekulunda hidrid-ionun qoparılması. Bu-
na misal kimi aşağıdakı reaksiyanı yazmaq olar:



Zəncirin ötürülməsi adətən bu yolla həyata keçir.

Karbohidrogen molekulundan hidrid-ionun qoparılması prosesində karbkationun aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır:



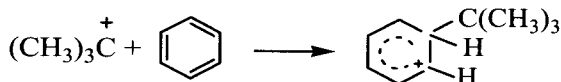
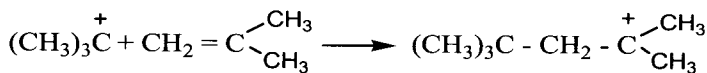
Karbkation reaksiyaları həmişə ya maye fazada, ya da bərk katalizator səthində gedir. Reaksiya zamanı məhlulda solvatlaşma və ya bərk səthdə adsorbsiya ionun reaksiyasının istilik effektinin xeyli dəyişməsinə səbəb olur.

2.2. Katalitik krekinq

Alümosilikat katalizatorları üzərində katalitik krekinq neft emalı sənayesində geniş yayılmışdır və katalitik proses olub xammal emalı həcminə görə neft emalı prosesləri içərisində neftin ilkin distilləsindən sonra ikinci yeri tutur. Prosesin əsas məqsədi – 200-500°C (daha çox 300-500°C) temperaturda

prosesi zamanı katalizatın tərkibində izoquruluşlu birləşmələrin qatılığının artmasına gətirib çıxarır.

Karbkationun alkenlərə və arenlərə birləşməsi. Karbkationun π -əlaqəsi üzrə birləşmə prosesi, ionun parçalanma reaksiyasının əksidir.

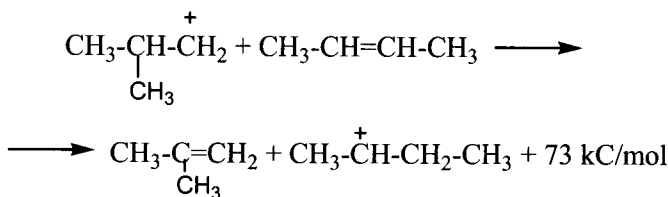


Burada istilik effektinin dəyişmə xarakteri parçalanma reaksiyasının əksinədir.

İonun π -əlaqəsinə və arenlərə birləşmə reaksiyalarının istilik effektləri aşağıdakı sıra üzrə artır:

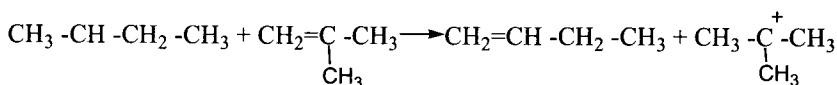


Protonun alken və ya katalizatorun anionuna ötürülməsi. Buna misal olaraq aşağıdakı reaksiyanı yazmaq olar:

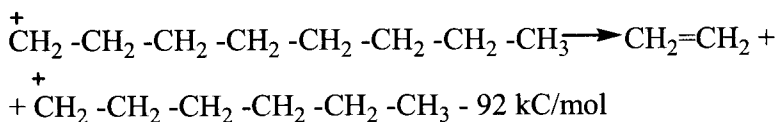


Reaksiya istiliyin ayrılması ilə gedir.

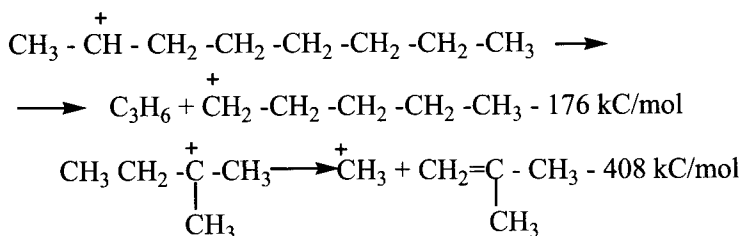
Alken molekuluna protonun ötürülməsi birli iondan ikiliyə, ikililərdən isə üçlülərə nisbətən asandır. Energetik cəhətdən protonun ötürülməsi o halda daha əlverişlidir ki, nəticədə üçlü karbkation alınsın:



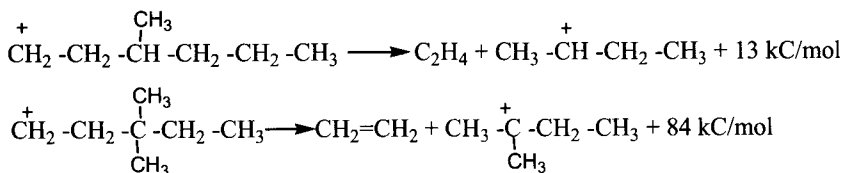
gedir. Reaksiya istiliyin udulması (endotermik) ilə gedir:



Birli iondan (karbkation) ikiliyə və ikilidən üçlüyə keçdikcə parçalanmaya meylik azalır. Daha doğrusu göstərilən istiqamətdə parçalanmanın getməsi üçün daha çox istilik tələb olunur:

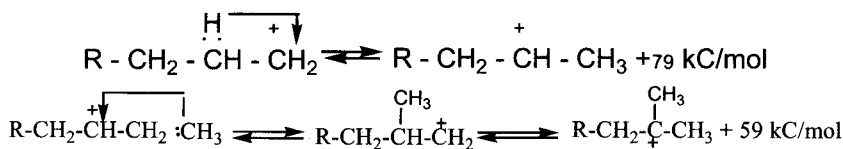


Reaksiya nəticəsində birli deyil, ikili və ya üçlü ion (karbkation) alınarsa, parçalanmaya meylik də artır:

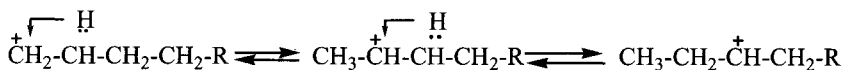


Karbkationun parçalanmasının termokimyasından başqa digər qanunauyğunluqlar da məlumdur. Məsələn, metil ionunun qopması, daha çox karbon atomu saxlayan ionun qopmasından xeyli çətindir, eləcə də birli şaxələnməmiş ionun parçalanması, alınan karbkationda olan karbon atomlarının sayı artdıqca daha asan gedir.

Karbkationun parçalanma və izomerləşmə energetikasının müqayisəsi göstərir ki, izomerləşmə parçalanmadan çox hallarda üstünlük təşkil edir. Üçlü karbkationun əmələ gəlməsinin üstünlüyü və onların davamlığı, alkanların katalitik krekinq

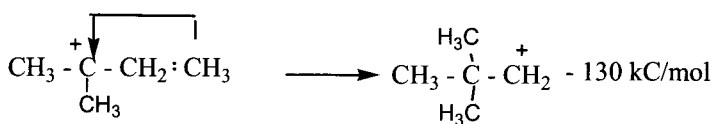


Hidrid-ion ötürülməsi (1,2-izomerləşmə) molekul boyu davam edə bilər:

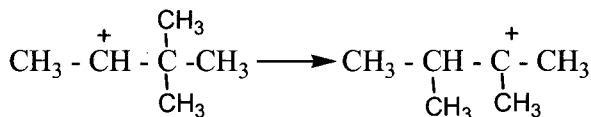


Birli karbkationun ikili karbkationa izomerləşməsi istiliyin ayrılması ilə gedir. İkili karbkationun üçlü karbkationa izomerləşməsi də ekzotermikdir. Əgər karbkationun karbon skeleti birli, ikili və üçlü karbon atomuna malikdirsə, onlardan üçlü ion daha davamlı olur. Karbon zəncirində metil ionun ötürülməsi nəticəsində ikili karbkationun birli karbkationa izomerləşməsi endotermikdir. Ona görə də karbon skeletində izomerləşmə nəzərə çarpacaq dərəcədə yavaş gedir.

Neopentil quruluşun əmələ gəlməsi yüksək endotermiklə əlaqədardır. Ona görə də dördlü karbon atomunun əmələ gəlməsi ilə izomerləşmə aşağı sürətlə gedir:



Aşağıdakı növ reaksiya təxminən 60 kC/mol ekzotermik olduğundan xeyli sürətlə gedir:



β-əlaqəsi üzrə parçalanma ilə izomerləşmə. Karbkationun parçalanması adətən daha zəif β-C-C əlaqəsinin qırılması ilə

Karbkation – yüksək reaksiyayagirmə qabiliyyətinə malikdir. İon reaksiyaların sürət sabitləri, analoji radikal reaksiyaların sürət sabitlərindən bir neçə tərtib yüksək olur.

Karbkationun əmələgəlmə istiliklərinə (kC/mol) görə onların nisbi stabilliyi haqda fikir söyləmək olar:

$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$	1092	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H-CH}_3$	765
$\text{CH}_3\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$	916	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	706
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$	869	C_6H_5^+	1105
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$	844	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$	897

Karbkationun stabilliyi aşağıdakı sıra üzrə artır: birli<ikili<üçlü.

Radikalların reaksiyaları kimi, karbkationun da əsas reaksiyaları β -qayda ilə monomolekulyar parçalanma və bimo-
lekulyar əvəz olunma, eləcə də birləşmə reaksiyalarıdır.

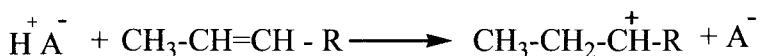
Karbkationun radikallardan əsaslı fərqi – onların izomerləşmə qabiliyyətinə malik olmasıdır. Bu da birlilərdən, ikililərə və üçlülərə keçməsi zamanı sərbəst enerji ehtiyatının azalması ilə izah olunur. Neftəməli və neftkimya sənayesində turş katalizator kimi alümosilikatlar, alüminium halogenidlər, alüminium oksid, bəzi keçid metalların sulfidləri, həmçinin bir sıra proton turşuları daha geniş yayılmışdır. Katalitik krekinq, riforminq, izomerləşmə proseslərində turş katalizatorlardan istifadə olunur.

2.1.3. Karbkationun reaksiyaları. Karbohidrogenlərin çevrilmələri prosesində yaranmış karbkation izomerləşmə, β -əlaqəsi üzrə parçalanma, karbkationun alken və arenlərə birləşməsi, protonun alken molekuluna və ya katalizatorun anionuna ötürülməsi, karbohidrogen molekulundan hidrid-ionunun qoparılması kimi reaksiyalara uğrayırlar.

Karbkationun izomerləşməsi. Karbkationun izomerləşməsi hidrid-ionun və eləcə də metilanionun ötürülməsi ilə gedə bilər:

Hər bir molekul götürülmüş katalizatorun aktiv mərkəzlərilə müxtəlif yolla qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Bir elementar katalitik aktda ola bilsin ki, iştirak edən qrupdan ikisi, üçü və daha çox mərkəzlər (dupletlər, tripletlər, multipletlər) iştirak etsin (Balandin nəzəriyyəsi). Beləliklə katalitik aktivlik katalizatorun səthindəki sərbəst valentlərin sayı ilə birbaşa əlaqədardır.

2.1.2. Turşu kataliz. Maye və bərk turşularla katalizdən neftemali sənayesində geniş istifadə olunur. Müxtəlif sinif karbohidrogenlər turşu katalizatorları ilə qarşılıqlı təsirdə özlərini müxtəlif cür aparırlar. Turşu katalizatorları ilə qarşılıqlı təsirdə karbohidrogenlər özlərini zəif əsas kimi aparır. Karbohidrogenlər (olefin, parafin, naften, aromatik) içərisində ən yüksək əsaslığa alkenlər (xüsusilə izoquruluşlular) malikdir. Alkanlar isə əksinə zəif əsaslardır. Karbohidrogenlərin katalizatorla qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlmiş ilkin aralıq birləşmələri neft emalında karbonium ionu və ya karbkation adlandırmaq qəbul olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, katalizator-reagent sistemində karbkation protonun Brensted turşu katalizatorundan olefin molekuluna verilməsi nəticəsində alınır:



Üzvi kimya kursundan məlum olduğu kimi, protonun olefin molekuluna həmləsi iki istiqamətdə gedərək birli və ikili karbkation alınır.

Katalizator kifayət qədər yüksək turşuluğa malik olduqda karbkation həmçinin molekulda əlaqələrin katalizatorun təsiri ilə (Lüis turşusu L) heterolitik qırılması yolu ilə alkan və ya tsikloalkanlardan da alınır:

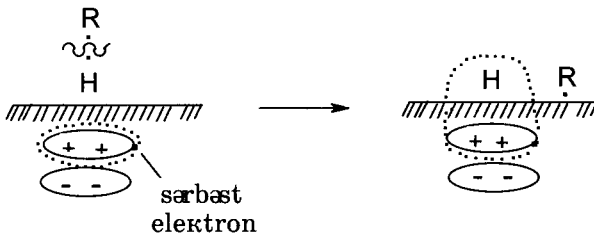


olunmuş birləşmə kompleks birləşmə ilə çox oxşardır. Hazırda bu fikir əsas tutularaq xemosorbsiya olunmuş molekulun yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik olması liqandlar sahəsindəki nəzəriyyənin köməyi ilə və üzvi molekulda katalizator arasında (π -əlaqəsi kimi) əlaqənin yaranmasının izah edilməsinə (əsaslandırılmasına) səy göstərilmişdir.

Katalizatorun bölünməmiş elektron cütünə malik molekulda əmələ gətirdiyi aralıq birləşmə ola bilsin ki, molekuldan yükün metalın tamamlanmamış orbitalına ötürülməsi ilə (bu yükün ötürülməsilə kompleksin alınması adlanır) yaranır. Əmələ gəlmiş bu növ birləşməyə molekulyar donör-akseptor kompleksi kimi baxmaq olar. Kompleksdə yükün ötürülməsilə yaranan əlaqə əsasən polyar xarakterli olur.

Yarım keçiricilər (oksidlər, nikel, molibden, volfram, sulfidlər və bəzi digər keçid metallar) olduqda isə sərbəst valentlik (sərbəst elektronlar və elektron deşikləri) kristal qəfəs səthindəki atomların natamam koordinasiyası və müxtəlif yarımkeçirici kristal defektləri nəticəsində yaranır.

Karbohidrogen molekullarının sərbəst elektronlarla (deşiklərlə) qarşılıqlı təsiri zamanı molekul səthdə dissosiasiyaya uğrayır:



Qarşılıqlı təsir nəticəsində molekulun bir hissəsi katalizatorla davamlı iki elektronlu, digər hissəsi isə bir elektronlu zəif əlaqə yaradır. Arası kəsilmədən elektron dəyişmə prosesinin getməsi nəticəsində ola bilsin ki, bu əlaqələr qarşılıqlı bir-birinə keçsin. Əmələ gəlmiş səth birləşmələrinin stabilliyinin az və yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik olması onların sürətlə sonrakı çevrilmələrə məruz qalmasına səbəb olur.

mərkəzlərin) səbəb olan rekristallaşma prosesi gedir. Buna görə də katalizatorun rekristallaşmaya qarşı davamlığını artırmaq üçün onun tərkibinə az miqdar- quruluş əmələgətirici- rekristallaşma sürətini azaldan promotorlar əlavə olunur. Həmçinin mexaniki və termiki təsir də katalizator dənələrinin dağılmasına səbəb olur. Katalizatorun kimyəvi dəyişməsi xammalın tərkibində olan qarışıqların və ya onun parçalanma məhsullarının onun səthində xemosorbsiyası nəticəsində baş verir. Katalizatoru zəhərləyən qarışıqlara katalizator zəhərləri deyilir. Neftemalı prosesində xammalın tərkibində olan kükürd, azot və başqa heteroatomlu, eləcə də metalüzvi birləşmələr aiddir.

Karbohidrogenlərin katalitik emalı zamanı onun səthində tədricən koks toplanır. Toplanmış koks, katalizatorun aktiv səthini örtür və nəticədə xammal molekullarının onunla görüşməsinin qarşısını alır. Katalizatorun səthindən koks regenerasiya prosesi zamanı havanın oksigeni, karbon ikioksid və ya su buxarının köməyiylə kənarlaşdırılır.

2.1.1. Oksidləşdirici-reduksiyaedici növ katalizatorların təsir mexanizmi. Katalitik reaksiyaların xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, reaksiyada iştirak edən əlaqələr arasında elektronların yerdəyişməsi katalizatorun elektronlarının iştirakı ilə gedir. Keçid metallar və yarımqeçiricilər oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları üçün tipik katalizatorlar hesab olunur.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında keçid metalların aktivliyi onların d-orbitalı təbəqəsinin tamamlanmaması ilə əlaqədardır. d-Orbitalının cütləşməmiş elektronu özünü «sərbəst valent» (sərbəst radikal) kimi göstərir, yəni prosesdə özünü sərbəst radikal kimi aparır. Əgər adsorbsiya olunmuş molekul tutulmamış boş orbitala malikdirsə, onda metaldan elektronun molekulun vakant orbitalına keçməsi hesabına kovalent rabitə yaranır. Metalın səthi adsorbsiya olunmuş hissəciklə müqayisədə elektronla oxşarlığa malikdirsə, onda elektron molekuldan metala keçir. Bunlar arasında son mümkün mexanizm – müxtəlif keçid formalarıdır. Belə hesab olunur ki, səthdə xemosorbsiya

reaksiyaları, onların katalizatorlarına işə maye, bərk turşular və əsaslar (turşu-əsas katalizatorlar), H_2SO_4 , HF, HCl, H_3PO_4 , $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, SbF_3 , alüminium və sirkonium oksidləri, alümosilikatlar, seolitlər, iondəyişdirici qatranlar və s. aiddir.

Riforminq, hidrokreinq, hidrogenləşmə kimi sənaye proseslərində bifunksional – Al_2O_3 , seolitlər üzərinə Pt, Pd, Co, Ni, Mo və s. kimi metallar yerləşdirilmiş və halogenlərlə promotlaşdırılmış katalizatorlardan istifadə olunur.

Neftəməli sənayesində istifadə olunan katalizatorların aktivliyi, selektivliyi və stabilliyi (davamlığı) vacibdir.

Katalizatorun aktivliyi onun təbiətindən asılı olaraq götürülmüş reaksiyanın sürəti ilə xarakterizə olunur. Məsələn, müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə etilenin hidrogenləşməsinin nisbi sürət sabiti aşağıdakı kimi dəyişir:

Cr	1	Pd.....	100
Ni	13	Rh	1800
Pt.....	100		

Deməli, etilenin etana hidrogenləşməsində ən aktiv katalizator rodium (nisbi sürət sabiti=1800) hesab olunur.

Bir çox hallarda əsas reaksiyadan başqa bir sıra paralel və ardıcıl reaksiyalarda gedir. İlkin maddənin məqsədyönlü maddəyə çevrilməsi katalizatorun selektivliyi ilə xarakterizə olunur. Götürülmüş katalizator üzərində reaksiyanın selektivliyi həmçinin prosesin şəraitindən də asılıdır.

Katalizatorun vacib xassələrindən biri də aktivliyin vaxtdan asılı olaraq stabil qalmasıdır. Homogen katalizdə proses zamanı maye katalizatorun qatılığını azaldan məhsulların toplanması nəticəsində onun aktivliyi aşağı düşür.

Heterogen katalizdə istifadə olunan bərk katalizatorların aktivliyi bir çox səbəblərdən azala bilər. Bərk katalizatorlar həm fiziki və həm də kimyəvi dəyişmələrə məruz qalır. Uzun müddət temperaturun təsiri nəticəsində metallarda kristal qəfəsində, katalizatorun xüsusi səthinin dəyişməsinə (və ya aktiv

tokatalitik reaksiya, bu hadisə isə avtokataliz adlanır.

Reaksiya üçün götürülmüş ilkin maddələrin və katalizatorun aqreqat halından asılı olaraq katalizin homogen və heterogen növləri mövcuddur.

Reaksiyaya daxil olan maddə və katalizator eyni fazada olarsa bu katalizin homogen (qaz qarışığında və ya məhlulda gedən katalitik reaksiyalar), müxtəlif fazalarda olduqda isə heterogen kataliz növü adlanır.

Heterogen katalizdə reaksiya katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələrin əmələ gətirdikləri fazalar sərhədində gedir.

Kataliz aralıq kimyəvi reaksiyaların təbiətindən asılı olaraq 3 yerə bölünür:

a) aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsirin homolitik mexanizmlə baş verdiyi homolitik kataliz;

b) aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsirin heterolitik mexanizm üzrə baş verdiyi heterolitik kataliz;

c) aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsirin eyni zamanda həm homolitik, həm də heterolitik baş verdiyi mürəkkəb (bifunksional) kataliz.

Homolitik kataliz əsasən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında yer alır və katalizin bu növünə elektron katalizi də deyilir.

Neft emalı sənayesində həyata keçirilən homogen kataliz proseslərinə hidrogenləşmə, elementar kükürd istehsalında oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları, karbon (II) oksidin metana qədər hidrogenləşməsi, hidrogen istehsalında karbohidrogenlərin su buxarı ilə konversiyası və başqalarını misal göstərmək olar.

Qeyd olunan reaksiyalarda katalitik aktivliyə keçid metallar (Cu, Ag, Fe, Ni, Co, Pt, Pd), onların oksid və sulfidləri, oksid və sulfid qarışıqları malik olur.

Keçid metallar üçün ən vacib cəhət onların d orbitalı qismən tutulmuş birləşmələr əmələ gətirməsidir.

Heterolitik və ya ion katalizə krekinq, izomerləşmə, tsikləşmə, alkilləşmə, dealkilləşmə, olefinlərin polimerləşməsi və s.

İkinci fəsil

NEFT VƏ QAZ KARBOHİDROGENLƏRİNİN TERMOKATALİTİK ÇEVRİLMƏLƏRİ

Neft məhsullarının, çeşidinə və keyfiyyətinə qoyulan tələblərin artması, eləcə də kükürlü, çox kükürlü və yüksək parafinli neftlərin emalının günü-gündən artması emalın xüsusilə katalitik proseslərin sürətlə inkişafını tələb edir. Hazırda kimya, neft emalı və neftkimya sənayesi məhsullarının demək olar ki, əsas hissəsi katalitik proseslər əsasında istehsal olunur. Yeni kimyəvi proseslərin 90%-i katalizatorlar iştirakı ilə aparılır. Neft emalında yanacaqların katalitik alınma prosesləri – katalitik krekinq, riforminq, hidrotəmizləmə, alkilləşmə, izomerləşmə və hidrokrekinq daha geniş yayılmışdır. Göstərilən proseslərin bəzilərindən, o cümlədən hidrotəmizləmə və hidrokrekinqdən yüksək keyfiyyətli yağlar və parafinlərin istehsalında da istifadə olunur.

2.1. Kataliz və katalizatorlar haqqında ümumi məlumat

Bəzi kimyəvi birləşmələrin təsiri ilə reaksiyanın sürətinin dəyişməsinə kataliz deyilir. Həmin birləşmələr katalizatorlar, sonuncunun iştirakı ilə gedən reaksiyalar isə katalitik reaksiyalar adlanır. Katalizator dəfələrlə reagentlərlə aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olur, ancaq termodinamiki tarazlığı dəyişdirmir, lakin reaksiyanın sürətini artırır və ya azalda bilər. Katalizator reaksiyanın stexiometrik tənliyinə daxil olmur.

Katalizin müsbət və mənfi növləri məlumdur. Müsbət kataliz – reaksiyanın müəyyən maddələrin iştirakı ilə sürətinin artmasına, mənfi kataliz həmin maddələrin iştirakı ilə sürətinin azalmasına deyilir.

Hazırda kataliz dedikdə yalnız müsbət kataliz nəzərdə tutulur. Əgər katalitik proses zamanı reaksiya məhsullarından biri katalizator funksiyasını yerinə yetirərsə, onda reaksiya av-

oksigenin su şəklində ayrılmasına gətirib çıxarır.

Buna baxmayaraq, radikalın oksigenə birləşməsi yüksək sürətlə gedir və aktivləşmə enerjisi sifira yaxın olur. Bu reaksiya bitumun alınması şəraitində oksigenin qatılığının az olması səbəbindən az dərəcədə gedir. RH xammalının qatılığı 10^{21} mol·sm³, sonuncunun bitum fazasında qatılığı isə çox az (üçtərtib) olur. Bitumun oksidləşməsi şəraitində bu növ reaksiyaların getməsi üzvi oksidləşmə məhsullarının və karbon-2-oksidin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Bitumun oksidləşmə prosesinin gedişinə bir çox faktorların təsiri vardır, o cümlədən xammalın oksigenlə kontaktı, temperatur, təzyiq, xammalın tərkibi.

Temperatur yalnız prosesin sürətinin artmasına deyil, eyni zamanda temperaturun artması ilə xammalın özlülüyünün azalmasına da səbəb olur ki, bu da hava ilə məhsulun kontaktını asanlaşdırır. Temperaturun artması ilə radikalların parçalanma ehtimalı da artır və nəticədə yüngül parçalanma məhsullarının çıxımı da artır.

Alkil əvəzedicilərinin qopma sürəti artdıqca aromatik həlqədə karbonun payı artır ki, bu da bitumun yumşalma temperaturu və kövrəkliyinin artmasına səbəb olur.

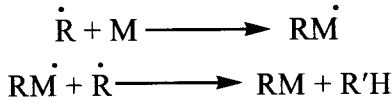
Təzyiqin artması oksigenin xammala diffuziyasını sürətləndirir və nəticədə prosesin özünün sürətinə müsbət təsir edir. Müasir qurğularda təzyiq 0,3 MPa artıq götürülür.

Xammalın tərkibində qətran və asfaltenlərin miqdarı nə qədər çox olarsa, nəzərdə tutulan xassəyə malik bitumun alınması üçün termokondensləşmə dərinliyi az tələb olunur.

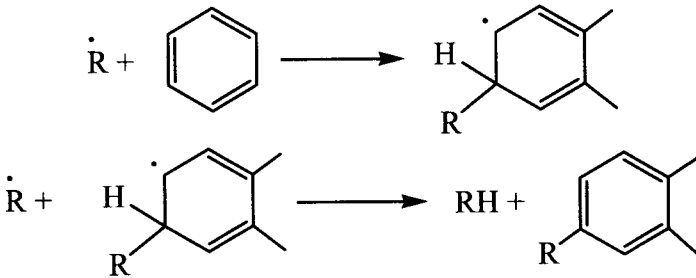
Xammalın hava ilə kontaktı oksigen molekulunun xammal fazasına diffuziyası və prosesin sürəti ilə müəyyən olunur.

$kC \cdot mol^{-1}$) tapılmışdır. Aromatik halqa saxlayan quruluşlar üçün (II) növ reaksiyalar üzrə radikalların əmələgəlmə sürəti yəqin ki, (I) növ reaksiyalar üzrə əmələgəlmə sürətindən yüksək olur.

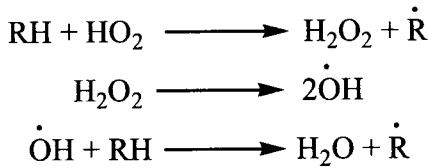
$R \cdot$ radikallarının hansı reaksiya üzrə əmələ gəlməsindən asılı olmayaraq, onlar oksigen atomu hesabına zəif R-H əlaqəsindən H atomunu qoparması hesabına əmələ gəlir. Bu zaman əmələ gələn $R \cdot$ radikalı – benzil tipli az aktiv olur. Bitumun aşağı temperaturlarda alınmasında bu radikallar parçalanma reaksiyaları ilə müqayisədə birləşmə reaksiyalarına daha yüksək sürətlə daxil olurlar. Bu növ reaksiyalar nəticəsində aşağıdakı reaksiyalar gedir:



məsələn:



və radikalların rekombinasiyasından $2R \rightarrow R-R$ xammal molekullarının kondensləşməsi gedir. Aşağıdakı göstərilən reaksiyalar yuxarıda qeyd olunduğu kimi



(I) reaksiyasının istilik effekti – $q_1(\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{lə})$

$$q_1 = E_{D_{\text{H-O}_2}} - E_{D_{\text{R-H}}} = 197 - E_{D_{\text{R-H}}}$$

bərabər olur.

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Ar-CH-H} \end{array}$$
 birləşmələrdə C-H zəif əlaqələr üçün $E_{D_{\text{R-H}}}\approx 325$ $\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ və istilik effekti $q\approx 130$ $\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$, ancaq $(\text{Ar})_2\text{CH-H}$ əlaqələri üçün isə q_1 istilik effekti ≈ 70 $\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ -ə qədər azalır.

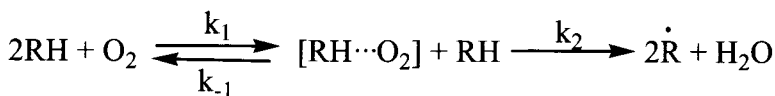
(I) növ reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri onların istilik effektlərinə bərabər olur və ya qəfəs effekti hesabına çox az artıq olur.

(II) növ reaksiyalar üçün istilik effekti $q_2(\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{lə})$

$$q_2 = q_{2\text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2} - E_{D_{\text{R-H}}} = 577 - 2E_{D_{\text{R-H}}}$$

$E_{D_{\text{R-H}}}=325$ $\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ olduqda, $q_2\approx 75$ $\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ olur.

R.Z.Mağarilin fikrincə bimolekulyar reaksiya (II) oksigenin karbohidrogen molekulları ilə aşağıdakı sxem üzrə aralıq kompleks əmələ gətirməsi ilə gedir:



$k_2 \ll k_1$ və k_{-1} olduqda, bu sxem üzrə radikalın əmələgəlmə sürəti

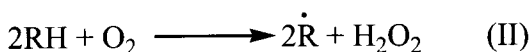
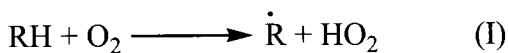
$$\omega = k_1 \cdot k_2 / k_{-1} [\text{RH}]^2 [\text{O}_2]$$

aktivləşmə enerjisi isə $E_1 + E_2 - E_{-1} = E_2 + Q$ olur.

Karbohidrogenlərdən (II) növ reaksiya sxemi üzrə radikalın əmələ gəlməsi üçün təcrübi aktivləşmə enerjisi (80-100

kimyəvi göstəriciləri ilə müəyyən olunur. Yüksək qətranlı və asfaltenli ağır neft qalıqları bitum üçün ilkin xammal hesab olunur. Oksidlənmiş bitum texnologiyasının məqsədi neft qalıqlarında asfaltenlərin qatılığını bitum üçün lazım olan keyfiyyəti verə bilən miqdara qədər artırmaqdan ibarətdir. Bunun üçün neft qalıqlarının (xammalın) müəyyən şəraitdə hava ilə kontaktı təmin olunmalıdır. Məsələn, 1 ton oksidlənmiş bitum istehsalı üçün 230-300°C temperaturda neft qalığının içərisindən 12 saat müddətində dəqiqədə 0,8-1,5m³ hava buraxılmalıdır. Proses zamanı asfaltenlərin əmələ gəlməsi nəticəsində ağır neft qalığında yağın miqdarı azalır, qismən də qətranın, aromatiklərin alkan-tsikloalkanlarla kondenslənməsi nəticəsində yağ zənginləşir. Bitumun istehsalı zamanı reaksiyaya daxil olan oksigenin çox hissəsi su, karbon qazı şəklində ayrılır. Oksidlənmə şəraitində müəyyən miqdar əmələ gələn və hava ilə aparılan oksigen saxlayan üzvi birləşmələr də (fenollar, aldehid və ketonlar, turşular, spirtlər) alınır. Oksigenin yalnız çox az (ilkin xammalda olan miqdardan da) bir hissəsi bitumda qalır. Bitumla əlaqəli oksigenin əsas hissəsi, onun tərkibində mürəkkəb efirlər, hidrksillər, karboksil və karbonil qrupları şəklində olur.

1.13.1. Bitumun oksidlənməsi prosesinin mexanizmi. Oksidlənmiş bitum istehsalı oksigenlə fəallaşdırılmış termokondenslənmə prosesidir. Oksidlənmiş bitumun alınma temperaturunda neft qalığının tərkibində olan maddələrin çevrilmələri oksigenin iştirakı olmadan çox zəif gedir. Kimya texnologiyası nöqtəyi-nəzərdən demək olar ki, getmir. Buna səbəb radikalın bərpa olunma sürətinin hədsiz dərəcədə aşağı olmasıdır. Lakin sistemə oksigenin daxil olması ilə radikalların əmələ gəlməsi asanlaşır. Maye fazada aparılan proseslərin şəraitində radikalın əmələ gəlməsi aşağıdakı reaksiyalar üzrə baş verir:



Orta temperaturlu – 75-90°C,

Yüksək temperaturlu – 90-105°C

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, pekin çıxımına ən çox təsir edən amillər prosesin aparılma müddəti, temperaturu, təzyiqi və xammalın təbiətidir.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi neft pekinin alınması müasir dərin neft emalı sənayesinin ən aktual problemi hesab edilir və bu istiqamətdə araşdırmalar günün aktual məsələlərindəndir.

1.12. Termiki krekinq

Əvvəllər neftin ağır qalıqlarının termiki krekinqi avtomobil benzinlərinin alınması üçün aparılırdı. Hazırda bir çox səbəblərdən termiki krekinq bu məqsəd üçün öz əhəmiyyətini müəyyən qədər itirmişdir. Hazırda isə termiki krekinqdən hisin (duda) istehsalında və qazan yanacağı kimi işlədilən mazutun özlülüyünün azaldılmasında istifadə olunan yüksək aromatikli qazoylun alınmasında istifadə olunur. Lakin termiki krekinqin modifikasiya olunmuş növlərindən benzin və digər neft məhsullarının alınmasında bu gün də istifadə olunur. Bu barədə yanacaqlar bəhsində ətraflı məlumat verilmişdir.

Prosesin aparılmasında əsas texnoloji aktivlik sobanın borularının divarlarında koksun çöküntü şəklində ayrılmasıdır. Koksun istilikötürmə koeffisientinin aşağı olması səbəbindən reaktorda optimal temperatur yaratmaq üçün boruların divarları daha yüksək temperatura qədər qızdırılmalıdır. Bu isə metalın dağılmasını sürətləndirir. Bundan başqa koks çöküntüsünün yaranması borularda axını azaldır və nəticədə peçdə hidravlik təzyiq yaranır.

1.13. Oksidləmiş bitum istehsalı

Asfaltenlərin ağır yağlarda və qatranlarda yüksək qatılıqlı məhsulları-bitumlardır. Bitumların xassələri göstərilən komponentlərin nisbəti (yağ:qətran:asfalten) və onların fiziki-

dur. Sənayedə hər iki istiqamət prioritet hesab olunur. Katalitik krekinq prosesinin ağır distillatı xammalından aşağı temperaturlarda alınmış pek, yüksək temperaturlarda ağır piroliz qatranından alınmış peklə qarışdırıldıqda məqsədli məhsulun keyfiyyət göstəriciləri daha da yaxşılaşır. Eləcə də yüksək kükürlü neftlərdən alınmış pekin daş kömürdən alınmış az kükürlü neftlə kompaundlaşdırılması yolu ilə onların keyfiyyətlərinin yaxşılaşdırılması mümkün olmuşdur.

Pek alınması üçün xammal kimi neft emalının müxtəlif məhsullarından istifadə edilir. Məsələn, 40%-li qarışıq (95% asfalt, 5% ekstrakt), eləcə də 60% Qərbi Sibir qudronundan istifadə etdikdə 66.6% çıxımla yumşalma temperaturu 89°C olan məhsul əldə olunmuşdur (α – 1.76%, β – 48.39%, γ – 49.85%).

Arlan neftinin qudronundan isə 450°C-də 60% çıxımla yumşalma temperaturu 79.5°C olan pek alınmışdır (α – 18.19%, β – 37.39%, γ – 44.42%).

Volqoqrad NEZ-da da kombinə edilmiş qalıqlardan (qudron və katalitik krekinq qalığı) pekin alınması texnologiyası işlənib hazırlanmışdır və s.

Azərbaycan NEZ-da isə 60:40 qudron-asfalt, 60:40 qudron-ekstrakt, 80:20 qudron-ağır piroliz qatranları nisbətlərindən pekin alınması istiqamətində tədqiqat işləri aparılmışdır.

Pekdən elektrod məhsullarının istehsalında əlaqələndirici və hopdurucu matrislər kimi çox geniş istifadə olunur. ABŞ-da istehsal olunan ümumi pekin 45-50, Yaponiyada isə 80%-i alüminium istehsalında və elektrik qövs sobalarında istifadə olunan elektrodların qrafitləşdirilməsində istifadəsini tapmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, daş kömür peklərinə qarşı qoyulmuş sərt tələblər, neft emalı sənayesinin bu istiqamətinin inkişafını daha da sürətləndirmişdir. Pekin istismar göstəriciləri içərisində yumşalma temperaturunun aşağı salınması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Hazırda elektrod sənayesi üçün yumşalma temperaturuna görə üç növdə pek istehsal edilir:

Aşağı temperaturlu – 60-65°C,

qalıǵı, ağır piroliz qatranı, eləcə də digər ağır neft qalıqları ehtiyatına malikdir və bu istiqamətdə tədqiqat işləri aparılır. Ədəbiyyatda peki təşkil edən fraksiyalara (α , β , γ) müxtəlif baxışlar mövcuddur. Belə bölgü kriteriyası pek komponentlərinin müxtəlif polyar həlledicilərdə fraksiyalara ayrılmasına əsaslanmışdır (müqayisə məqsədilə onlar şərti olaraq belə bölünmüşdür). Lakin əksər hallarda belə hesab edilir ki, γ – fraksiya pekin axıcılıq və plastiklik, β – qızdırıldıqda bərkimə və yapışdırıcılıq, α – isə inert doldurucu xassələrini özündə birləşdirir. Əvvəllər α -fraksiyanı sərbəst karbon da adlandırırdılar. Lakin sonralar müəyyən edildi ki, bu fraksiya sırf karbon elementindən ibarət deyildir. Belə ki, bu fraksiyanın tərkibi yüksək molekullu polibirləşmələr olub, dəyişən tərkibə malikdir və əlaqələndiricilik qabiliyyəti sıfıra bərabərdir. Müasir fiziki analiz metodları ilə pekin quruluşu və element tərkibi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, pekin tərkibində olan β -fraksiya 5-7 sayda yüksək kondensləşmiş aromatik fraqmentlərlə yanaşı, qeyri-aromatik fraqmentlərdən, γ - fraksiya isə 2-4 sayda kondensləşmiş aromatik fraqmentlərdən ibarətdir. Tədqiqatlar zamanı o da aşkar edilmişdir ki, peki təşkil edən yüksək molekullu mürəkkəb kimyəvi quruluşa malik birləşmələr özündə C=O, C=C, C-S, NO₂ və s. kimi qruplar saxlayır, element tərkibi isə C, H, S, N və O atomlarından ibarətdir. Araşdırmalar nəticəsində 400-470°C-də peki təşkil edən komponentlərin parçalanması da müşahidə edilmişdir.

Göstərilənləri nəzərə alaraq qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif əməliyyatlarla (fraksiyalara ayrılma, vakuüm şəraitində emal, yüngül fraksiyaların inert qazlarla qovulması, termiki kondensləşmə, termooksidləşmə və s.) xammaldan optimal tərkibli pekin alınması mümkündür. Pekin ağır piroliz qatranından və katalitik krekinq prosesinin ağır distillatından iki üsulla (termokondensləşmə, termooksidləşmə) alınması zamanı məqsədyönlü məhsulun çıxımı müvafiq olaraq 59-96 və 44-60% təşkil edir. Ağır piroliz qatranından alınan pekin keyfiyyət göstəricilərinin katalitik krekinqin ağır qalıqlarından alınanla müqayisədə daha yüksək olması müəyyən olunmuş-

koks alınır.

Proses üçün xammal kimi kerosin-qazoyl fraksiyasının pirolizindən alınan yüksək aromatikləşmiş ağır qətrandan istifadə olunur.

Piroliz prosesindən alınan koksa tələbat gündən-günə artdığı üçün bu qətranı yarımfasilsiz işləyən müasir qurğularda koklaşdırmaq daha məqsədə uyğun hesab olunur.

Dövri işləyən kublarda koklaşma prosesində alınan koksun çıxımı digər üsullara nisbətən çox aşağıdır.

1.11. Ağır neft qalıqlarından pekin alınması

Məlumdur ki, neft emalı sənayesinin qalıq məhsulları olan mazut, qudron, termiki-katalitik proseslərin ağır distillyatlarının yenidən emalı nəticəsində müxtəlif qiymətli məhsullar alınır. İnkişaf etmiş ölkələrdə neft emalı dərinliyinin artırılması məqsədilə ağır neft qalıqlarından səmərəli istifadə yollarından biri də aşağı temperatur şəraitində onlardan pekin alınmasıdır. Hazırda yanacaq briketlərinin, karbidin, eləcə də elektroliz proseslərində istifadə olunan elektrodların alınmasında, yolların tikintisində istifadə edilən pekin istehsalı xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Qeyd etmək lazımdır ki, XX əsrin 70-ci illərinə qədər pekin alınması üçün yeganə xammal daş kömür qatranı hesab olunurdu. Neftdən alınan pekin daş kömür əsaslı peklərə nisbətən müsbət cəhəti xammal mənbəyinin geniş, keyfiyyət göstəricilərinin daha yüksək olmasıdır. Pekin daş kömürdən alınma prosesi ekoloji cəhətdən zərərli olmaqla yanaşı, həm də iqtisadi cəhətdən əlverişli deyildir. Neft peki daş kömür pekinə nisbətən daha az kanserogenliyə malikdir. Məsələn, ağır neft qalıqlarından alınmış pek közərdildikdə ayrılan 3.4-benzpirenin miqdarı daş kömür pekinə nəzərən 10 dəfə az olur. Göstərilənlər nəzərə alınaraq pekin ağır neft qalıqlarından alınması hazırda diqqət mərkəzində olan məsələlərdən biridir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Azərbaycan neft emalı sənayesi də pekin istehsalı üçün tələb olunan miqdar mazut, krekinq

Parçalanma dərinliyi xammalın reaksiya mühitində qalma müddətindən asılıdır. Tədrici koklaşma ilə müqayisədə yüksək temperatur xammalın istidaşyıcı üzərində parçalanaraq koksun çıxımının azalmasına, qaz və maye məhsulların miqdarının artmasına gətirib çıxarır.

Proses zamanı hərəkət edən koks hissəcikləri xammalla təmasda olduqda onların üzəri yeni əmələ gələn koks təbəqəsi ilə örtülür. Bu zaman əmələ gələn iri koks dənələri reaktordan istidəyişdiriciyə, oradan da koks çeşidləyici soyuducuya daxil olur və çeşidlənərək soyuyur.

1.10.3. Dövri işləyən kublarda koklaşma prosesi. Mövcud dövri proseslərdə olduğu kimi, dövri işləyən kublarda koklaşma prosesində də məqsədyönlü məhsulun çıxımı az olur. Buna baxmayaraq xammal ehtiyatı kifayət qədər olmayan yerlərdə bu prosedən hələ də istifadə olunur. Məsələn, piroliz prosesində alınmış qətrandan aromatlaşdırılmış qətran almaq lazım gəldikdə onu kubda koklaşdırırlar.

Xammalın kubda tədrici qızdırılması yandırılmış forsun-kaların hesabına həyata keçirilir. Kubda $\approx 300^{\circ}\text{C}$ temperatur yarandıqda ayrılan buxar hissə kondensator-soyuducu sistemə daxil olur. Kubda temperatur $360-400^{\circ}\text{C}$ -ə çatdıqda buxarın ayrılması maksimuma çatır. Bu zaman sistemdə parçalanma reaksiyaları sona çatdığına görə kubda temperatur aşağı düşməyə başlayır. Prosesi sona çatdırmaq üçün kubun aşağı hissəsində alınan koks 2-3 saat müddətində közərdilir. Sonra qızdırılma dayandırılaraq, su buxarı ilə soyutma aparılır. Su buxarı koksü soyutma ilə yanaşı onun üzərində qalan məhsulların buxarlanmasına da kömək edir. Temperatur 300°C -ə çatdıqda soyutma hava ilə davam etdirilir. Sonra isə kubun boşaldılması 2-3 saat müddətində insan əməyi hesabına yerinə yetirilir.

Prosesin üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, burada əlavə közərdici aparatdan istifadə olunmur. Buna səbəb alınan koksün üzərində uçucu maddələrin miqdarının az olmasıdır.

Hazırda dövri koklaşma prosesindən istifadə etməklə piroliz qətranı əsasında xüsusi növ (elektrod və konstruksiyalar)

müəyyən edilir. Məsələn, ilkin distillədən alınan xammaldan istifadə etdikdə, onun kameraya verilmə həcmi sürəti 0,12-0,13 saat⁻¹, krekinq qalıqlarından istifadə edildiyi halda isə 0,08-0,1 saat⁻¹ qəbul olunur.

Sənayedə tədrici koklaşma qurğularına bir çox hallarda əlavə aparat da birləşdirilir. Məqsəd alınmış koksun tərkibindən yüngül hissələrin buxarlandırılaraq kənarlaşdırılmasıdır.

Qəbul olunmuş standartda görə koks 850°C-də 7 dəqiqə közərdilir. Bu zaman ayrılan buxar və qazın miqdarına görə koksun tərkibində qalmış uçucu maddələrin miqdarı müəyyən edilir. Birinci növ kokslar üçün uçucu maddələrin miqdarı – 7%, ikinci növ kokslar üçün isə bu miqdar 9% (kütlə) normallaşdırılır.

Tədrici koklaşma qurğularında koks nisbətən aşağı temperaturda alındığına görə göstərilən normaya hər zaman nəzarət etmək mümkün olmur. Uçucu maddələrin miqdarını aşağı salmaq üçün kamera dolduqdan sonra, oraya 500°C və daha yüksək temperaturda turbilizatla qazoyl buxarını vermək lazımdır.

Əgər koks anod kütlə və elektrod hazırlanması üçün işlədilsə, onda 1200-1300°C-ə qədər közərtmək lazımdır.

Hazırda koks elektrod hazırlayan zavodlarda deyil, neft emalı zavodlarında açıq havada közərdilir.

1.10.2. İstilik daşıyıcısı koks olan qaynar layda fasiləsiz koklaşma. İstilik daşıyıcı layda koklaşma prosesi tədrici koklaşma ilə müqayisədə müəyyən üstünlüklərə malikdir: xammal istidaşyıcı (adətən koks) ilə kontaktda olduqda lazım olan temperatura qədər qızır. Koklaşma qaynar layda gedir. Hərəkət edən layda koks hissəciklərinin ölçüsü 5-10mm olur. Bu prosesdə də koklaşma tədrici koklaşmadakı mexanizm ilə əmələ gəlir. Fərq ondan ibarətdir ki, maye xammal geniş xüsusi səthə malik istidaşyıcı səthində paylanır. Bu da koklaşma prosesini sürətləndirir. Koks istidaşyıcı kimi götürülmüş koks hissələrinin üzərində nazik təbəqə şəklində əmələ gəlir. Bu zaman əmələ gələn uçucu məhsullar oradan xaric olur və ya yenidən parçalanma reaksiyalarına məruz qalır.

zada asfaltenlərin yığılma dövrü keçir, kameranın koksla dolma müddəti azalır, ilk əmələ gələn koksun destruksiyası artır. Bu da koksun qızdırılmaqla bərkidilməsi (prokalka) prosesində ayrılacaq (uçucu) məhsulların miqdarının azalmasına səbəb olur.

Koks kamerasında təzyiq temperatur ilə birlikdə maye fazada qalan məhsulun payı ilə müəyyən olunur. Koks kamerası iki təzyiq altında işləməyə hesablanır. Xammalın tərkibində qatranın miqdarı az olduqda kamerada təzyiq $\approx 0,4$ MPa, qatranın miqdarı çox olduğu halda isə təzyiq $0,18$ MPa saxlanılır.

Tərkibində qatranın miqdarı az olan xammalın termiki çevrilməsi zamanı alınan koksun miqdarı az, parçalanma məhsullarının miqdarı isə çox olur. Bu sistemdə sürətin çox olması ilə əlaqədar məhsulların bir hissəsinin rektifikasiya kallonuna keçməsi ilə izah oluna bilər. Sürəti azaltmaq üçün koklaşma kamerasında təzyiq artırılır.

Termiki və katalitik krekinq proseslərindən alınan ağır qazoyl fraksiyasının ikinci termiki emalı ilə koklaşmasını yüksək təzyiqdə aparmaq məqsədə uyğundur. Kameranın girişində xammalın daxil olduğu temperatur $490-510^{\circ}\text{C}$, çıxışında isə $440-460^{\circ}\text{C}$, sistemdə təzyiqin atmosfer təzyiqinə yaxın olduğu bir şəraitdə krekinq məhsulları əsasən qaz fazasında olur. Qaz fazasında isə koksun əmələ gəlmədiyi əvvəldə qeyd olunmuşdur. Ona görə də bu halda koksun miqdarı az olur.

Proses zamanı alınan koksun çıxımına və keyfiyyətinə resirkulyasiya əmsalı da əsaslı təsir göstərir. Resirkulyasiya əmsalı bir qayda olaraq $0,2-0,6$ intervalında götürülür. Qalıq xammalın əsasında adi koks alınarkən resirkulyasiya əmsalı az götürülür.

Yüksək aromatikləşmiş distillatlardan yüksək keyfiyyətli «iynəvari» koks alınır. Resirkulyasiya koksun keyfiyyətinə müsbət təsir göstərir. Bu resirkulyatın tərkibində aromatik karbohidrogenlərin (ilkin xammalla müqayisədə) olması ilə əlaqədardır.

Koksun çıxımına və keyfiyyətinə xammalın kameraya verilmə həcmi sürəti də təsir edir. Sonuncu xammalın təbiəti ilə

koksun kameradan boşaldılmasının mexanikləşdirilməsidir.

Hazırda tədrici kokslaşma ilə əlaqədar sənayedə məhsuldarlığı 1,5 mln. t/il olan qurğular mövcuddur.

Sobada qızmış xammal (ağır qazoyl fraksiyası ilə resirkulyasiya olunan ilkin xammal qarışığı) koks kamerasının boş silindrinə daxil olur. İlkin xammalın parçalanma məhsulu kamerasının yuxarisından rektifikasiya kalonuna daxil olur, kamerada isə ağır maye parçalanma məhsulları toplanır. Kamerada asfaltənlər kritik qatılığa çatdıqda koks kütləsi əmələ gəlməyə başlayır. Qaz və maye fazaların kamerada qalma müddətləri müxtəlifdir. Yüksək temperaturda qaz (buxar) fazasının komponentləri sistemi tez tərk edir. Kamerada qalan maye faza isə qaz fazalı məhsullara və koksa tam parçalanana qədər kamerada qalır.

Tədrici kokslaşma prosesinə və alınan koksun keyfiyyətinə temperatur, təzyiq, və xammalın kameraya verilmə həcmi sürəti təsir edir.

Temperaturun tədrici kokslaşmanın nəticələrinə və gedişinə təsiri müxtəlif ola bilər. Kamerada temperaturun artması ilə maye fazada qalan və tam parçalanmaya məruz qalan məhsulların miqdarı azalır və koksun çıxımı aşağı düşür. Kamerasına daxil olma temperaturu çox olduqda, alınan koksun tərkibində yüngül maddələrin miqdarı azalır və alınan koksun mexaniki möhkəmliyi artır. Soba borularının kokslaşması nəzərə alınaraq bu temperatura məhdudiyət qoyulur.

Tədrici kokslaşma qurğusunun istismarı zamanı yaranan çətinliklərdən biri koks kamerasındaki məhsulun köpüklənməsi və bunun nəticəsində məhsulun qismən rektifikasiya kalonuna keçməsidir. Koks kamerasındaki məhsulların tərkibində asfaltənlərin qatılığı böhran həddə çatdıqda yüksək özlülyə malik maye sistem yaranır. Buxar və qazların yüksək özlü mayedən keçməsi zamanı köpüklənmə baş verir. Qaz fazasının axını nə qədər çox olarsa, köpüyün hündürlüyü də o qədər yüksək olur. Kamerada temperaturun artması ilə kokslaşan mayenin özlülyü və köpüklənmə azalır. Bundan başqa, bu zaman koks əmələgəlmə kritik qatılığa çatana qədər maye fa-

rəngli məhsullar) alınır. İlk xammala görə alınan açıq rəngli məhsulların çıxımı $23 \times 0,6 = 13,6\%$ təşkil edir.

Beləliklə, kükürlə neftlərin qudronundan koksun alınması prosesində ayrılan məhsullar yenidən işləndikdə (keyfiyyəti artırmaq üçün) xammala nəzərə alınaraq (yəni qudrona) $12,8 + 24,7 + 13,6 = 51,3\%$ yararlı məhsullar alınır.

Koklaşma prosesində istifadə olunan xammalın (yəni qudronun) neftə görə çıxımını 30% qəbul etsək, onda sonuncuya müvafiq neftə görə $51,3 \times 0,3 = 15,4\%$ açıq rəngli əlavə neft məhsulları alınır. Göstərilənlərdən aydın olur ki, aparılan koklaşma prosesi, günün tələblərinə cavab verən neftin emalını daha da dərinləşdirən proseslərdən biridir. Neft koksunun alınmasında koklaşma prosesindən daha çox istifadə olunur. Xammal kimi az kükürlü ağır neft məhsullarından istifadə olunması məqsədə uyğun hesab olunur.

Daş kömürdən alınan koksla müqayisədə neft koku keyfiyyətli və daha ucuzdur. Ona görə də neft koksuna olan tələbat ildən-ilə artmaqdadır. Neft koksunun daha çox hissəsi metallurgiya sənayesində işlədilir. Alüminiumun 1 ton alınmasına 550-600 kq koks sərf olunur.

Sənaye miqyasında koksun istehsalı üçün üç növ qurğudan istifadə olunur:

1. Tədrici koklaşma
2. İstilik daşıyıcı təbəqədə (layda) koklaşma
3. Dövri işləyən kublarda koklaşma

1.10.1. Tədrici koklaşma. Tədrici koklaşmaya qızdırılmayan koks kamerasında yarımfasilsiz koklaşma prosesi də deyilir.

Proses neftin emalından alınan ağır neft qalıqlarından neft koku, geniş benzin-kerosin qazoyl fraksiyasının alınmasına xidmət edir.

Tədrici koklaşma prosesindən istər MDB ölkələrində, istərsə də digər xarici ölkələrdə geniş istifadə edilir. Prosesin üstün cəhətlərindən biri də alınan koksun çeşidlənməsi asan olan hissəciklər şəklində olmasıdır. Digər üstün cəhətləri – istehsal qurğusunun sadəliyi, koksun çıxımının yüksək olması,

nəticəsində maye fazasına keçməyə qabil ağır kondensləşmə məhsulları alınır. Bu isə öz növbəsində krekinq prosesində asfaltenlərin, sonra isə koksun alınmasını intensivləşdirir. Digər tərəfdən isə təzyiqin artması maye və qaz fazasının tərkibinə çox təsir edir. Belə ki, maye faza nisbətən yüngül maddələrlə zənginləşir və nəticədə asfaltenlərin onda həllolması pisləşir.

İlkin xammalın termiki parçalanması prosesi gedişində maye faza asfaltenlərlə zənginləşir. Bu zaman asfaltenlər sistemdə yaxşı həll olursa, onda asfaltenlərin hələ kritik qatılığı yaranmır və ona görə də koks əmələgəlmə baş vermir. Termiki emala uğradılan neft qalığının fraksiya tərkibi yüngül komponentlərlə zəngin və az aromatikləşmiş olduqda, onda həmin sistem asfaltenlər üçün pis həlledici hesab olunur. Bu halda koks əmələgəlmə prosesi sürətlənir.

Ağır neft məhsullarının termiki krekinqi zamanı yüksək çıxımla koks əldə etmək istədikdə alınan açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı da artır. Məsələn, kükürlü neftlərdən alınan qudronu kamerada koklaşdırdıqda 24% koks, 16% benzin (205°C-ə qədər fraksiya), 26% kerosin-qazoyl (205-350°C fraksiya) və 23% 250°C-dən yuxarıda qaynayan ağır qazoyl fraksiyası alınır. Alınmış açıq rəngli məhsulların keyfiyyəti aşağı olur. Məsələn, əldə olunmuş fraksiyaların tərkibində doymamış birləşmələr iştirak etdiyindən onlar qeyri-stabil olur. Eləcə də onların tərkibində kükürlü birləşmələrə də rast gəlinir.

Alınan benzin fraksiyasının oktan ədədi o qədər də yüksək olmur. Benzini hidrotəmizləmə və riforminq proseslərindən keçirdikdən sonra əvvəl götürülən benzinə nəzərən 80% benzin (O.Ə. 80 olan) alınır. Alınan benzinin ilkin xammala görə çıxımı isə $16 \times 0,8 = 12,8\%$ təşkil edir.

Kerosin-qazoyl fraksiyasının hidrotəmizləmədən (S-lö birləşmələrdən) sonra çıxımı 95% olur. Onun ilkin xammala görə çıxımı $26 \times 0,95 = 24,7\%$ təşkil edir.

Nəhayət, ağır qazoyl fraksiyasından hidrokrekinq və katalitik krekinqdə xammal kimi istifadə etdikdə ondan 40-50% benzin və 20% yüngül qazoyl fraksiyası (yəni cəmi 60-65% açıq

Sənaye prosesləri şəraitində kimyəvi reaksiyalar və fiziki parametrlərin təsiri nəticəsində asfaltenlərin məhlulda qatılığı və həlledicinin xüsusiyyətləri dəyişir, bu da koksun əmələgəlmə prosesinə təsir edir. Koksun əmələgəlmə prosesi ilə əlaqədar aşağıdakı əsas iki hal verilmişdir:

1. Aşağı təzyiqdə yüksək temperaturlarda qaynayan neft qalıqları termiki krekinqə uğradılır. Bu zaman reaksiya məhsullarından qaz fazasına keçə bilən birləşmələr reaksiya zonasını tərk edir. Bu şərait koks əmələgəlmə prosesinə uyğun gəlir. Qalıqda asfaltenlərin qatılığı böhran həddə çatdıqda qatran və ağır yağda (qatranın parçalanma məhsulu) asfalten məhlulu jelleşir (bərkisir) və beləliklə, koksun əmələgəlməsi başlayır. Koksun toplanma sürəti reaksiya stexiometriyası üzrə asfaltenin əmələ gəlməsi sürəti ilə müəyyən olunur:

asfaltenlər → koks (çıxım ≈ 80%) + yüngül (uçucu) maddələr

Əmələ gəlmiş koks jele vəziyyətinə uyğun məsaməli süngər (çupka) kütlədən ibarət olur.

Göstərilən təzyiqdə (aşağı) parçalanmadan alınan nisbətən yüngül məhsullar qaz fazasına keçir və qaz fazada baş verən reaksiyalar asfaltenlərin əmələ gəlməsində iştirak etmir. Koks yalnız xammalın daha ağır komponentlərinin kondensləşməsindən əmələ gəlir. Ona görə də ilkin xammalın yüngül fraksiyalardan təmizlənməsi ilə qatılığının artırılması koksun çıxımına təsir etmir. Xammalda və onun termiki parçalanma məhsullarında asfaltenlərin miqdarı nə qədər çox olarsa, koksun çıxımı da o qədər yüksək olar.

2. Yüksək təzyiqdə neft məhsulu krekinqə uğradıldıqda sistemdə maye və qaz fazaları yaranır. Koks yalnız maye faza hesabına əmələ gəlir. Lakin yüksək təzyiq altında olan qaz fazanın tərkibi maye fazanın tərkibinə əsaslı dərəcədə təsir edir. Bu da öz növbəsində koksun əmələ gəlməsinə təsirini göstərir.

Proses zamanı yüksək təzyiqdə qaz fazasında gedən reaksiyalarla maye fazada gedən reaksiyalar arasında yaxınlaşma baş verir. Təzyiqin artması ilə qaz fazasında gedən reaksiyalar

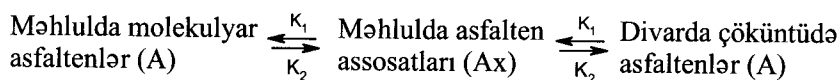
turdan çox az asılıdır, ($E_2 \approx 0$), E_{-1} isə asfaltenlərin diskret molekullara parçalanmasının aktivləşmə enerjisidir və asfalten molekullararası Vander-Vaals qüvvələri ilə müəyyən olunur. Başqa sözlə E_{-1} asfaltenlərin özləri və onların həlledici molekulları arasında qarşılıqlı təsir enerjisinin fərqidir. Bu halda da aktivləşmə enerjisinin qiyməti yüksək ($8-20 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$) olmur. Temperaturu daha da artırıqda həlledicinin asfaltenə görə həlletmə qabiliyyəti o qədər azalır ki, asfalten məhluldan yüksək sürətlə mikrodamcılar şəklində maye fazada ayrılır və həmin mikrodamcılarının kokslaşması nəticəsində koks əmələ gəlir. Əgər kokslaşmaya nəzərən mikrodamcılarının birləşmə sürəti yüksəkdirsə, onda koksun makrosferik hissəcikləri əmələ gəlir. Bu halda asfaltenlərin polikondensləşmə reaksiyası yenidən limit mərhələsi hesab olunur. Prosesin bir sahədən digərinə keçməsi üçün temperatur sərhəddi həm həlledicinin, həm də asfaltenin xassələri ilə müəyyən olunur.

Yaxşı həlledicilərdə asfaltenlər məhluldan yalnız onun jele şəklində bərkiməsi nəticəsində ayrılır. Bu zaman makroskopik nöqtəyi-nəzərdən bir, lakin mikroskopik baxımdan isə iki faza olur – jelenin quruluşunda (qəfəsində) asfaltenlərin hər bir molekulu digərlərinə toxunur, həlledici molekulları isə üçölçülü jelenin məsamələrində yerləşir. Bu halda faza sərhədlərinin səthi çox böyük olur və beləliklə də, asfalten molekullarının bilavasitə öz aralarında toqquşması zəncirvari reaksiyanın davam etməsinə imkan yaratmır. Bu halda əmələ gəlmiş koks yüksək məsaməliliyə malik olur. Sistemdə yaxşı həlledici olduğu halda asfaltenlərin müəyyən qatılığında (sərhəd) sonra koks əmələgəlmə baş verir. Məsələn, antrasen yağı həlledicisində termiki krekinq qalığında asfaltenin başlanğıc qatılığı 60-70% olduqda koksun miqdarı (asfaltenə görə %-lə) uyğun olaraq 6,1-41,2% olur. Asfaltenin aşağı qatılıqlarında isə koks əmələgəlmə baş vermir.

Həlledici aromatlərlə nə qədər zəngin olursa, sərhəd qatılıq o qədər yüksək olur. Əksinə həlledici parafin, naften və doymamış karbohidrogenlərlə zəngin olduqda isə sərhəd qatılığı daha aşağı olur.

termiki parçalanması prosesi zamanı əmələ gələn asfaltenlərin məhlullarda həllolması ilə müəyyən olunur.

Həlləyici asfaltenə az oxşar (yəni pis həlləyicidir) olduqda temperaturun dəyişməsi ilə koksun əmələgəlmə kinetikasi da kəskin dəyişir. Nisbətən aşağı ($\approx 350^\circ\text{C}$) temperaturlarda asfaltenlərin məhluldan ayrılma sürəti, asfaltenlərin koks qədər parçalanma sürətindən yüksək olur. Koksəmələgəlmə asfaltenlərin koks qədər kondensləşmə reaksiyasının sürəti ilə limitləşdirilir, ona görə də aktivləşmə enerjisinin qiyməti yüksək və ya bərabər olur. Prosesin temperaturunu artırılanda, koksun əmələ gəlməsi asfaltenlərin məhluldan ayrılma mərhələsində limitləşdirilir. Az aromatikli məhlullarda asfaltenlərin məhluldan ayrılması aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Stasionar vəziyyətdə

$$k_1[A]^2 = k_{-1}[A_x] + k_2[A_x]$$

asfaltenlərin məhlulda assosiatlarının qatılığı

$$[A_x] = k_1[A]^2 / (k_{-1} + k_2)$$

və koksun əmələgəlmə sürəti, asfaltenlərin çöküntüdə ayrılma sürətinə bərabərdir:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k_2[A_x] = k_1 k_2 [A]^2 / (k_{-1} + k_2)$$

Məhlulda asfaltenlərin qatılığına görə koks əmələgətirməsi ikinci tərtib reaksiyadır. Bu halda aktivləşmə enerjisi sıfıra yaxın olur. Burada, k_1 – diffuziya sürət sabitidir ($E_1 \approx 20 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$), k_2 – assosiatların məhluldan ayrılma sürət sabiti olub tempera-

$E_D \approx 250 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$; E – radikalların qəfəsdən diffuziya aktivləşmə enerjisidir, $E \approx 20-40 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$

b_{2a}/b_4 nisbətində radikalların asfalten molekullarına birləşməsindən alınan, zənciri davam etdirməyə qabil olmayan aktiv və qeyri-aktiv radikalların ehtimal olunan nisbəti kimi də baxmaq olar.

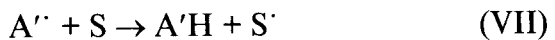
Karbenlərin molekul kütləsinin qiyməti göstərir ki, asfaltenlər parçalanarkən zəncirin uzunluğu 120-150 manqadan az olmur.

Asfaltenlərin müxtəlif həlledici məhlullarında parçalanması zamanı koksun alınma kinetikasından məlum olur ki, asfalten yalnız ayrıca faza şəklində ayrıldığı halda koks alınır. Asfalten məhluldan ayrıldıqda onların koksə kondensləşməsi prosesi gedir. Əgər asfalten məhlulda molekulyar (və ya az asosiatlar) dispersləşmiş şəkildədirsə, onda koks alınmır. Bunun səbəbi aşağıda göstərilənlərlə izah olunur.

Asfaltenlərin polikondensləşməsi prosesində aparıcı radikal zənciri asfalten molekullarına birləşmə reaksiyasına daxil ola bilər:

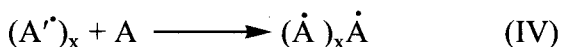


və ya həlledici molekulları ilə reaksiyaya daxil olaraq zəncir qırıla bilər:

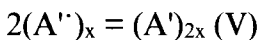


Əgər (VI) reaksiyasının getmə ehtimalı 0,5, başqa sözlə $\omega_{VI}/(\omega_{VI} + \omega_{VII})=0,5$ bərabərdirsə, onda uzunluğu 100 manqadan ibarət polikondensləşmə ehtimalı $0,5^{100}=10^{-30}$ olar, bu reaksiyanın getməsi mümkün deyil. Hətta (VI) reaksiyanın getmə ehtimalı daha yüksək olduğu halda belə bu reaksiya gedə bilməz.

Bunun nəticəsində maye fazada neft məhsullarının termiki parçalanmasından koksun əmələgəlmə kinetikasi hər şeydən əvvəl həlledicinin asfaltenlərə oxşarlığı, neft məhsullarının



$(A')_x A'$ - sərbəst valentli delokallaşmış və ya alkil və digər qruplarla ekranlaşmış qeyri-aktiv radikaldır və ya:



burada, A – asfalten molekulları; M – qaz fazada ayrılan nisbətən yüngül parçalanma məhsullarıdır.

Verilmiş sxem zəncirvari polikondensləşmə prosesinin təsviridir. Belə ki, əmələ gəlmiş yüksək molekullu polikondensləşmə məhsullarının radikalla reaksiyası eynilə asfaltenlərlə də baş verir və nəticədə üçölçülü tikili polimer-karboidlər alınır.

Tikili olmayan makromolekullar isə koksdan karbon-sulfidə ekstraksiya oluna bilən karbenlərdir. Xam neft asfalten ilə ikinci mənşəli asfaltenlərin parçalanma kinetikaları arasında olan fərq ondan ibarətdir ki, birinci halda zəncirin qırılması (IIa), ikinci halda isə (IV) reaksiyası üzrə baş verir. Zəncirin (IV) reaksiyası üzrə qırılması zamanı reaksiyanın cəm sürəti aşağıdakı tənliklə təsvir olunur:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{2a} [(A')_i] \cdot [A] = k_{2a} \frac{k_0}{k_4} [A]$$

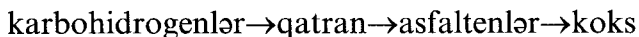
(IIa) və (IV) reaksiyalarının eyni aktivləşmə enerjisi ilə getməsinə qəbul etsək, onda

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{b_{2a}}{b_4} k_0 [A] \approx \frac{b_{2a}}{b_4} \cdot 10^{16} \cdot e^{-(E_D + E)/RT} \cdot [A]$$

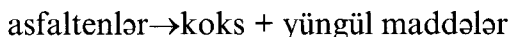
burada, b_{2a} və b_4 – sterik əmsallar; E – asfalten molekullarında olan ən zəif əlaqələrin qırılma enerjisi ($C_6H_5CH_2-R$ növ),

talın. Əgər aromatik karbohidrogenlərdə olan əlaqələrin davamlılığı aşağıdırsa və onların radikallarla birləşmə reaksiyasına daxilolma sürəti yüksəkdirsə, onda onların koks əmələgətirməyə meyli də artacaqdır.

Koksun əmələgəlməsi molekul kütləsinin və aromatikləşmə dərəcəsinin artması ilə aşağıdakı sxem üzrə ardıcıl kondensləşmə reaksiyaları sxemi üzrə gedir:



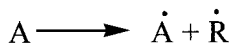
Neftdən ayrılmış və ya onun 2-ci emalı zamanı alınan asfaltenlərin atmosfer təzyiqində, inert qaz axınında, aralıq mərhələlərsiz birbaşa koks əmələgətirməsinin təsviri aşağıdakı kimi verilir:



Koksun çıxımı (çıxarı) asfaltenlərin aromatikləşmə dərəcəsinə asılıdır. Belə ki, xam neft asfaltenləri üçün koks 50-60%, destruktiv mənşəli məhsullardan ayrılmış, daha çox aromatikləşmiş asfaltenlər üçün isə bu 75-80% təşkil edir. Xam neftdən ayrılan asfalten nümunəsinin parçalanması $k=6 \cdot 10^{19} \times e^{-286000/RT} \text{ s}^{-1}$ sürət sabiti ilə birinci tərtib reaksiya üzrə baş verir.

Termiki krekinq qalığından ayrılmış asfalten nümunəsinin parçalanması $k=3 \cdot 10^8 \cdot e^{-148500/RT} \text{ sm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ sürət sabiti ilə biryarım (1,5) tərtib reaksiya üzrə gedir.

İstər xam neft asfalteni, istərsə də ikinci mənşəli asfaltenlərin koklaşması aşağıdakı sxem üzrə təsvir olunan zəncirvari mexanizm üzrə gedir:



ümumi şəkildə solvatlaşma adlandırılmış molekullararası qarşılıqlı təsir yaranır. Solvatlaşma polyar hissəciklərin qarşılıqlı təsir sürətinə əsaslı təsir göstərir. Maye fazada radikal sxemi ilə gedən reaksiyaların sürəti praktiki olaraq solvatlaşmadan asılı olmur. Yüksək temperaturlarda da solvatlaşma nəzərə alınmaz dərəcədə olur. Lakin yüksək molekullu birləşmələr saxlayan neft qalıqlarında bu təsir az da olsa yarana bilər.

1.10. Neft koksunun əmələ gəlməsinin nəzəri əsasları

Koks maye fazada neft məhsullarının termiki çevrilmələri zamanı alınır. Koksun alınması ağır neft məhsullarının ən dərin çevrilmə mərhələsi hesab olunur. Koks bir çox hallarda (məsələn, termiki krekinq prosesində) arzu olunmayan məhsul hesab olunur. Digər tərəfdən xalq təsərrüfatı üçün böyük əhəmiyyət kəsb edən koksun alınması üçün xüsusi proseslər işlənilib hazırlanmışdır. Koks metallurgiya sənayesində reduksiyaedici kimi, anodların hazırlanmasında, aviasiya, raket texnikasında, atom reaktorlarında, konstruksiya materiallarının alınmasında və s. geniş miqyasda işlədilir.

Koks benzolda həll olmayan, lakin karbonsulfiddə həll olan – karbenlər və heç bir həlledicidə həll olmayan karboid maddələrin qarışığından ibarətdir. Koksda C:H nisbəti 2-4 təşkil edir, lakin aşağı temperaturlarda alınan nümunələrdə isə bu nisbət xeyli aşağı (1,1:1,25) olur. Koksun xüsusi kütləsi 1,4-1,5-dir. Koksda karbenlərin miqdarı çox az (<2%) olur. Karbenlərin orta molekul kütləsi 100000-135000 intervalında olur. Karboidlər üçölçülü tikili polimer olub, burada olan karbonun çox hissəsi kondensləşmiş aren strukturunda yerləşir. Koks maye fazada alkan, alken və tsikloalkanların termiki parçalanmasından deyil, yalnız onların dərin çevrilmə məhsullarının ikinci reaksiyaları nəticəsində əmələ gəlir. Arenlərin termiki parçalanmasından koksun əmələgəlmə sürəti onların quruluşundan asılı olaraq müxtəlif ola bilər. Belə ki, göstərilən sıra üzrə koks əmələgəlmə azalır: naftasen (tetrasen)>α-metil-antrasen>β-metil-antrasen>antrasen>1,6-dimetilnaftalin>naf-

təşkil edir.

Hər bir toqquşma zamanı baş verən rekombinasiya sürət sabiti, diffuziya sürətindən xeyli yüksək (təxminən bir tərtib) olduğu halda,

$$[(\dot{A}\dots\dot{B})] = \frac{k_1}{k_2} [AB]$$

\dot{A} və \dot{B} radikallarının əmələgəlmə sürəti

$$\frac{d[AB]}{d\tau} = k_3 [A\dots B] [(\dot{A}\dots\dot{B})] = \frac{k_1 k_2}{k_3} [AB]$$

-yə bərabər olur.

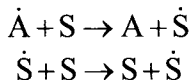
Radikalların rekombinasiya aktivləşmə enerjisi sıfır, effektiv aktivləşmə enerjisi (E_{ef}) isə

$$E_{ef} = E_1 + E_3 = E_D + E_3$$

təşkil edir. Burada, E_D – A-B əlaqəsinin qırılma enerjisi; E_3 – diffuziya aktivləşmə enerjisi olub, qiyməti radikalların ölçüsündən və mayenin özlülüyündən asılıdır.

Özlülüğü yüksək sistemlər və iri radikallar üçün E_3 -ün qiyməti yüksək ola bilər.

Radikalların qəfəsdən çıxma aktivləşmə enerjisinin yuxarı həddini aşağıdakı kimi qiymətləndirmək olar. Əgər radikalın diffuziya sürəti aşağıdırsa, onda sərbəst valentli hissə yaxında yerləşən S molekulundan hidrogen atomunu qoparma reaksiyası ilə qəfəsdən çıxma bilər:



Bu halda, termoneytral reaksiyalar zamanı E_3 aktivləşmə enerjisi 46-50 kC·mol⁻¹-ə bərabər olur.

Maye fazada bir-birinə yaxın olan hissəciklər arasında

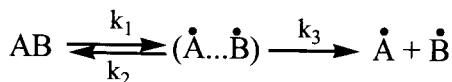
1.9. Karbohidrogenlərin maye fazada termiki parçalanmasının xüsusiyyətləri

Atmosfer təzyiqində 1 sm^3 qaz təxminən 10^{19} və həmin həcm maye isə təxminən 10^{21} sayda molekul saxlayır. Mayədə olan molekulların qatılığı 10 MPa təzyiqdə qazda olan molekulların qatılığı ilə eyni olur. Ona görə də maye fazada aparılan mono- və bimolekulyar reaksiyaların sürətlərinin nisbətləri yüksək təzyiqdə qaz fazada gedən reaksiyalarla eynidir. Nəticədə eyni temperaturalarda karbohidrogenlərin və neft məhsullarının maye fazada termiki reaksiyaları zamanı kondensləşmə məhsullarının çıxımı yüksək, parçalanma məhsulları isə aşağı olur. Parçalanma məhsullarının orta molekul kütləsi qaz fazasında əmələ gələn məhsulların molekul kütləsindən xeyli yüksək olur.

Karbohidrogenlərin maye fazasında çevrilmələrinin ümumi nəticələrinə «qəfəs effekti» və solvatlaşma müəyyən qədər təsiri edir.

Karbohidrogen molekulunun qaz fazasında parçalanmasından əmələ gələn radikallar ani olaraq uzaqlaşır. Maye fazada əmələ gələn radikallar isə qonşu molekullar ilə əhatə olduğundan «qəfəsdə» qalır.

Radikalların özlərini kinetik cəhətdən sərbəst hissəciklər kimi apara biləcək məsafəyə qədər aralanması üçün onların qəfəsdən diffuziya aktivləşmə enerjisinə bərabər, əlavə aktivləşmə baryerini aradan qaldırılması lazımdır. Məsələn, AB molekulunun A və B radikallarına parçalanma reaksiyası üçün aşağıdakı sxemi yazmaq olar:



burada, $(\dot{A}\dots\dot{B})$ – bir qəfəsdə yerləşən iki radikaldan əmələ gəlmiş aralıq kompleksdir. Bu kompleksin stasionar qatılığı

$$[(\dot{A}\dots\dot{B})] = k_1[AB]/(k_2 + k_3)$$

karbonun çıxımının artması da bununla izah olunur.

Piroliz şəraitində zəncir metil radikalı və atomar hidrogenin hesabına böyüyür. Əgər sistemdə molekulyar hidrogen olarsa, onda metil radikalının hidrogenlə reaksiyası



$$k = 10^{12,5} \cdot e^{-5100/T} \text{ sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

metil radikalı karbohidrogen molekulları ilə rəqabətdə olur. Məsələn, heksan üçün reaksiya



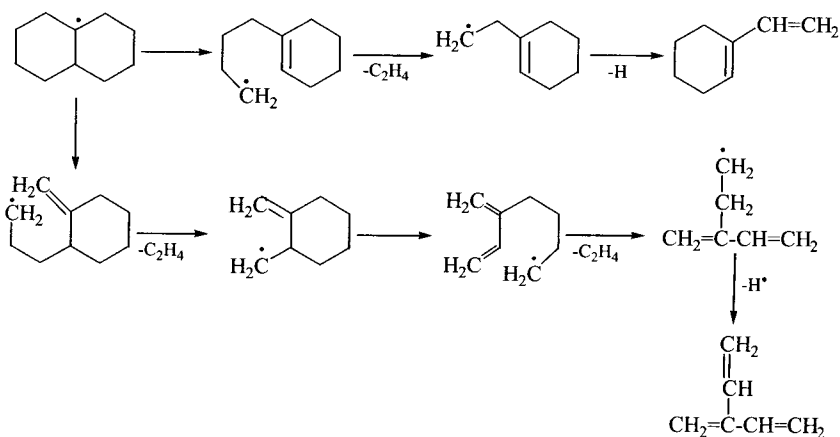
$k = 10^{11} e^{-4100/T} \text{ sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sürət sabiti ilə gedir. Belə ki, 1100 K-də sürət sabitləri nisbəti:

$$\frac{10^{12,5} \cdot e^{-5100/T}}{10^{11} \cdot e^{-4100/T}} = 10^{1,5} \cdot \frac{1000}{2,303 \cdot 1100} \approx 12$$

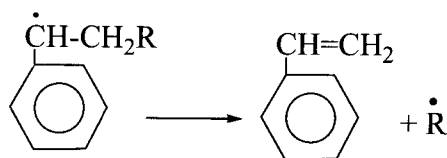
təşkil edir.

Metil radikalının hidrogenlə müqayisədə olefinlərlə reaksiyası aşağı sürət sabiti ilə gedir. Belə ki, 1100 K-də buten üçün sürət sabiti $k_{\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}_2} / k_{\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_8} \approx 4$ -ə bərabər olur.

Əmələ gəlmiş hidrogen atomu xammal karbohidrogenlərinin molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Göründüyü kimi bu reaksiyanın sürət sabiti metil radikalının karbohidrogen molekulları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının sürət sabitindən üç tərtib yüksək olur. Nəticə etibarı ilə molekulyar hidrogen bütövlükdə piroliz prosesi üçün homogen katalizator rolunu oynayır. Bundan başqa hidrogen vinil radikalı ilə reaksiyaya girərək onun etilenə birləşməsinə mane olur ki, bu da dienlərin əmələgəlmə prosesinin qarşısını xeyli dərəcədə alır. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi göstərilən reaksiya ağır kondensləşmə məhsullarının çıxımının azalmasına səbəb olur.

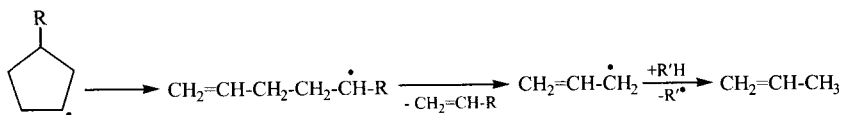


Əvəzolunmamış arenlər piroliz zamanı kimyəvi çevrilməyə məruz qalmadığı halda metil əvəzlilərdən-metan qazı, alkil qrupunda iki və daha çox karbon atomu saxlayan arenlərdən isə xeyli miqdar stirol, qaz məhsulları alınır. Qaz məhsullarının tərkibi piroliz zamanı alınan radikalların quruluşu ilə müəyyən olunur:

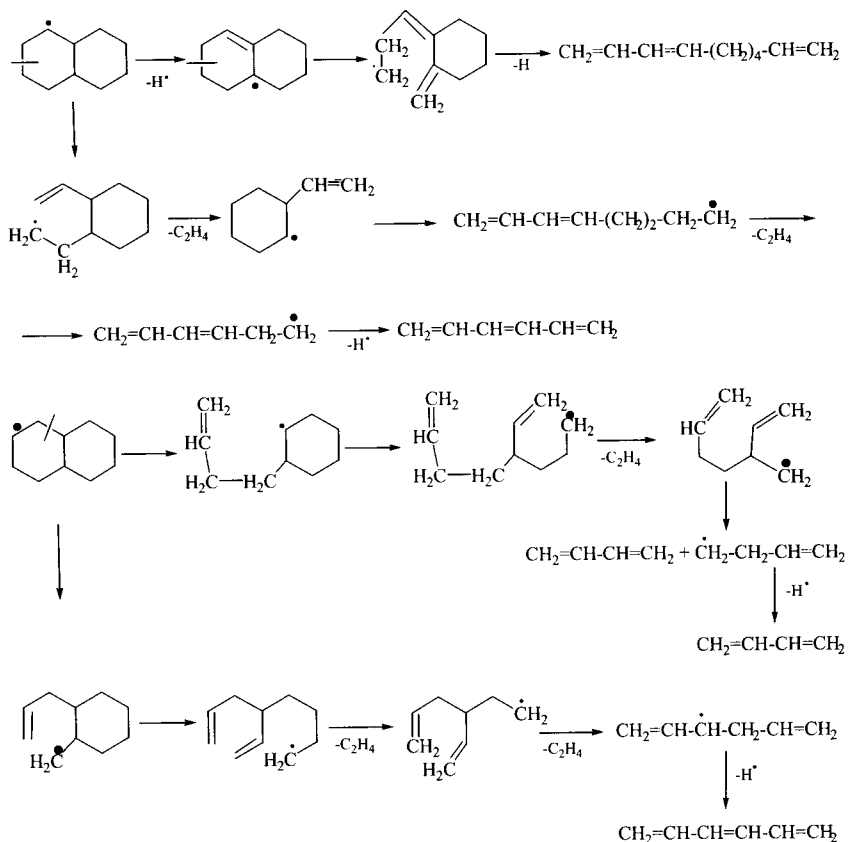


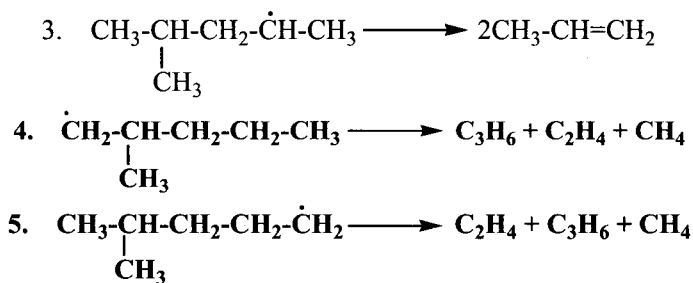
Məlum olduğu kimi metil əvəzli arenlər zəncirvarı prosesləri zəiflədir, çünki proses zamanı sistemdə az aktiv benzil radikalı əmələ gəlir. Lakin aromatik halqa ilə qoşulmuş zəif C-C əlaqəli arenlər isə zənciri fəallaşdırma bilər.

Piroliz prosesində istifadə olunan fraksiyanın qaynama temperaturu artdıqda C₂-C₄ olefinlərin çıxımı azalır, maye məhsulların çıxımı isə artır. Aromatiksizləşmiş fraksiyanın pirolizi zamanı etilenin çıxımı artır, maye məhsulların miqdarı isə azalır. Bu piroliz zamanı təbii neft fraksiyası ilə müqayisədə aromatiksizləşdirilmiş fraksiyadan alınan hidrogenin miqdarının çox olması ilə əlaqədardır. Ağır fraksiyalarda ayrılan piro-

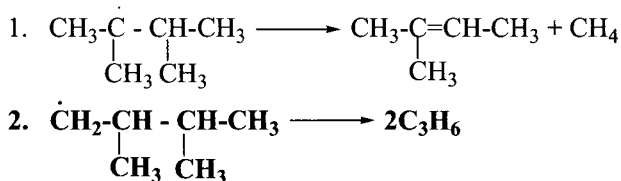


Bitsiklik tsikloalkanların pirolizi zamanı dienlərin çıxımı xeyli yüksək olur; bundan başqa trienlər də alınır ki, bunların da sonrakı çevrilməsi aromatləşmiş məhsulların alınmasına gətirib çıxarır. Yüksək çıxımla dienlərin və tienlərin əmələgəlmə imkanları aşağıdakı göstərilən parçalanma reaksiyaları ilə müəyyən olunur:

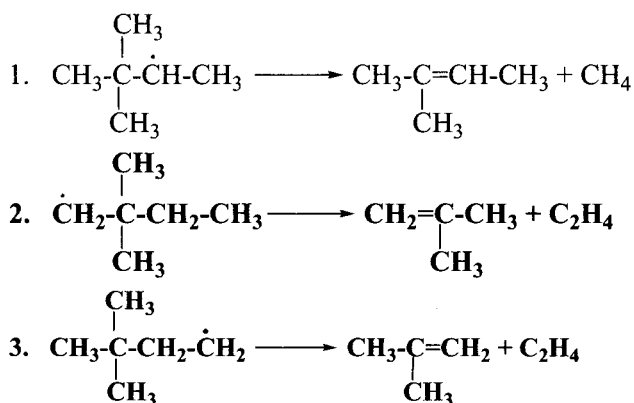




2,3-Dimetilbutilin mümkün olan iki istiqamətdə parçalanması:



2,2-Dimetilbutilin mümkün olan üç istiqamətdə parçalanması:



n-Heksanın parçalanmasından alınan etilenin miqdarı 1 moldan az olmamalıdır (1 mol parçalanmış heksana görə). Sxemlərdən görüldüyü kimi izoheksanın pirolizi zamanı etile-

səbəb olur.

Ağır neft distillatlarının pirolizini intensivləşdirmək üçün əvvəlcə onların hidrotəmizlənməsi, hidrodəaromatikləşməsi, hidrokrekinqi və ekstraktiv dəaromatikləşməsi aparılır.

Beləliklə, etilen və propilenin alınması üçün ən yaxşı xammal C₂-C₄ qaz karbohidrogenləri hesab olunur.

Karbohidrogenlərdən normal quruluşlu parafinlərin pirolizi zamanı etilenin çıxımı daha yüksək olur. Etandan butana qədər etilenin çıxımı artır. Molekulda karbon atomlarının sonrakı artımı əsas piroliz məhsullarının çıxımına az təsir edir. İzoquruluşlu parafinlərin pirolizi zamanı etilenin çıxımı normal quruluşlulara nisbətən az olur. Şaxələnmə artdıqca etilenin çıxımı azalır.

Bunu müxtəlif izomerlərin ilkin parçalanma məhsulları ilə izah etmək olar. Məsələn, heksanın müxtəlif izomerlərinin ilkin parçalanma məhsulları aşağıdakı birləşmələrdən ibarətdir (burada az ehtimallı istiqamətlər qara hərflərlə yazılmışdır).

n-Heksilin üç istiqamətdə parçalanması:

1. $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$
3. $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4$

2-Metilpentilin mümkün olan beş istiqamətdə parçalanması:

1. $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$
2. $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \begin{cases} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \\ \longrightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \end{cases}$

Xammal. Etilenin istehsalı üçün etan ən optimal (əlverişli) xammal hesab olunur. Bu zaman etilenin çıxımı 80% təşkil edir. Piroliz prosesi üçün xammalın seçilməsində müxtəlif ölkələrdə neft və qaz emalında yaranmış vəziyyət əsas rol oynayır. ABŞ-da etilenin ümumi həcmnin 70%-i qaz karbohidrogenlə-rindən, xüsusilə etandan, təbii və neftlə birlikdə çıxan qazlar-dan alınır. MDB, Qərbi Avropa ölkələrində və Yaponiyada etilenin əsas hissəsi düz distillə benzini və qazoylun piroliz-in-dən alınır. Benzinin pirolizi zamanı C₂-C₄ olefinləri və butadi-enlə yanaşı metanhidrogen fraksiyası, müəyyən qədər alkenlər, tsiloalkenlər, alkadienlər, aromatik və digər komponentlər saxlayan maye məhsullar da alınır. Benzin fraksiyasının piro-lizi zamanı alınan reaksiya məhsullarının miqdarı (%-lə) geniş həddə dəyişir: CH₄ - 12-15%; C₂H₄ - 22-34%; C₃H₆ -10-17%; C₄-fraksiya - 5-12% C₈-aromatiklər - 6-13%; ağır qətran - 4-8%.

Kerosin-qazoyl fraksiyasının pirolizi zamanı etilenin çıxı-mı 16-23%, propilen - 15%, maye məhsullar təxminən 50% təşkil edir.

Düz distillə benzinin qiymətinin durmadan artması, onun piroliz xammalı balansında ehtiyatının məhdud olması ilə əla-qədar təbii və neftlə birlikdə çıxan qazlardan və həmçinin ben-zin fraksiyasından, qaz-kondensatdan ayrılan qazlardan daha geniş istifadə olunması gözlənilir. Pirolizin xammalı kimi neft kimyanın ikinci məhsulları daha geniş tətbiq tapmışdır. Buna ən başlıca olaraq aromatikləşdirilmiş riforminq benzini-rafinat aiddir. Düz distillə benzini ilə müqayisədə qaz-kondensat benzini daha çox aromatik karbohidrogenlər, ben-zin-rafinat isə izoparafinlər saxlayır. Ona görə də onlardan xammal kimi istifadə etdikdə etilenin çıxımı düz distillə benzi-ni ilə müqayisədə təxminən 10% aşağı olur. Hazırda piroliz prosesində daha ağır neft məhsullarından istifadə olunması gözlənilir. Belə xammal çox miqdarda (40-50%-ə qədər) kon-densləşmiş nüvəli aromatiklər və tsikloparafinlər saxlayır. Bu da ilanvari reaktorun qısa müddətə koklaşmasına və etilenin çıxımının azalmasına, ağır fraksiyaların miqdarının artmasına

preinin istehsalında xammal kimi də istifadə olunur.

Prosesin göstəricilərinə alkenlərin tərkibi əsaslı təsir göstərir. Etilen praktiki olaraq izobutanı alkilləşdirmir və əsas sulfolaşma və polimerləşmə reaksiyalarına məruz qalır. Propilen izobutanla reaksiyaya daxil olur, ancaq reaksiya məhsulunun oktan ədədi butilenlərdən istifadə etdikdə alınan alkilatdan aşağı olur. Bundan əlavə, izobutanın təmiz propilenlə alkilləşməsində sulfat turşusunun sərfi çox yüksək olur. Yüksək alkenlər (C_5 və yüksək) proses zamanı molekul kütləsi böyük olan ionlar əmələ gətirir. Əmələ gəlmiş ionlar parçalanmaya meyli olduğundan kiçik molekullu maddələrin alınmasına səbəb olur və nəticədə əsas reaksiya məhsulunun çıxımının azalmasına gətirib çıxarır.

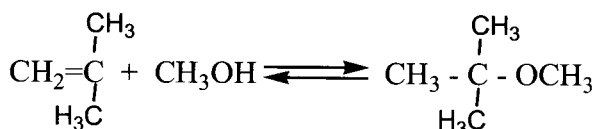
Beləliklə, izobutanın alkilləşməsi üçün ən əlverişli xammal butilenlər hesab olunur. Sənaye qurğularında alken xammalı kimi propan-propilen, butan-butilen qarışığından istifadə olunur. Proses zamanı alınan məqsədyönlü məhsul hesab olunan yüngül alkilat (q.s. $185^{\circ}C$) məqsədyönlü məhsul hesab olunur və benzinin yüksək oktanlı komponenti kimi istifadə edilir. Qurğudan yüngül alkilatdan başqa reaksiyaya girməyən inert normal quruluşlu C_3 - C_4 alkanlar, izobutanın artığı, həmçinin ağır alkilat (fraksiya 185 - $310^{\circ}C$) da ayrılır. C_3 - C_4 qazları neft-kimyada xammal, ağır alkilat – müxtəlif məqsədli həlledicilər və ya dizel yanacağı üçün komponentlər kimi işlədilir.

3.3. Metanolun izobutilenlə katalitik O-alkilləşməsi

O-Alkilləşmə reaksiyası dedikdə alkil qrupunun üzvi maddələrlə karbon-oksigen əlaqəsinin əmələ gəlməsi nəzərdə tutulur. Eyni zamanda metilüçlübutil efininin (MÜBE) sintezini eterifikasiya reaksiyasının şəkildəyişməsinə də aid etmək olar.

Alkilləşmə prosesinin məqsədi – oksigen saxlayan yüksək-oktanlı avtobenzin komponentlərinin istehsalıdır.

MÜBE aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə alınır:



Prosesin məqsədyönlü məhsulu – MÜBE aşağıdakı göstəricilərlə xarakterizə olunur:

Sıxlıq, ρ^{20}_4 0,7405

Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$ 55,2

Donma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$ -108,2

Oktan ədədi:

Tədqiqat metodu ilə 115-135

Motor metodu ilə 98-101

Alkilatla müqayisədə MÜBE daha yüksək oktan ədədinə və aşağı qaynama temperaturuna malik olur ki, bu da daha çox baza benzininin yüngül fraksiyasının oktan ədədini yüksəltməyə, detonasiya davamlığının fraksiya üzrə bərabər paylanması təmin edir. MÜBE əmtəə benzinlərinə 5-15% miqdarında əlavə edilir. Efir əlavə edilmiş benzinlər tam yanma və atmosferə buraxılan qazların az zəhərli olması kimi əlavə qiymətli xassələri ilə xarakterizə olunur.

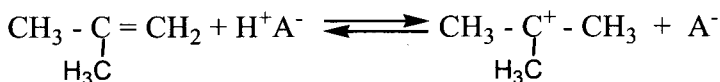
Belə bir səmərəli oktan ədədini yüksəldən benzin komponentinin sənaye miqyasında istehsalı üçün kifayət qədər xammal (neft məhsulları əsasında alınan) ehtiyatı vardır.

Sənaye miqyasında ildə 100 min ton MÜBE-i istehsal edən qurğu ilk dəfə 1973-cü ildə İtaliyada işə buraxılmışdır. Sonra analoji qurğu 1976-ci ildə AFR-də, 1980-ci ildə isə ABŞ-də istismara verilmişdir. Dünya miqyasında MÜBE-nin istehsalı günü-gündən intensiv artır (xüsusilə ABŞ-da). 1990-ci ildə dünyada 7,5 mln. ton MÜBE, o cümlədən ABŞ-da 1,5 mln. ton istehsal olunmuşdur.

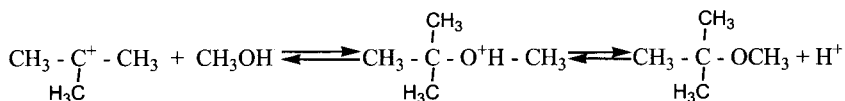
3.3.1. O-alkilləşmənin nəzəri əsasları. Metanolun izobutilenlə O-alkilləşmə reaksiyası C-alkilləşmə reaksiyası kimi zəncirvari karbkation mexanizm ilə 66 kC/mol istiliyin ayrılması ilə gedir. Proses zamanı təzyiqin artması və temperaturun azalması ilə tarazlıq əsas reaksiya məhsulunun alınması isti-

qamətində, yəni soldan sağa tərəf yönəlir.

1. İzobutilenin turşu katalizatoru ilə protonlaşması O-alkilləşmənin 1-ci mərhələsi hesab olunur:



2. Əmələ gəlmiş üçlü butil karbkationu metanolla (onun artığı) reaksiyaya daxil olur:



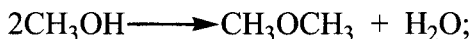
3. Sonra əmələ gəlmiş proton 1-ci mərhələdə olduğu kimi izobutilenlə reaksiyaya daxil olur.

4. Zəncirin qırılmasına səbəb ola bilsin ki, protonun katalizatora qayıtması ilə əlaqədardır:



Proses zamanı məqsədyönlü O-alkilləşmədə aşağıdakı əlavə reaksiyalarda gedir:

- izobutilenin dimerləşməsilə, izooktilenin əmələ gəlməsi;
- xammalda olan su ilə izobutilenin hidratlaşması nəticəsində izobutil spirtinin əmələ gəlməsi;
- metil spirtinin dehidrokondensləşməsi nəticəsində dime-til efirinin alınması:



d) əgər karbohidrogen xammalının tərkibində izoamilen olarsa, onda onun metanolla O-alkilləşməsi nəticəsində üçlü amil efiri alınır (ÜAE);

e) əgər metanol xammalının tərkibində etanol olarsa, onda etil-üçlü-butil efiri əmələ gəlir (EÜBE) və s.

Sənayedə MÜBE-nin alınma prosesi üçün təklif olunmuş homogen (sulfat, fosfor, bor turşuları) və heterogen (alüminium oksidləri, seolitlər və s.) katalizatorlar içərisində sulfolaşmış iondəyişdirici qətranlar daha geniş yayılmışdır. Sulfokationitlər kimi müxtəlif növ polimer matrislərindən, o cümlədən polikondensləşmə (fenolformaldehid), polimerləşmə (stiroulun divinilbenzolla tikili sopolimeri), flüorlaşmış polietilen və başqalarından istifadə olunur. Göstərilən matrislər içərisində stiroldivinilbenzol sulfokationitinin iki növü daha geniş yayılmışdır: xüsusi səthi aşağı ($1 \text{ m}^2/\text{q}$ domexs-50, KU-2) və xüsusi səthi yüksək ($20-400 \text{ m}^2/\text{q}$ makroməsəmali amperlist-15, KU-23) olan və başqaları. Sənayedə MÜBE-nin alınmasında sulfokationitlərin istifadəsi zamanı meydana çıxan əsas çətinlik, katalizator təbəqəsində yüksək hidrodinamik müqavimətin yaranmasıdır. Buna görə də daha keyfiyyətli КИФ-2 ionit katalizatoru işlənib hazırlanmışdır. Bu katalizator iri ölçülü dənəciklərdən ibarət olub, yüksək mexaniki davamlığa malikdir.

КИФ-2 katalizatoru kifayət qədər aktivliyə, uzun müddət işləmə qabiliyyətinə, dənəciklərin əlverişli forma və ölçüləri ilə xarakterizə olunur. Katalizatorun göstərilən əlamətləri ondan eyni zamanda rektifikasiya nasadkası kimi də istifadə etməyə imkan verir. Reaktorun rektifikasiya ilə bir reaksiya-rektifikasiya aparatında olması aşağıdakılara imkan yaradır:

–reaksiya zonasından arası kəsilmədən məqsədyönlü məhsulun çıxarılma və termodinamiki məhdudiyətlərin aradan çıxarılması ilə praktiki olaraq tam konversiyanın təmini; reaksiya sistemindən izobuten + metanol \leftrightarrow MÜBE kənar edilməsilə MÜBE-nin sistemdə qatılığı azalır və buna görə də MÜBE-nin dealkilləşmə sürəti azalır, O-alkilləşmə sürəti isə artır. Bu onu göstərir ki, reaksiya-rektifikasiya aparatda dönməyən izobuten + metanol \rightarrow MÜBE reaksiya gedir;

–rektifikasiya prosesinin bilavasitə reaktorda aparılması üçün reaksiyanın istiliyindən səmərəli istifadə etmək və prosesin aşağı təzyiqdə aparılması ilə prosesin enerji tutumunun azalması;

–aparatın sadələşməsi və prosesin metal tutumunun

azalması və s.

Xammal. MÜBE-nin sintez prosesində karbohidrogen xammalı kimi iki prosesdən (katalitik krekinq və pirolizdən) alınmış butan-butilen fraksiyalarından daha çox istifadə olunur. Bu fraksiyaların tərkibi aşağıdakı kimidir (küt.%):

Komponent	Katalitik krekinq BBF	Butadiendən təmizləndikdən sonra piroliz BBF
ΣC_3	1,9	<1,0
İzobutan	32,0	2,0
n-Butan	10,0	12,0
Buten-1+Buten-2	44,0	37,0
İzobutilen	10,0	48,0
ΣC_5	1,7	<0,1

MÜBE-nin istehsalı üçün izobutilen ehtiyatını neftlə birlikdə çıxan və ya qaz-kondensat qazlarında olan n-butanın dehidrogenləşməsi və sonra katalitik izomerləşməsindən alınan izobutilenin hesabına artırmaq olar. Qazların termostruktiv və ya neftkimya prosesləri də izobutilenin mənbəyi ola bilər.

MÜBE-nin sintez prosesi üçün ikinci xammal reagenti A markalı metanol olub xassələri aşağıda göstərilir:

<i>Xarici görünüşü</i>	<i>rəngsiz şəffaf maye</i>
Kütləsi	0,92
Qaynama temperaturu, °C	64-65,5
<i>Kütlə payı, % küt.</i>	
Metanol	99,92
Su	0,05
Sərbəst turşu (qarışqa turşusuna hesablanmış)	0,015
Aldehid və ketonlar (asetona görə hesablanmış)	0,003
Etil spirti	0,0001

MÜBE-nin çıxım və keyfiyyətinə təsir edən əsas amillər:

temperatur, təzyiq, xammalın verilmə sürəti və metanol:izobuten nisbəti. Göstərilən amillərin MÜBE-nin sintezinə təsiri təxminən izobutanın izobutilenlə C-alkilləşməsi prosesilə eynidir.

O-alkilləşmə prosesinin optimal şəraiti aşağıdakı kimidir:

Temperatur, °C.....	60-70
Təzyiq, MPa	0,7-0,75
Butan-butilen fraksiyasının verilmə sürəti, saat ⁻¹	1,5
Metanol:izobutilen nisbəti, mol	4:1

Bu şəraitdə rektifikasion-reaktor aparatında izobutilenin konversiyası 99,5% təşkil edir.

3.4. Alkenlərin polimerləşməsilə yüksək oktanlı benzin komponentlərinin alınması

Neft emalı sənayesində propilen və butilen saxlayan fraksiyaların polimerləşməsindən mühərrik yanacaqlarının istehsalında və neftkimyəvi sintezdə xammal kimi istifadə olunan aşağımolekullu (di-, tri-, tetramer) oliqomerlərin alınmasında istifadə olunur. Propilenin polimerləşməsindən oktan ədədi ~80 (mühərrik metodu) olan polimerbenzin alınır. Bu məqsədlə propilen və butilen qarışığından da istifadə olunur. Prosesdə fosfat turşusu əsasında hazırlanmış katalizatorlardan istifadə olunur.

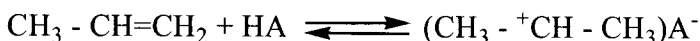
3.4.1. Prosesin termodinamikası və mexanizmi. Temperatur 227-277°C-dən yüksək olmadıqda alkenlərin termodinamiki cəhətdən (sərbəst Hibbs enerjisinin qiyməti mənfidir) polimerləşməsi mümkündür. Reaksiya ekzotermikdir, yəni proses istiliyin ayrılması ilə gedir. Alkenlərin polimerləşməsinin istilik effekti 70kC/mol təşkil edir. Təzyiqin artması və temperaturun azalması ilə polimerləşmə tarazlıq dərəcəsi artır. Uyğun izoalkenlərin əmələgəlmə Hibbs enerjisi normal quruluşlu 1-alkenlərin əmələgəlmə Hibbs enerjisindən 2-19 kC/mol aşağı olur.

Alkenlərin polimerləşməsi karbkation mexanizm üzrə gedir. Proses zamanı alken qaz fazasında olur və reaksiya katalizatorun səthində baş verir. Ona görə də karbkation yalnız adsorbsiya olunmuş əks ion hissəcikləri şəklində mövcud olur. Bu vəziyyətə başqa cür anion katalizator fazasına daxil olmuş ion cütü kimi də baxmaq olar.

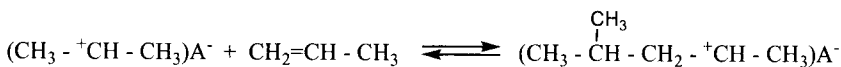
Maye katalizatordan istifadə etdikdə polimerləşmə turşunun maye təbəqəsində gedir.

Polimerləşmə reaksiyasının mexanizmi aşağıdakı sxem üzrə verilir:

1) Katalizator üzərində alkenin protonlaşması (propen misalında):



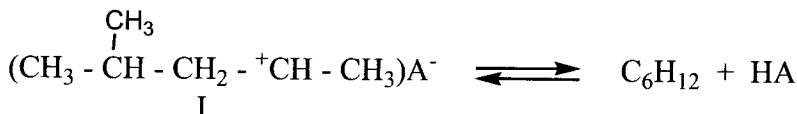
2) Əmələ gələn karbkationun propen molekulunun π -əlaqəsi üzrə birləşməsi:



Əgər $\text{C}_3\text{H}_7^+ - \text{A}^-$ və $\text{C}_6\text{H}_{13}^+ - \text{A}^-$ əlaqələrinin davamlığını eyni qəbul etsək, onda bu reaksiyanın istilik effekti sifirə yaxın olacaq.

Sonra heksil ionu ola bilsin ki, ardıcıl olaraq bir neçə alken molekulu ilə birləşərək C_9 və C_{12} ionlarını əmələ gətirsin.

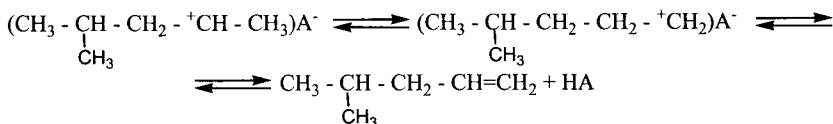
3) Protonun katalizatora ötürülməsi



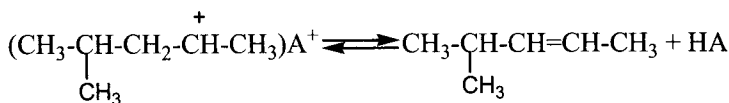
Bu reaksiyanın getməsi nəticəsində göstərilən (a,b) maddələri alınır:



Əgər hər iki birləşmə (a,b) heksen (I) ionundan alınırsa, onda 4-metil-2-pentenin (b) çıxımı, 4-metil-1-pentendən (a) çox olmalıdır. Birinci halda reaksiyanın istilik effektinin bir qədər yüksək (6-8 kC/mol) olması da bu fikri söyləməyə əsas verir. Əslində isə 4-metil-1-pentenin (a) çıxımı, 4-metil-2-pentendən (b) 4 dəfə çox olur. Çox ehtimal ki, bu 4-metil-1-pentenin aşağıdakı sxem üzrə alınması ilə əlaqədardır:

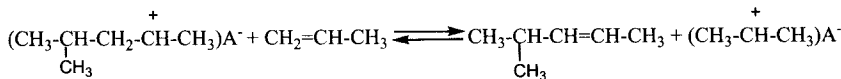


İkili ionun birli iona izomerləşməsi ~80 kC·mol⁻¹ istiliyin sərf olunması ilə əlaqədardır. Lakin ikinci mərhələ yüksək istilik effektivlə, bu reaksiyadan

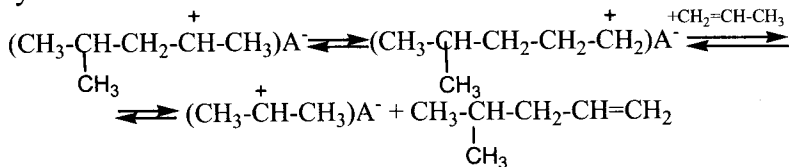


təxminən 65 kC·mol⁻¹ çox istiliyin ayrılması ilə gedir. İzomerləşmənin protonun verilməsindən tez baş verməsi göstərilən nəticəni təsdiq edir.

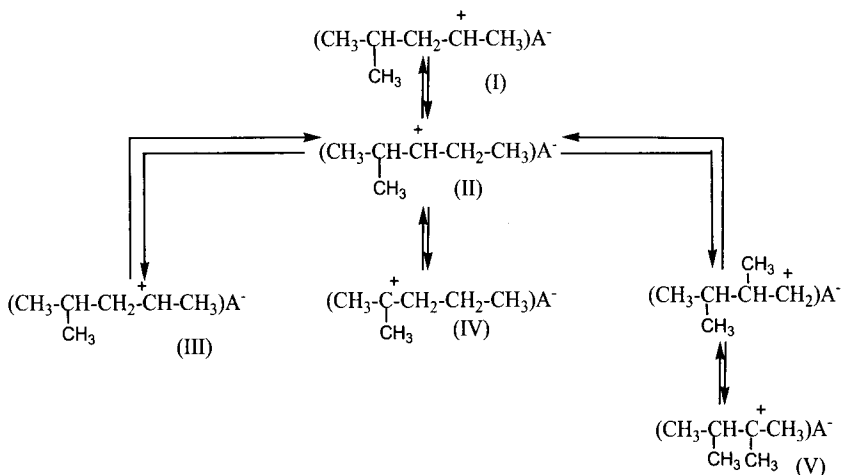
4) Proton ilkin alkenə verilməsi:



və ya



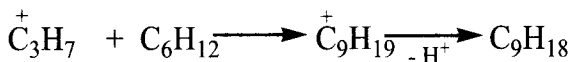
5) Heksil ionun izomerləşməsində katalizatorndan heksen şəklində ayrılmasına qədər (I) ionu izomerləşə bilər:



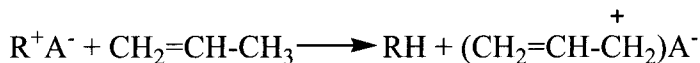
Əmələ gəlmiş (II)-(V) ionlarından protonun katalizatora ötürülməsi nəticəsində 2-metil-2-penten, 2-metil-3-penten, 3-metil-2-penten, 2,3-dimetil-1-buten və 2,3-dimetil-2-buten alınır.

Sonra ola bilsin ki, C₆ ionu C₃ ionu kimi propenlə reaksiyaya daxil olaraq nonil karbkationu əmələ gətirsin. Alınmış karbkationun stabilləşməsi nonenlərin alınmasına səbəb olur.

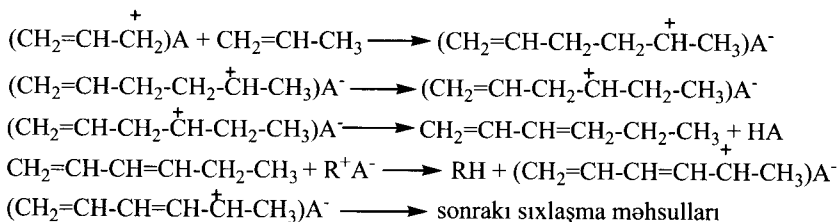
Proses zamanı polimer aşağıdakı sxem üzrə alınır:



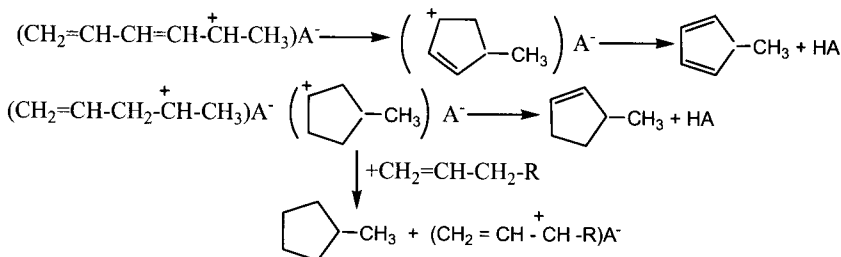
6) Hidrid-ionun qopması. Göstərilən reaksiya



nəticəsində alkenil ionları və alkanlar əmələ gəlir. Alkenil ionunun sonrakı çevrilmələri nəticəsində katalizatorun səthilə möhkəm əlaqəli yüksək doymamışlığa malik məhsullar alınır. Bu çevrilmələr ola bilsin ki, aşağıdakı sxem üzrə getsin:



Proses zamanı aşağıda verilmiş reaksiyalar nəticəsində az miqdarda tsiklopentadienlər və tsiklopentenlərin alınması da müşahidə olunur:



3.4.2. Prosesin idarə olunmasının əsasları. Katalizator. C₃-C₄ alkenlərin polimerləşməsindən benzinin qaynama temperaturu intervalında qaynayan şaxəli quruluşlu izoalken qarışığının alınmasında katalizator kimi müxtəlif ion polimerləşmə katalizatorlarından istifadə edilir. Fosfat turşusu əsasında əsas iki növ katalizator tətbiq olunur.

Suda P₂O₅-in həllənməsi nəticəsində qamma fosfor turşuları alınır. P₂O₅-in 72,5% qatılığında məhlulun tərkibi H₃PO₄-ə uyğun gəlir. Bu turşunun sıxlığı 1870 kq/m³, ərimə temperaturu 42,3°C, qaynaması 255,3°C-dir. P₂O₅-in miqdarının artması ilə bir sıra polifosfor turşuları (molekulunda 10⁵ fosfor atomu olan) əmələ gəlir. Məhlulda 79,5% P₂O₅ olduqda (H₃PO₄-ə gö-

rə 110%) tərkib $H_4P_2O_7$ olur və bu da pirofosfat turşusu adlanır. Əslində göstərilən miqdar P_2O_5 saxlayan turşu 14% ortofosfat turşusu, 38% pirofosfat, 23% tri-, 13% tetra-, 7% penta-, 2% hekşa-, 1% hepta-, və ortofosfat turşularının izləri olan qarışıqdan ibarətdir. Bu tərkibli turşu $61^\circ C$ -də əriyir və $427^\circ C$ -də isə qaynayır, P_2O_5 -in miqdarı artdıqca fosfat turşularının gücü artır. 72,4%-li P_2O_5 (100%-li H_3PO_4) üçün hammet turşu funksiyası – 4,44% və 80% P_2O_5 ($\approx 10\%$ H_3PO_4) üçün 5,72 təşkil edir. SiO_2 üzərində xemosorbsiya olunmuş H_3PO_4 üçün $H_0 = 5,6 \div 8,2$ olur. Fosfat turşusunun qatılığının artması ilə katalizator kimi aktivliyi də artır. Belə ki, H_3PO_4 -ün məhlulda miqdarının 100-dən 110%-ə qədər artması ilə turşuluq 10 və reaksiyanın sürət sabiti təxminən 3 dəfə artır. Turşunun qatılığının sonrakı artımı onun üzərində qatranvarı maddələrin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar aktivləşmə sürəti azalmağa başlayır. Proses üçün H_3PO_4 -ün optimal qatılığı 108-110%-dir. Reaksiya aparılan temperaturda katalizator üzərində doymuş su buxarının təzyiqi nə qədər yüksək olarsa turşunun qatılığı o qədər aşağı olar. Əgər xammal su buxarı saxlamırsa, onda turşu dehidratlaşır və onun qatılığı artır. Xammalda olan su buxarı çox yüksəkdirsə, onda turşunun qatılığı və aktivliyi azalır. Ona görə də turşunun qatılığını tələb olunan həddə saxlamaq üçün xammalın nəmliliyi dəqiq tənzim olunmalıdır.

Polimerləşmə katalizatoru kimi fosfat turşusunun iki modifikasiya olunmuş növündən istifadə olunur. Bərk fosfat turşusu – orto fosfat turşusu məhlulunun kizelqur tozunda (infuzor torpağı, amorf alüminium oksid) hopdurulması, həblər şəkilinə salınması və onların $300-400^\circ C$ temperaturda qurudulması ilə hazırlanır. Turşu kizelqur tozunu əlaqələndirir və alınmış həblər kifayət qədər davamlı olur, lakin nəmləşmə ilə turşunun özlülüyünün azalması hesabına onların mexaniki davamlığı kəskin azalır. Katalizatorun təxmini tərkibi $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ kimidir. Fosfat turşusunun bir hissəsi silisium oksidlə qismən kimyəvi əlaqəli, bir hissəsi isə fiziki adsorbsiya olunur. Kvars üzərində maye fosfat turşusu katalizatoru – turşuların kvars qumu üzərində yerləşmiş təbəqəsidir. Belə katali-

zatorlar təzə turşuların hopdurulması ilə asan bəpa olunur. Kvarsın xırdalanma dərəcəsi artdıqca onun xüsusi səthi də artır. Kvars hissəciklərinin ölçüləri adətən 0,7-0,9 mm olur. Kvarsın səthindən turşunun mexaniki daşınması bu katalizatorun çatışmayan ən başlıca cəhətlərindən biri hesab olunur. Hər bir növ katalizatorun xüsusi səthi – 2-4 m²/q olur.

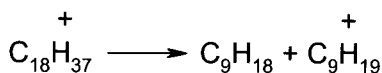
Temperatur. Sənayedə istifadə olunan temperatur həddində (175-245°C) reaksiyanın sürəti əsasən kütlə ötürülməsi ilə müəyyən olunur və zahiri aktivləşmə enerjisi 20-30 kC·mol⁻¹ təşkil edir, temperaturun 175°C-dən 245°C-ə qədər artması ilə reaksiyanın sürəti 3-5 dəfə artır. Sistemdə 130°C-dən aşağı temperaturlarda propenin polimerləşməsi getmir, fosfat turşusunun efiri əmələ gəlir. Temperaturun artması ilə polimerkarbkatyonun parçalanma ehtimalı artır, nəticədə yüksəkdə qaynayan polimerin çıxımı azalır. Temperaturun yüksəlməsilə həmçinin də hidrid-ionun ötürülməsi intensivləşir və bunun nəticəsi olaraq katalizatorun üzərini örtə bilən doymamış qətranvari məhsulların çıxımı da artır. Yüksək temperaturda alınan polimerizatın yüngül fraksiyası (təxminən 60°C-ə qədər qaynayan) olan 1% dienlər, eləcə də yüksəkdə qaynayan dienlər katalizatorun səthində qalır. Temperaturun yüksəldilməsi katalizatın fosforla çirklənməsinə səbəb olur.

Ona görə də prosesin 205-220°C temperaturdan yüksəkdə aparılması məqsədəuyğun hesab olunmur. Polimerləşmə prosesinin yüksək istiliyin ayrılması ilə getdiyini nəzərə alaraq sistemdə temperatur mövcud metodlarla tənzim edilməlidir.

Təzyiq. Propen və butenlər üçün prosesin temperaturu komponentlərin kritik temperaturlarından yüksək olduğundan onlar qaz fazasında olurlar. Dimer və oliqomerlər üçün isə bu temperatur kritik temperaturdan aşağı olur. Heksenlərin doymuş buxar təzyiqi 225°C temperaturda təqribən 2MPa olur. Əgər parsial təzyiq aşağı olarsa, bu halda onlar da qaz fazasında olur. Ancaq 4MPa-dan yüksək təzyiqdə heksenlər az miqdara maye fazada da ola bilər. Aşağı təzyiqlərdə katalizator üzərində maye faza olması ehtimalı azalır, bu halda qətranvarı məhsullar onun səthindən çətinliklə yuyulur və

katalizatoru nisbətən tez dezaktivləşdirir. Təzyiq təxminən 6 MPa-adək artırıldıqda polimerləşmə məhsullarının xeyli hissəsi maye fazada yerləşir və bu zaman katalizatorun səthindəki qatranvari məhsullar əmələ gələn katalizatda həll olur. Bu da əhəmiyyətli dərəcədə katalizatorun istismar müddətinin artmasına səbəb olur. Belə hallarda katalizat (2-3 dəfə) qatranvari və rəngli məhsullardan təmizlənməsi üçün yenidən distillə edilməlidir.

Təzyiqin yüksəlməsi polimerbenzinin ağırlaşmasına səbəb olur. Çünki bu proses aparılan temperaturlarda yüksək polimerkationlar sürətlə aşağıda göstərilən sxem üzrə parçalanma prosesinə məruz qalır:



Sənaye miqyasında polimerbenzinin alınması 190-230°C temperaturda 6 MPa təzyiqdə aparılır.

Polimerləşmə prosesi üçün xammal kimi propan-propilen, butan-butilen, 30-37% alkenlər saxlayan fraksiyalardan və ya yüksək qatılıqda alkenlər saxlayan piroliz qazlarından istifadə olunur.

Propan-propilen fraksiyasından alınan izoheksenlərin motor üsulu ilə oktan ədədi daha yüksək olur (motor üsulu ilə 85, 100 – tədqiqat üsulu ilə). Propan-propilen və butan-butilen fraksiyalarının birgə polimerləşməsindən alınan polimer benzinin oktan ədədi isə 90-130 (motor üsulu ilə) olur.

Dördüncü fəsil

NEFT MƏHSULLARININ EMALINDA HİDROKATALİTİK PROSESLƏR

Neft emalı və neft kimya sənayesində hidrogen mühitində katalizator iştirakı ilə aparılan hidrokatalitik proseslər xüsusi yer tutur.

Bu prosesləri bəzi əlamətlərinə görə üç qrupa bölmək olar:

I. Neft xammalını reformlaşdıran hidrokatalitik proseslər (riforminq);

II. Neft xammalının katalitik hidrogenləşdirici proseslərdə tərkibinin yaxşılaşdırılması (hidrotəmizləmə);

III. Neft xammalının destruktiv hidrogenləşdirici katalitik prosesləri (hidrokrekinq).

Bu fəsildə katalitik riforminq, sonrakı fəsillərdə isə hidrotəmizləmə və hidrokrekinq prosesləri haqqında ətraflı məlumat verilmişdir.

4.1. Katalitik riforminq

Prosesin məqsədi – benzinin detonasiya davamlığını artırmaq və aromatik karbohidrogenlər, ən başlıcası benzol, toluol və ksilolları almaqdır. Proses yüksək temperaturda (500°C ətrafında), hidrogen təzyiqi altında (1,5-4 MPa), turşu və hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici funksiyaları özündə birləşdirən bifunksional katalizatorlar üzərində aparılır. Turşu funksiyasını adətən alüminium-oksid, hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici funksiyasını isə VIII qrup metalları, xüsusən də platin yerinə yetirir.

Prosesin kimyəvi əsasını üç sinif reaksiya təşkil edir:

a) Aromatizləşmə – yəni ilkin xammalın tərkibində olan alkanların dehidrotsikilləşməsi, alkilsiklopentanların dehidroizomerləşməsi, tsikloheksanların dehidrogenləşməsi ilə aromatlərin alınması;

b) Karbohidrogenlərin izomerləşməsi;

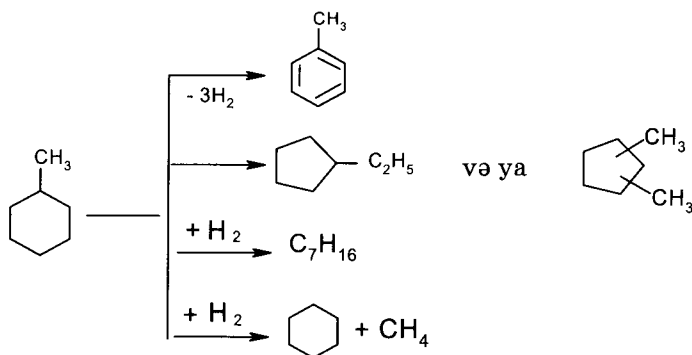
c) Hidrokrekinq.

Katalitik krekinqdə olduğu kimi, hidrokrekinq prosesində də göstərilən reaksiyalar nəticəsində alınan birləşmələrin oktan ədədi yüksək olur və detonasiyaya davamlı benzin alınır.

Katalitik riforminq prosesində karbkation katalitik krekinqlə müqayisədə xeyli asan alınır. Burada bifunksional katalizatorlardan istifadə olunduğuna görə reaksiyanın başlanması üçün vacib olan alkenlər alkan və tsikloalkanların platin üzərində qismən dehidrogenləşməsindən alınır. Sonra isə alınmış alkenlər turşu aktiv mərkəzləri hesabına protonlaşır və nəticədə alınmış karbkation onun üçün xarakterik olan mövcud reaksiyalara daxil olur. Ona görə də riforminq prosesində turşu-katalitik reaksiyaların sürəti katalitik krekinqlə müqayisədə yüksək olur.

Riforminq prosesində ilkin xammalın tərkibini təşkil edən hər üç sinif karbohidrogenlər yuxarıda göstərilən reaksiyalara məruz qalır.

4.1.1. Tsikloalkanların kimyəvi çevrilmələri. Riforminq şəraitində tsikloparafinlər uyğun arenlərə qədər dehidrogenləşmə, tsiklopentanlara izomerləşmə, hidrogenoliz və hidrokrekinq kimi reaksiyalara məruz qalır. Buna misal olaraq metiltsikloheksanların aşağıdakı sxem üzrə çevrilmə reaksiyalarını göstərmək olar:

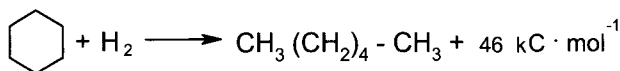
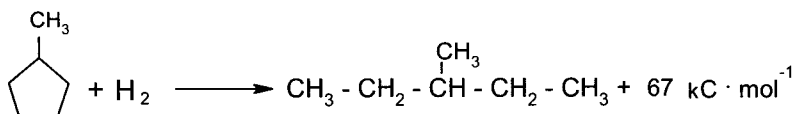


Tsikloalkanların uyğun arenlərə dehidrogenləşmə reaksiyası endotermikdir ($\sim 210 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ona görə də temperaturun

artması və təzyiğin azalması ilə arenlərin çıxımı artır.

Tsikloheksanların tsiklopentanlara izomerləşmə tarazlığı (təxminən $20 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$) endotermikdir. Temperaturun artması ilə tarazlıq tsiklopentanların alınması istiqamətinə yönəlir.

Tsikloalkanların uyğun alkanlara hidrogenolizi (hidrogenləşməsi) ekzotermikdir:

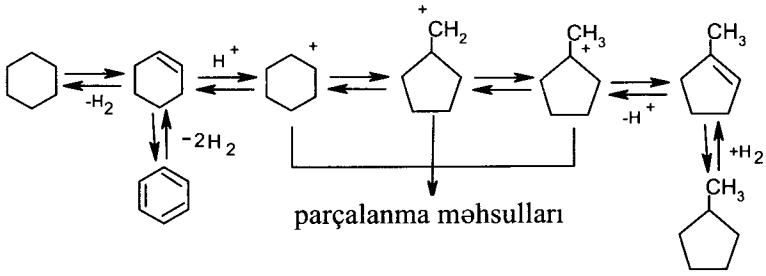


Temperaturun artması ilə tarazlıq tsikloalkanların əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlir. Təzyiğin yüksəlməsi və hidrogenin miqdarının artması hidrogenoliz dərəcəsinin termodinamik imkanını artırır.

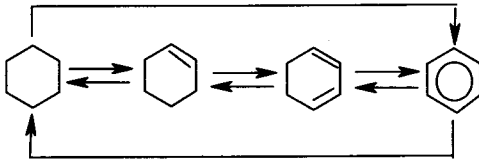
Riforminq prosesində alkilsikloheksanların hidrokrekinq reaksiyaları istiliyin ayrılması və standart Hibbs enerjisinin azalması ilə gedir. Bu verilmiş sxemlərdən aydın görünür (527°C).

	İstilik effekti $\text{kC} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔG $\text{kC} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{CH}_4$	+ 54	- 45
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_6$	+ 49	- 40
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_3\text{H}_8$	+ 47	- 39
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{izo-C}_4\text{H}_{10}$	+ 111	- 47

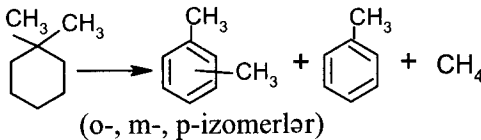
Katalitik riforminq prosesində tsikloheksanın reaksiyalarının mexanizmi təxminən aşağıdakı kimi təsəvvür edilir:



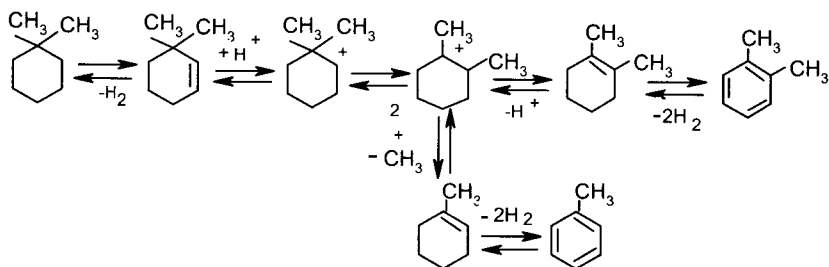
Paralel olaraq dehidrogenləşmə, izomerləşmə və kreking reaksiyaları da gedir və proses zamanı alınmış doymamış birləşmələr hidrogenləşir. Eyni zamanda müəyyən dərəcədə hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici aktiv mərkəzlər üzərində bütün istiqamətlərdə hidrogenoliz reaksiyaları gedir. Dehidrogenləşmə katalizatorun metallik komponenti üzərində gedir. Metalın aktivliyi artdıqca benzolün əmələgəlmə sürəti də artır. Altıüzvlü tsikloheksanın metal (platin) üzərində adsorbsiyası ilə ya eyni zamanda altı C-H əlaqəsi dissosiasiya edir, yaxud da ardıcıl olaraq hidrogen atomunun tezliklə qopması baş verir:



Tsikloheksanın homoloqlarının dehidrogenləşmə sürəti tsikloheksandan yüksəkdir. Heməvəzli (əkiz) tsikloheksanlar metil qrupunun qopması və ya onun miqrasiyası ilə aromatikləşir:



Reaksiyanın əsas aşağıdakı sxem üzrə getməsi qəbul olunur:

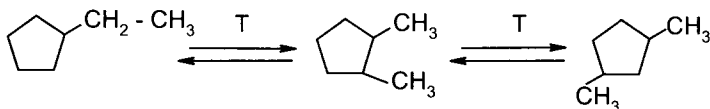


Heməvəzli tsikloheksanların aromatləşməsi uyğun alkil-tsikloheksanlarla müqayisədə çətin gedir.

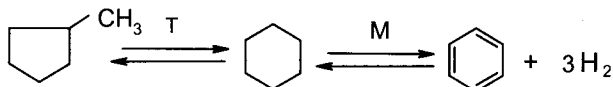
Riforminq şəraitində altıüzvlü tsikloalkanların aromatləşmə sürəti digər reaksiyalardan (beşüzvlülərə izomerləşmə, hidrogenoliz, hidrokrekinq) xeyli yüksək olur. Buna görə də tsikloalkanların aromatləşmə selektivliyi praktiki olaraq 100% təşkil edir:

Riforminq şəraitində 5-üzvlü tsikloalkanlar aşağıdakı reaksiyalara məruz qalır:

1. Əvəzədicinin vəziyyətinə görə (aralıq karbkation alınmaqla) izomerləşmə:



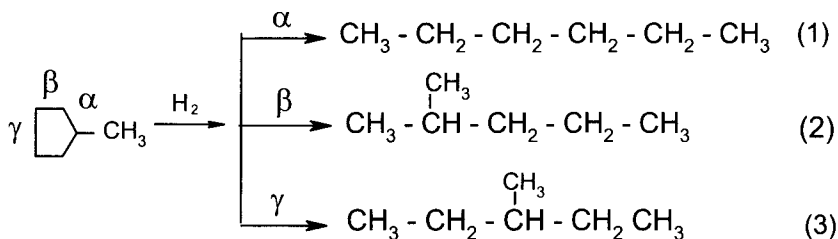
2. Dehidroizomerləşmə:



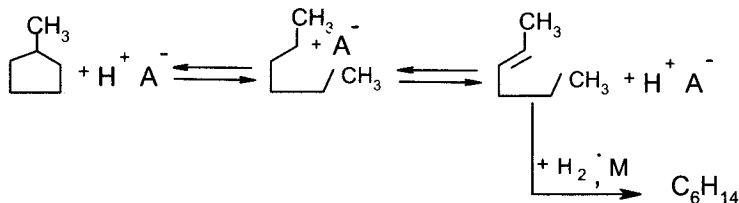
Reaksiyanın birinci mərhələsi katalizatorun – turş, ikinci isə metallik mərkəzləri üzərində gedir. Proses zamanı temperaturun artması və təzyiğin azalması ilə benzolun çıxımı artır. Belə ki, 500°C temperaturda təzyiğin 3,6-dan 1,5 MPa-a qədər

azaldılması benzolun çıxımının 45-dən 90%-ə (kütlə) qədər artmasına səbəb olur. Tsiklopentanın tsiklopenten və tsiklopentadienə dehidrogenləşməsi praktiki olaraq getmir. Belə ki, bu reaksiyanın sürəti dehidroizomerləşmə reaksiyasının sürətindən xeyli aşağıdır. Tsiklopentadien metal üzərində çox güclü adsorbsiya olunur və katalizatoru zəhərləyir.

3. Hidrokrekinq (halqanın açılması)



Müxtəlif C-C əlaqəsi üzrə hidrogenoliz ilkin karbohidrogenin quruluşundan, katalizatorun xassəsindən, reaksiya şəraitindən asılıdır. Riforminq şəraitində platin qismən aktivsizləşir (dezaktivləşmə) və sonra hidrogenoliz karbkation mexanizmi üzrə turş mərkəzlərdə gedir:



Reaksiyanın əsas məhsulu n-heksandan ibarət olur. Metiltsiklopentanın dehidroizomerləşmə reaksiyasının sürəti, izomerləşmə və hidrokrekinqdən yüksəkdir. Ona görə də metiltsiklopentanın riforminqi zamanı benzolun çıxımı 60-70%-ə çatır.

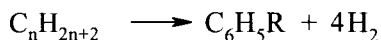
Riforminq şəraitində molekulunda 10-dan çox karbon atomu saxlayan tsikloalkanlar nəzərə çarpacaq dərəcədə nftalin və digər kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərə çev-

rilir.

4.1.2. Alkanların kimyəvi çevrilmələri. Riforminq prosesi zamanı alkanlar (parafinlər) izomerləşmə, dehidrotsikilləşmə (aromatikləşmə) və hidrokrekinq reaksiyalarına uğrayırlar. Alkanların aromatikləşməsi riforminqin ən vacib reaksiyalarından biri hesab olunur. Alkanların karbon zənciri böyüdükcə dehidrotsikilləşmə (aromatikləşmə) reaksiyasının tarazlıq sabiti də artır. Bu aşağıdakı nəticələrdən görünür.

	127°C	327°C	527°C
$C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_6 + 4H_2$	$3,82 \cdot 10^{-12}$	0,64	$3,68 \cdot 10^5$
$C_7H_{16} \longrightarrow C_7H_8 + 4H_2$	$6,54 \cdot 10^{-12}$	31,77	$9,03 \cdot 10^5$
$C_8H_{18} \longrightarrow C_6H_5C_2H_5 + 4H_2$	$7,18 \cdot 10^{-12}$	39,54	$1,17 \cdot 10^5$
$C_9H_{20} \longrightarrow C_6H_5C_3H_7 + 4H_2$	$1,42 \cdot 10^{-12}$	65,02	$1,81 \cdot 10^5$

Alkanların dehidrotsikilləşməsi tsikloalkanların aromatikləşməsi ilə müqayisədə xeyli çətin gedir. Dehidrotsikilləşmə reaksiyası



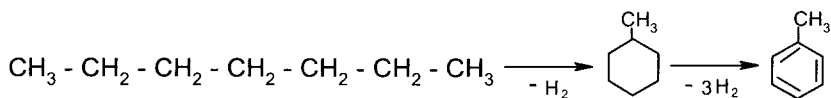
251 ± 7 kC·mol⁻¹ istiliyin udulması ilə gedir. Ona görə də temperaturun yüksəlməsi ilə reaksiyanın sürət sabiti artır. Təzyiqin artması ilə tarazlıq sola yönəlir, yəni arenlərin hidrogenləşməsi baş verir. Lakin təcrübədə katalizatorun üzərində koksun toplanmasını azaltmaq üçün proses yüksək hidrogen təzyiqində aparılır. Hidrogen (1,5-1,7 MPa) təzyiqində, 500°C temperaturda n-heptanın toluola konversiya dərəcəsi 95 % təşkil edir.

Riforminq şəraitində alkanların izomerləşmə reaksiyası karbkation mexanizm ilə termodinamiki cəhətdən daha stabil azsaxələnməmiş izomerlərin əmələ gəlməsilə gedir. Alkanın molekül çəkisi artdıqca izomerləşmə sürəti də artır.

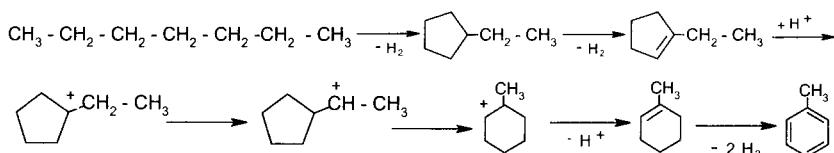
Alkanların aromatikləşmə mexanizmi tsiklanların aroma-

tikləşməsi ilə müqaisədə az aydındır. Aşağıda göstərilən aromatikləşmə yolları mümkündür:

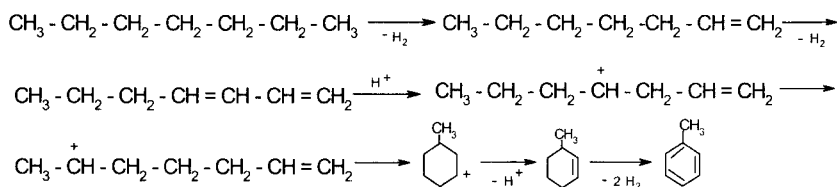
1. Parafinlərin aktiv mərkəzlər üzərində uyğun tsikloparafinlərə tsikilləşmə və sonra dehidrogenləşməsi:



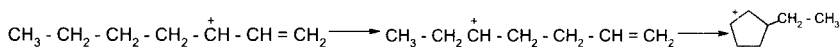
2. Aktiv metallik mərkəzlər üzərində uyğun tsiklopentana tsikilləşmə, sonra metallik və turş mərkəzlərdə alkil tsiklopentanın çevrilmələri ilə aromatikləşmə:



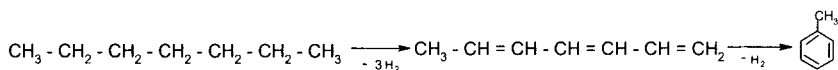
3. Dehidrogenləşmə, alkenil karbkatyonun əmələ gəlməsi, onun tsikilləşməsi, sonra isə tsikloalkenin dehidrogenləşməsi ilə aromatikləşmə:



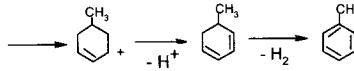
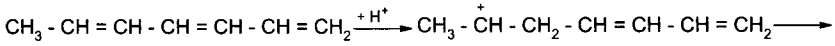
və ya



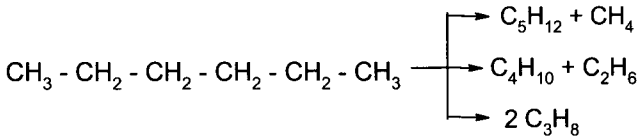
4. Trienə qədər dehidrogenləşmə, sonra metallik və ya turş aktiv mərkəzlərdə tsikilləşmə:



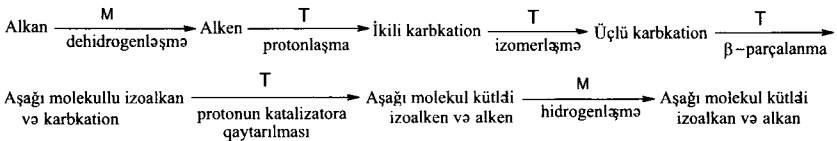
və ya



Təcrübi nəticələr göstərir ki, aromatikləşmə göstərilən bu reaksiyaların hər biri ilə gedir. Lakin turşu aktiv mərkəz saxlamayan katalizator üzərində aromatikləşmə aşağı sürətlə gedir. Karbkationun izomerləşmə və parçalanması izoalkanların alınmasına gətirib çıxarır. Metallik aktiv mərkəzlər üzərində hidrogenoliz nəticəsində aşağı molekullu alkanlar alınır:



Reaksiya göstərilən mərhələlər üzrə gedir:



Burada M – aktiv metallik mərkəz, T – turşu aktiv mərkəz.

Hidrokrekinq prosesinin rolu birmənalı hesab olunmur. Alkanların molekullu kütlələrinin azalması oktan ədədinin artmasına səbəb olur. Digər tərəfdən isə hidrokrekinq nəticəsində qaz məhsulların miqdarı xeyli artır ki, bu da benzinin çıxımının azalmasına səbəb olur. Ona görə də hidrokrekinqin rolunu azaltmaq üçün proses mümkün qədər aşağı təzyiqdə aparılmalıdır, bu da arenlərin tarazlıq çıxımının artmasına səbəb olur.

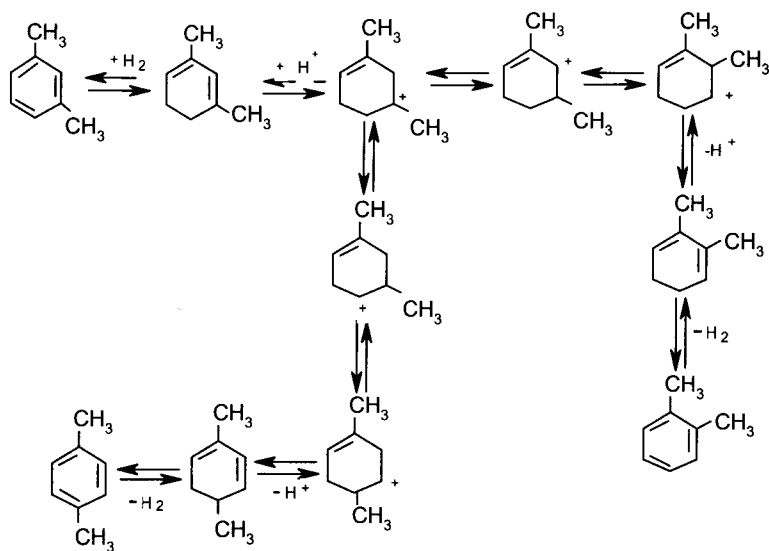
Alkanların riforminqindən alınan arenlərin çıxımı tsikloalkanların riforminqindən alınan arenlərin miqdarından az, hidrokrekinq məhsullarının çıxımı isə çox olur. Alkan zəncirinin uzunluğu (molekullu kütləsi) artdıqca çevrilmə və aromatik-

ləşmə sürəti artır. Riforminq zamanı alkan molekulunda karbon atomlarının sayı 10 dan çox olduqda naftalinin çıxımı nəzərə çarpacaq dərəcədə olur.

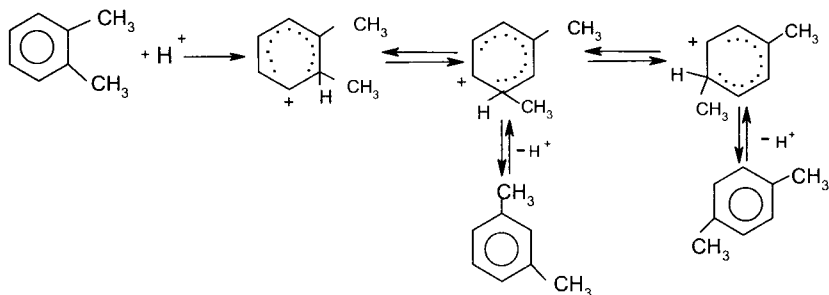
4.1.3. Arenlərin kimyəvi çevrilmələri. Əvəz olunmamış arenlər riforminq şəraitində davamlıdır. Arenlər katalitik riforminq şəraitində həm izomerləşmə həm də dealkilləşmə reaksiyalarına məruz qalır. Təzyiqin artması ilə hər iki reaksiyanın sürəti artır. Riforminq şəraitində (493°C, 4s⁻¹) meta-ksilolun çevrilməsinə təzyiqin təsiri ilə katalizatda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı (kütlə, %) aşağıda verilmişdir:

	0,7 MPa	3,5 MPa
m-Ksilol	91,0	59,9
o-Ksilol	1,5	11,2
p-Ksilol	3,0	11,8
Benzol	1,5	1,2
Toluol	3,0	17,7

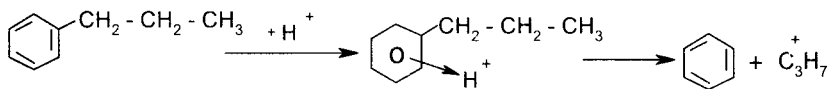
m-Ksilolun çevrilmə sxemi aşağıdakı kimi təsvir oluna bilər:



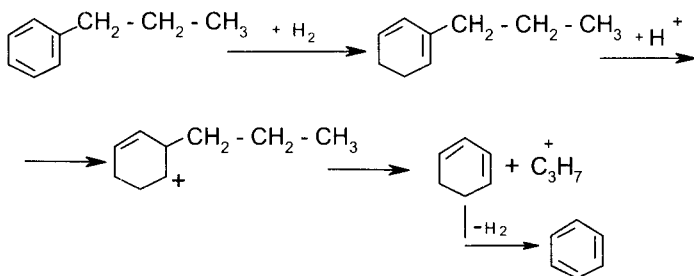
Müasir təsəvvürlərə görə ksilolların izomerləşməsi π -elektron buludunun deformasiyası və karbkatyonun əmələ gəlməsilə gedir:



Alkilarenlərdə yan zəncirdə karbon atomlarının sayı üç və daha çox olduqda dealkilləşmə turşu mərkəzlərdə katalitik krenkinqdə olduğu kimi gedir və ayrılmış alken alkana hidrogenləşir:



və ya



4.1.4. Riforinq katalizatorları. Riforinq prosesi hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici və turşu aktiv mərkəzlərinə malik bifunksional katalizatorlar üzərində gedir. Hidrogenləşmə-dehidrogenləşmə reaksiyaları platin və ya daşıyıcı üzə-

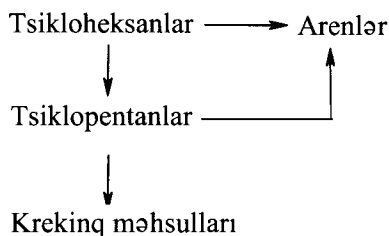
rində dispers renium, qalay, iridium, qallium, germanium və s. kimi əlavələrlə promotorlaşdırılmış platinin aktiv metallik mərkəzlərində gedir. Sənayedə istifadə olunan riforminq katalizatorlarında turşu funksiyasını daşıyıcı yerinə yetirir. Daşıyıcı kimi Al_2O_3 -dən istifadə edilir. Turşu xassəsini gücləndirmək üçün katalizator halogen (xlor, flüor) ilə emal olunur. Hazırda tərkibində yalnız 0,4-0,5-dən 2%-dək xlor saxlayan katalizatorlardan istifadə olunur.

Sənayedə ilk dəfə riforminq katalizatoru kimi alüminium-olibdendən (MoO_3/Al_2O_3) istifadə olunmuşdur. Bu katalizator müasir riforminq katalizatoru kimi aktiv olsa da, onun iştirakı ilə karbohidrogenlərin, xüsusilə parafinlərin aromatikləşmə reaksiyasının selektivliyi aşağı, koklaşma sürəti isə xeyli yüksək olur. Amma bu katalizatordan ikinci dünya müharibəsi zamanı sənayedə toluol və aviobenzinlərin alınmasında istifadə olunmuşdur.

Hazırda isə sənaye miqyasında halogenlə işlənmiş Pt/Al_2O_3 katalizatorundan geniş istifadə olunur. Riforminq katalizatorları üçün dehidrogenləşdirici və turşu aktivliyi arasındakı nisbət ən vacib şərtlərdən biridir. Katalizatorunda platinin miqdarının artması ilə dehidrogenləşdirici aktivlik müəyyən həddə qədər tez artır. Alüminium-oksüd üzərində platinin miqdarı 0,08% və katalizatorunda 0,775 flüor olduqda dehidrogenləşdirici aktivlik maksimum həddə çatır. Ancaq platin turşu mərkəzlər üzərində koklaşmanın qarşısını da alır. Deməli onun miqdarının azalması ilə turşu mərkəzlərin aktivliyi sıradan tez çıxır. Riforminq prosesində istifadə olunan platinin miqdarı çox olduqda katalizatorun maya dəyəri artır və onun xassəsi də o qədər yaxşılaşmır.

Geniş miqyasda istifadə olunan və halogenlə (xlor və ya flüor) işlənmiş alüminium-oksüd üzərinə hopdurulmuş platin katalizatorunun turşu aktivliyi halogenin miqdarı ilə müəyyən olunur. Katalizatorun turşu aktivliyi aşağı olduqda tsiklopentanların aromatikləşmə dərəcəsi aşağı və katalizatorunda olan normal alkanların miqdarı yüksək olur. Bununla da prosesdən alınan benzinin oktan ədədi aşağı olur. Katalizatorun turşu

aktivliyi yüksək olduqda, alkanların riforminq şəraitində prosesin ilk mərhələsində alkan \leftrightarrow izoalkan tarazlığı yaranır, və sonra isə intensiv hidrokrekinq gedir. Bundan başqa, turşu aktivliyinin yüksək olması ilə tsikloheksanların dehidrogenləşmə ilə müqayisədə onların tsiklopentanlara izomerləşməsi sürətlənir. Nəticədə aromatik karbohidrogenlərin çıxımı azalır, krekinq məhsullarının miqdarı isə artır. Göstərilən halda tsikloalkanların çevrilmələri sxematik olaraq belə göstərilir:



Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, alüminium oksiddə platinin miqdarı 0,3% olduqda və katalizatorunda flüorun miqdarını ~1%-ə qədər artırıldıqda metiltsiklopentanın benzola çevrilməsi artır. Halogenin sonrakı artımı krekinq sürətinin artmasına səbəb olur. Sənayedə işlədilən bu növ riforminq katalizatorları adətən 0,5-dən 1%-ə qədər flüor və ya xlor saxlayır.

Son zamanlar yüksək aktivliyə, stabilliyə və selektivliyə malik daha səmərəli bimetallik və eləcə də polimetallik katalizatorların işlənilib hazırlanması ilə katalitik riforminq prosesi xeyli təkmilləşdirildi. Katalizatorun promotorlaşdırılmasında istifadə olunan metalları şərti olaraq iki qrupa ayırmaq olar. Birinci qrupa renium və iridium metalları, ikinci qrupa isə riforminq prosesi zamanı gedən reaksiyalarda praktiki olaraq qeyri-aktiv olan germanium, qalay, qurğuşun, qallium, indium, nadir torpaq elementləri və kadmium daxildir. Bimetallik katalizatorlara tərkibində 0,3-0,5% platin və təxminən həmin miqdarda renium və iridium saxlayan platin-renium və platin-iridium aiddir. Göstərilən metallar platinlə bimetallik ərintilər,

daha dəqiq uzun istismar müddətində platin kristallarının iri-
ləşməsinin qarşısını alan Pt-Re-Re-Pt kimi klasterlərdir.

Bu katalizator az dərəcədə kokslaşır. Belə ehtimal olunur
ki, (Z.Ma qarilin fikrincə) katalizatorun səthində olan hidrog-
enləşdirici-dehidrogenləşdirici aktiv mərkəzlərin miqdarı çox
olur və buna görə də kokslaşma az gedir.

Bimetallik katalizatorlar yüksək termiki davamlığa malik
olmaqla yanaşı, digər mühüm göstəricilərə də o, cümlədən mo-
lekulyar hidrogenin dissosiasiyasına və hidrogen atomunun
miqrasiyasına qarşı yüksək aktivliyə malikdir. Ona görə də
koks katalizatorun aktiv metal mərkəzlərindən uzaqda toplar-
nır və katalizatorun yüksək kokslaşması (20% koks toplandı-
qda belə) zamanı onun aktivliyi dəyişmir. Bimetallik platin-
iridium bu növ katalizatorların daha effektivsi hesab olunur.
Yeni növ bifunksional katalizatorlardan istifadə etməklə ri-
forming prosesinin təzyiqini 3,3-dən 2-1,5 MPa-dək azaltmağa
və alınan benzinin (oktan ədədi 95-ə qədər olan) çıxımını 6%-
ədək artırmağa nail olunmuşdur.

Polimetallik katalizatorlar davamlılıqlarına görə bimetallik
katalizatorlarla eyni səviyyədə olsalar da, digər xassələrinə gə-
rə, o cümlədən, yüksək aktivlikləri, selektivliyi və uzun istis-
mar müddəti (6-7 il) ilə onlardan üstündür. Göstərilən mühüm
xassələr götürülən modifikatorla platin arasında kristallik qu-
ruluşlu dispers klasterlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. On-
ların səthində tsikloalkanların aromatikləşmə reaksiyaları
multiplet nəzəriyyəsi ilə izah edilir.

Katalitik riforminqin prosesdə katalizatorların aktivliyi
aşağıdakı səbəblərdən azala bilər. Dehidrogenləşdirici aktiv mə-
rkəzlərin xammalın tərkibində olan kükürlü birləşmələrlə zəhər-
lənməsi nəticəsində. Katalizatorun bu növ zəhərlənməsi dönən
prosesdir, yəni aktiv mərkəzlər bərpa oluna bilər. Katalizato-
run aktivliyi xammalın tərkibində olan kükürdün miqdarı ilə
müəyyən olunur. Xammalda kükürdün miqdarı 0,1% olduqda da
katalizator işləyə bilər. Lakin bu zaman arenlərin çıxımı yüksək
olmur. Xammalın tərkibində kükürdün minimum miqdarda ol-
ması məqsədə uyğundur. Müasir sənaye qurğularında onun mi-

qdarı adətən $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ % olur. Platinin stibium (sürmə) və qurğuşunla zəhərlənməsi dönməyən prosesdir. Hidrotəmizlənmə zamanı xammal stibiumdan tam təmizlənir. Qurğuşunun xammala daxil olma yolu isə etilləşmiş benzinlə ola bilər.

Riforminq şəraitində və xüsusilə katalizatorun oksidləşmə üsulu ilə regenerasiyası zamanı platin tədricən rekristallaşır və onun kristalları iriləşir və nəticədə platinin miqdarı dəyişməsə də hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici aktiv mərkəzlərin sayı azalır. Bu isə katalizatorun həm dehidrogenləşdirici, həm də turşu (koklaşma hesabına) aktiv mərkəzlərinin azalmasına səbəb olur. Platinin rekristallaşmasının qarşısını almaq üçün əvvəldə qeyd olunduğu kimi reniumdan (1:1 nisbətdə) istifadə olunur.

Halogenləşdirilmiş (xlor və ya flüor) alüminium-oksidi üzərində platin katalizatorunun aktivliyi proses zamanı tədricən aşağı düşür. Xammala daima və ya müəyyən vaxtdan bir flüor və ya xlorun üzvi birləşmələrini əlavə etməklə katalizatorun aktivliyi bərpa olunur. Katalizatorun dehalogenləşməsi xammalın tərkibində olan su ilə sürətlənir (alüminium xloridin hidrolizi nəticəsində). Ona görə də xammalın tərkibində suyun miqdarı $0,5 \cdot 10^{-1}$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$ %-dən çox olmamalıdır. Əsasi xassəli azotlu birləşmələr turş aktiv mərkəzləri ilə əlaqə yaradır və bununla da katalizatorun turşu aktivliyi azalır. Bu səbəbdən xammalın tərkibində azotun miqdarı $0,5 \cdot 10^{-4}$ %-dən çox olmamalıdır.

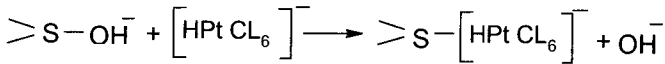
Yüksək temperaturun təsiri ilə alüminium-oksidi kiçik məsələlərinin tədricən sıradan çıxması hesabına onun xüsusi səthi 160 - 330 m²/q-dan (təzə katalizator üçün) 80 - 100 m²/q-dək azalır.

Riforminq katalizatorlarında közərdilmə temperaturundan asılı olaraq alüminium-oksiddə 5%-ə qədər su olur. Termiki emal prosesindən asılı olaraq su molekulları alüminium-oksidi tərkibində hidrosidlər və ya xemsorbsiya olunmuş şəkildə ola bilər. Alüminium oksidi səthi aproton (turş) mərkəzləri hesabına turşu xassə kəsb edir, onun brenstet turşuluğu isə zəif olur. Brenstet turşuluq xassəsini artırmaq məqsədilə

hidratlaşmış alüminium-oksüd səthinə xlorun daxil edilməsi zamanı o hidroksil qrupunun bir hissəsini əvəz edir və alüminium kationu iki müxtəlif anionla əlaqələnmiş olur.

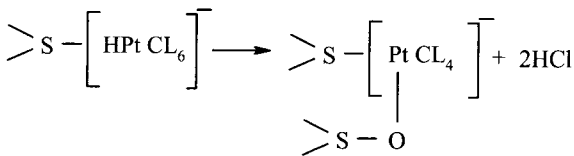
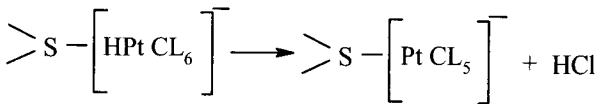
Elektron simmetriyasını qonşu xlor pozduğuna görə hidroksil qrupunun hidrogeni mütəhərrikləşir və nəticədə alüminium-oksüdün turşuluğu artır.

Alüminium-oksüdün səthinə platin, iridium, renium kimi aktiv komponentin daxil edilməsi üçün adətən müvafiq olaraq H_2PtCl_6 , H_2IrCl_6 , $HReO_4$ kimi turşulardan istifadə olunur. Metalın, məsələn platinin daşıyıcı üzərinə keçirilməsi ion mübadiləsi ilə baş verir:



Burada S – daşıyıcının səthidir.

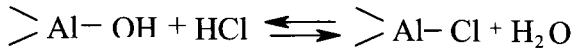
Alüminium-oksüdün $HReO_4$ və H_2IrCl_6 ilə qarşılıqlı təsiri zamanı da anoloji reaksiyalar gedir. Aktiv komponentlər daxil edildikdən sonra riforminq katalizatoru $\sim 150^\circ\text{C}$ temperaturda qurudulur və sonra temperaturun $500-520^\circ\text{C}$ -dək artırılması ilə hava axınında közərdilir. Bu zaman platin saxlayan kompleks ionlar parçalanır. Burada aşağıdakı reaksiyaların getməsi güman olunur:



Ayrılan HCl hidrosillərlə reaksiyaya daxil olub alümini-

um-oksiddə əlaqəyə girir. Platin xlorid isə havanın oksigeni və su buxarının təsirilə hidroksidə çevrilir.

Xlorun miqdarının tənzimlənməsi və onun katalizatorun dispers hissəciklərində bərabər paylanmasını təmin etmək üçün göstərilən sxem üzrə qaz fazada xlorlaşma aparılır:



4.1.5. Prosesin makrokinetikasi. Bütün riforminq modifikasiyaları üçün xarakterik xüsusiyyət ondan ibarətdir ki, onun əsas mərhələlərindən biri aromatikləşmə-endotermik, digəri isə hidrokrekinq – ekzotermikdir. Nəticə isə bu iki mərhələnin xüsusi intensivliyinin nisbətlərindən asılıdır. Temperaturun yüksəlməsi aromatikləşmə və hidrokrekinq reaksiyalarının sürətlənməsinə imkan yaradır. Bu zaman arenlərin çıxımının artması ilə oktan ədədi də artır. Bundan başqa hidrokrekinq reaksiyalarına hidrogenin sərfi artdığına görə dövr edən qazda onun miqdarı azalır. Bunun nəticəsi olaraq katalizatorun koklaşması sürətlənir. Göstərilənlər nəzərə alınaraq prosesin aparılması üçün optimal temperatur 480-530°C hesab olunur. Riforminqin sənaye qurğularının işləməsindən alınan nəticələrə görə aromatikləşmə reaksiyasının zahiri aktivləşmə enerjisi 92-158 kC·mol⁻¹ təşkil edir.

Həcmi sürətin artması ilə riforminq prosesində tez gedən tsikloalkanların dehidrogenləşməsi, ağır alkanların hidrokrekinqi və karbohidrogenlərin izomerləşmə reaksiyalarının getməsi üstünlük təşkil edir. Alkanların dehidrotsikilləşmə, arenlərin dealkilləşmə və yüngül alkan karbohidrogenlərinin hidrokrekinq reaksiyalarının rolu isə azalmağa başlayır. Müxtəlif reaksiyaların arasındakı nisbətlərin dəyişməsi nəticəsində benzinin çıxımı artır, ancaq oktan ədədi aşağı düşür.

Sənaye qurğularında xammalın tərkibindən və prosesin təyinatından asılı olaraq həcmi sürət 1-3 s⁻¹ tərtibində saxlanılır.

4.1.6. Sənayedə katalitik riforminq. Neft sənayesində ri-

forminqdən əvvəldə qeyd olunduğu kimi benzinin oktan ədədini yüksəltmək və neft-kimyəvi sintez üçün qiymətli xammal olan fərdi aromatik karbohidrogenlərin alınması üçün istifadə olunur. Proses hidrogen saxlayan qaz [70-90% (həcmə) H_2 , qalan hissə – aşağı karbohidrogenlər] mühitində, göstərilən şəraitdə aparılır: temperatur 520-540°C, təzyiq 1,5-4 MPa, xammalın verilmə həcmi sürəti 1-2 s⁻¹, dövr (sirkulyasiya) edən hidrogen saxlayan qazın xammala olan nisbəti 1000-1800 m³/m³.

Katalitik riforminq prosesi üçün xammal olaraq neftin ilkin distilləsindən alınan benzindən istifadə olunur. Eyni zamanda ola bilər ki, ikinci emal (termiki krekinq, koklaşma, katalitik və hidrokrekinq) benzinləri bu məqsəd üçün yararlı olsun. Şübhəsiz ki, istifadə olunan benzinin fraksiya tərkibi prosesin təyinatından asılıdır. Əgər prosesin məqsədi arenlərin (benzol, toluol, ksilollar) alınmasından ibarətdirsə, onda C₆ (62-85°C), C₇ (85-105°C) və C₈ (105-140°C) karbohidrogenlər saxlayan fraksiyalardan istifadə olunur. Məqsəd yüksək oktanlı benzin almaqdırsa, bu halda xammal kimi C₇-C₉ karbohidrogenlərə uyğun 85-180°C temperaturda qaynayan fraksiya götürülür.

Riforminq prosesinin əsas məhsulları hidrogensaxlayan qaz və maye fraksiya hesab olunur. Maye fraksiyaya riformat da deyilir. Hidrogen qismən dövr etdirilən hidrogen saxlayan qazın itkisinin tamamlanmasına, çox hissəsi isə hidrokrekinq və neft məhsullarının hidrotəmizləmə qurğularına nəql olunur. Hidrogen saxlayan qazdan (stabiləşmə prosesində) quru (C₁-C₂ və ya C₁-C₃) və sıxılmış qazlar (C₃-C₄) ayrılır.

Riformat avtomobil benzinlərinə yüksək oktanlı (motor metodu ilə oktan ədədi 85 və tədqiqatla 95) komponent kimi əlavə edilir və ya arenlərin öz tərkib hissələrinə ayrılması üçün lazımı yerə nəql olunur.

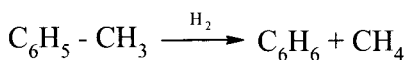
Katalitik riforminq benzininin tərkibi 50-70% arenlər, 30% ətrafında n- və izoalkanlar, 10-15% tsikloalkan və 2% doymamış birləşmələrdən ibarətdir. Katalitik riforminq benzininin tərkibində çoxlu miqdarda arenlər olduğundan ondan

yanacaq kimi istifadə etmək olmaz. Çünki onun yanması zamanı yüksək dərəcədə his əmələ gəlir. Bu səbəbdən onun kompaundlaşdırılması aparılır.

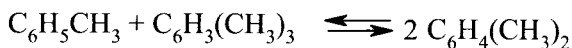
Katalitik riforminq benzinindən fərdi arenləri ayırmaq olar. Katalizatın-rafinatın dearomatikləşmiş hissəsi benzinin komponenti kimi və piroliz xammalı, həmçinin yüngül parafin həlledicisi almaq üçün işlədilir. Aromatiklərdən neft kimyəvi məhsullar kimi benzol, o- və p-ksilollar daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Arenlərin ayrılması, eləcə də riformatın daha qiymətli məhsullara çevrilməsi üçün riforminqin kompleks emal prosesi yaradılmışdır.

Bu kompleksdə əsas proses – katalitik riforminqdir. Proses sərt şəraitdə aparıldıqda tərkibində 70% arenlər saxlayan riformat alınır. Bunlardan benzol-3,0%, toluol-22,0%, ksilollar-35,0%, C₉-C₁₀ arenlər- 95% təşkil edir. Riformat iki – yüngül və ağır fraksiyalara ayrılır. Yüngülün tərkibinə C₅-C₈ alkanlar və arenlər (benzol və toluol), ağırlara isə başlıca olaraq C₈-C₉ arenlər daxildir.

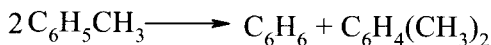
Yüngül fraksiya sulfolanla ekstraksiya olunur. Alınmış ekstrakt dealkilləşmə və transalkilləşmə məhsulları ilə birgə 170-180°də 0,7-1,0 MPa təzyiqdə, aktiv gil üzərində alkenlərdən təmizlənməyə uğradılır. Alkenlərdən təmizlənmiş məhsul rektifikasiya ilə əmtəə benzoluna, toluola, ksilollara ayrılır. Toluolun bir hissəsi termiki dealkilləşmə bölməsinə daxil olur. Burada 670-760°C temperaturda 3 MPa hidrogen təzyiqində benzol alınır:



C₇ və C₈ arenlərin benzola çevrilməsini təmin etmək məqsədilə kompleks sistemə transalkilləşmə bölməsi birləşdirilir. Burada reaksiya turşu katalizatoru üzərində 500°C-də 3 MPa təzyiqdə aparılır



Bu şəraitdə transalkilləşmə ilə yanaşı toluolun disproporsionlaşması da gedir:



Reaksiya məhsulları gil üzərində təmizləndikdən sonra rektifikasiyaya uğradılır.

Ağır riformat fraksiyası aktivləşmiş gil üzərində doymamış karbohidrogenlərdən təmizləndikdən sonra dəqiq rektifikasiyaya verilir. Buraya həmçinin transalkilləşmə məhsulları olan ksilol fraksiyası da daxil edilir. Dəqiq rektifikasiyadan əmtəə o-ksilolu ayrılır; C₉ arenlər transalkilləşməyə, C₈ arenlər (p- və m-ksilollar) qarışığı isə p-ksilolu ayırmaq üçün adsorbsiyaya verilir. Adsorbsiya seolitlər üzərində gedir (pareks prosesi). Yerdə qalan m-ksilol və etilbenzol qarışığı bifunksional katalizator üzərində 400-450°C-də 1,4-2,4 MPa təzyiqdə izomerləşdirilir. İzomerləşmə məhsulları rektifikasiyaya qaytarılır.

İstehsal gücü 890 min ton/il olan kompleks qurğuda 85-140°C temperaturda qaynayan fraksiyanın katalitik riforminqdən ildə 126 min ton/il benzol və 165 min t/il o- və p-ksilollar alınır.

4.2. Hidrokatalitik təmizlənmə

Fərdi üzvi birləşmələrin katalitik hidrogenləşmə proseslərindən əldə edilmiş nəticələrdən neft emalı sənayesində geniş istifadə olunmağa başlanmışdır. Hazırda demək olar ki, bütün neft məhsullarının keyfiyyətinin yaxşılaşdırılmasında və eləcə də fərdi birləşmələrin alınmasında hidrokatalitik proseslərdən geniş istifadə olunur. Son illərdə hidrogenləşmə proseslərinin sürətlə inkişafı əmtəə neft məhsullarının keyfiyyətinə qarşı qoyulan tələblərin artması hidrogenin istehsal qiymətinin xeyli azalması və yüksək səmərəli katalizatorların işlənilib hazırlanması ilə əlaqədardır.

Neft emalı sənayesində hidrogenləşmə proseslərindən, emaldan alınmış neft fraksiyalarının karbohidrogen və fraksiya tərkibinin təmizlənməsində, onlardan heteroatomlu birləşmələrin kənarlaşdırılmasında, yanacaq, yağ və neft kimyası üçün xammalın istismar keyfiyyətinin yaxşılaşdırılmasında istifadə olunur.

Mövcud olan hidrokatalitik proseslərin əsas üç növü aşağıda göstərilmişdir:

a) neft xammalının keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması və ya neft fraksiyalarının sonrakı emala hazırlanması üçün kükürd-, azot- və oksigen saxlayan üzvi birləşmələrdən hidrokatalitik təmizlənməsi;

b) neft fraksiyalarında aromatik və doymamış karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi;

c) neft fraksiyalarının hidrokrekinq.

Göstərilən növ hidrogenləşmə prosesləri içərisində istifadə həcminə görə dünya miqyasında birinci yeri neft fraksiyalarının hidrokatalitik təmizlənməsi tutur.

Hidrotəmizləmə prosesi müxtəlif səbəblərə görə aparılır. Motor yanacaqları S-, N-, O-, As, halogen, metalüzvi birləşmələrdən təmizlənir, doymamış karbohidrogenlər hidrogenləşir və qismən politsiklik aromatik karbohidrogenlər də hidrogenləşir, bununla da onların istismar keyfiyyəti yaxşılaşır. Hidrotəmizlənmə xüsusilə yanacaqların korroziya aqressivliyini, onların çöküntü əmələgətirməyə meyliyini, eləcə də yanma nəticəsində əmələ gələn toksiki qazların miqdarını azaltmağa imkan yaradır. Benzin fraksiyalarının dərin hidrotəmizlənməsi riforminqin Pt katalizatorunun qeyri-karbohidrogen birləşmələri ilə zəhərlənməsinin qarşısının alınması məqsədilə aparılır. Katalitik krekinq xammalı olan vakuum qazoylunun hidrokükürdsüzləşməsi ilə krekinq məhsullarının çıxımı və keyfiyyət tərkibi yüksəlir və atmosferin kükürd oksidləri ilə zəhərlənməsi nisbətən azalır. Neft yağlarının yüngül hidrokükürdsüzləşməsi nəticəsində onların rəngi açılır, koksəmələgətirməsi durğunluğu və emulsiya yaratması azalır. Hidrotəmizlənmiş yağlar rənginə, stabilliyinə, qarışıqlarının miqdarına, eləcə də digər istismar və ekoloji göstə-

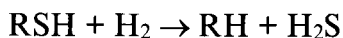
ricilərinə görə tələblərə cavab verir.

Hidrokatolitik təmizləmə kükürdə davamlı hidrogenləşdirici katalizatorlar üzərində, hidrogen mühitində, təzyiqlik altında aparılır.

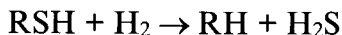
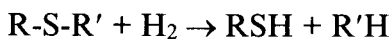
Heteroatomların ayrılması C-S, C-N və C-O əlaqələrinin qırılması (hidrogenoliz reaksiyası) nəticəsində alınan fraqmentlərin (qəlpələrin) hidrogenlə doyması ilə gedir. Bu zaman kükürd – H₂S, azot – NH₃, oksigen – H₂O şəklində ayrılır və karbohidrogen fraqmentləri isə uyğun doymuş karbohidrogenlərə çevrilir. Beləliklə, neft fraksiyalarının heteroatomlardan təmizlənməsi təmin olunur. Qeyd olunduğu kimi, politsiklik aromatik karbohidrogenlərin qismən hidrogenləşməsi və doymamış birləşmələrə ikiqat rabitə üzrə hidrogenin birləşmə prosesi də gedir.

4.2.1. Hidrotəmizləmə prosesində kükürdlü birləşmələrin hidrogenolizi. Neft məhsullarında olan kükürdlü birləşmələr hidrogenoliz prosesi nəticəsində aşağıda göstərilən reaksiyalara məruz qalır:

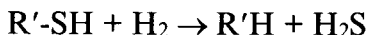
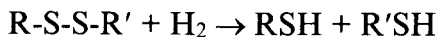
Merkaptanlar H₂S-ə və uyğun karbohidrogenlərə çevrilir:



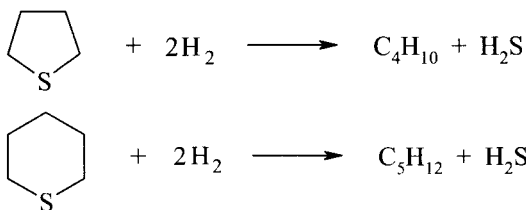
–Sulfidlər aralıq merkaptanlar əmələ gətirməklə uyğun karbohidrogenlərə və H₂S-ə çevrilir:



Disulfidlərdə analogi qayda üzrə hidrogenləşir:

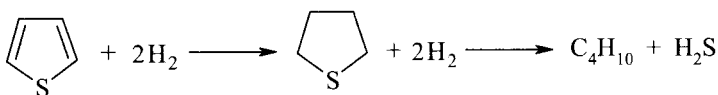


–Beş və altı üzvlü tsiklik sulfidlərdə göstərilən qaydada uyğun karbohidrogenlərə və H₂S-ə hidrogenləşir:

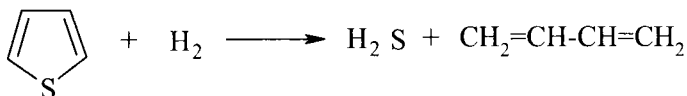


Tiofenlər hidrogenləşmə prosesi zamanı tetrahidrotiofenlərin əmələ gətirdiyi məhsullara çevrilir. Lakin burada reaksiyanın gedişi ilə əlaqədar müəyyən fikirlər də mövcuddur:

a) proses zamanı əvvəlcə tiofen tiofana hidrogenləşir, sonra isə sonuncu uyğun karbohidrogenlərə və H_2S -ə çevrilir:

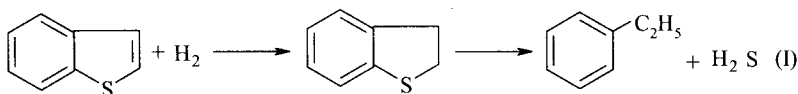


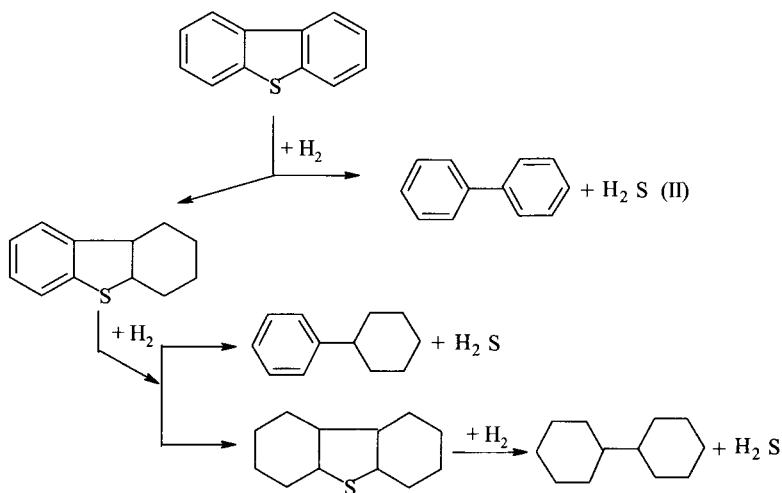
b) hidrotəmizləmə (hidrogenoliz) prosesi zamanı tiofen əvvəlcə H_2S və butadienə çevrilir, sonra sonuncu butana qədər hidrogenləşir:



Reaksiyanın göstərilən sxem üzrə getməsi C-S əlaqəsinin C-C-əlaqəsindən zəif olması ilə izah olunur.

–Müxtəlif quruluşlu benzotiofenlərin uyğun karbohidrogenlərə və hidrogen-sulfidə hidrogenləşməsi aşağıda göstərilən reaksiya sxemləri üzrə gedir. Benzotiofen birinci sxem (I) üzrə etilbenzol və hidrogen-sulfidin, dibenzotiofen isə ikinci sxem (II) üzrə difenil, tsikloheksil benzol və bitsikloheksanın alınması ilə nəticələnir:





Kükürdüzvi birləşmələrin karbohidrogenlərə və hidrogen-sulfidə hidrogenləşmə reaksiyasının sürət sabitinin qiyməti bir çox amillərdən, o cümlədən birləşmələrin təbiətindən, temperatur və təzyiqdən asılıdır. Kükürlü birləşmələrdən – merkaptanlar, sulfid və disulfidlərin temperaturun artması ($500^{\circ}C$ -ə qədər) ilə karbohidrogen və H_2S -ə çevrilmə reaksiyalarının sürət sabitlərinin qiymətləri artır, tetrahidrotiofen və tiofenlər isə əksinə, azalır. Ona görə də tiofen şəklində neft məhsullarında olan kükürdün dərin təmizlənməsi yalnız nisbətən aşağı temperatur ($\leq 425^{\circ}C$), və hidrogenin yüksək təzyiqində mümkündür. Hidrogenin aşağı parsial təzyiqində hidrogenolizlə yanaşı $2RSH \rightarrow H_2S + R-S-R$ növ reaksiyalar da gedə bilər; bu növ reaksiyaların qarşısı hidrogenin yüksək parsial təzyiqi ilə alınır.

Neft fraksiyalarının kükürdsüzləşmə reaksiyasının kinetik tənliyi

$$w = kP_S^{n_1} P_{H_2}^{n_2}$$

kimi olur. Burada, P_S və P_{H_2} uyğun olaraq kükürlü birləşmə-

lərin və hidrogenin parsial təzyiqidir. Fərdi üzvi birləşmələrin, eləcə də dar neft fraksiyalarının hidrokükürdsüzləşməsi kükürdə görə adətən $n_1=1$ olur. Geniş fraksiya tərkibli xammalın kinetik tərtibi isə 1-dən 2-dək və daha çox ola bilər. Hidrogenə görə tərtib isə (P_{H_2}) xammalın tərkibindən və prosesin şəraitindən asılı olaraq müxtəlif olur.

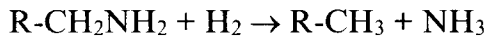
Kükürdlü birləşmələrin hidrogenləşmə reaksiyalarının kinetikasi onların quruluşundan kəskin sürətdə asılıdır. Müxtəlif sinif kükürdlü birləşmələrin hidrogenləşmə sürəti aşağıdakı sıra üzrə azalır:

*merkaptanlar = dibenzilsulfidlər > ikili alkilsulfidlər >
> birlialkilsulfidlər > tiofenlərin törəmələri və diarilsulfidlər*

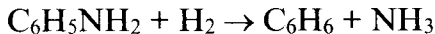
Kükürdüzvi birləşmələrin molekullarında aromatik və tsikloparafinlərin halqalarının sayı artdıqca nisbi hidrogenoliz davamlığı artır.

Bir sinif birləşmələr həddində molekul kütləsi artdıqca hidrogenləşmə sürəti azalır, başqa sözlə hidrotəmizləmə prosesində ağır neft fraksiyalarından kükürd yüngül fraksiyalara nisbətən çox çətin ayrılır.

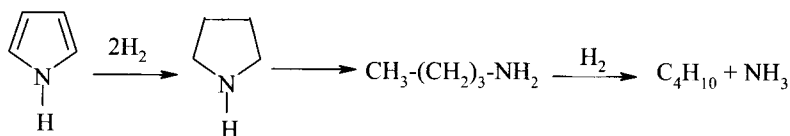
4.2.2. Hidrogenləşmə prosesində azot üzvi birləşmələrin hidrogenolizi. Azotüzvi birləşmələrin hidrogenolizinə aid məlumatlar çox məhduddur. Azot neft məhsullarında əsas heterotsiklik birləşmələr – piridin və pirrolun törəmələri şəklində olur. Neft məhsullarından azotun hidrotəmizlənməsi kükürdə nisbətən mürəkkəbdir. Çünki C-N əlaqəsi C-S əlaqəsinə nisbətən çətin hidrogenləşir. Azotlu birləşmələrdən aminlər asan hidrogenləşir:



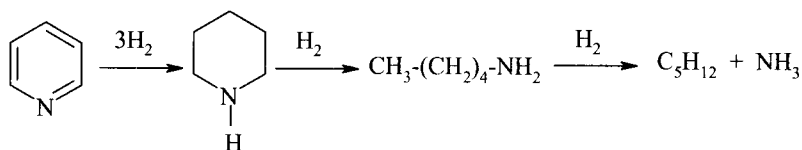
Aromatik halqa ilə bilavasitə əlaqəli amin qrupu saxlayan birləşmələr xeyli çətin hidrogenləşir:



Tsiklik quruluşda olan üzvi birləşmələrdən azot atomu çox çətin ayrılır. Bununla belə hidrogenləşmə prosesi zamanı pirrol butana və ammonyaka qədər hidrogenləşir:

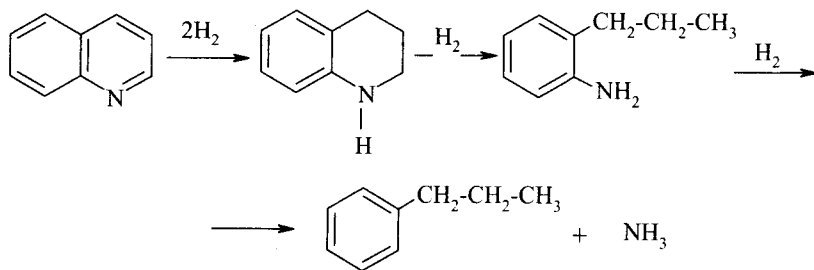


Piridin və onun törəmələri də analogi sxem üzrə aralıq birləşmələrin alınması ilə uyğun parafin karbohidrogenlərə və amonyaka hidrogenləşir:



Piridin molekulunda qoşulmuş elektron sistemi olduğundan onun davamlığı pirroldan xeyli yüksək olur. Yəni piridin və onun törəmələri pirrol və onun törəmələrindən çətin hidrogenləşir.

Bitsiklik və politsiklik aromatik birləşmələrdə hidrogenləşmə prosesi ilk növbədə heteroatom saxlayan halqada baş verir. Məsələn, benzopiridin molekulunda hidrogenləşmə əvvəl piridin fraqmentinin özündə gedir, sonra isə ammonyak ayrılır:

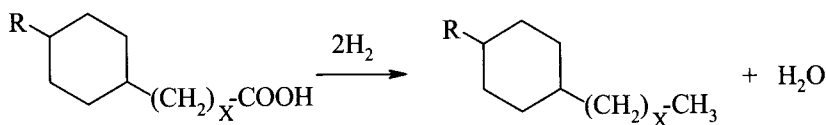


4.2.3. Hidrogenləşmə prosesində oksigenüzvi birləşmələrin hidrogenolizi. Neftin oksigenli birləşmələrinin hidrogenolizi də (hidrotəmizlənməsi) azotlu birləşmələr kimi az öyrənilmişdir. Neftin distilləsi zamanı müxtəlif sinif oksigenüzvi birləşmələr orta və yüksək temperaturda qaynayan fraksiyaların, eləcə də neft qalıqlarının tərkibinə daxil olur.

Oksigen orta distillat fraksiyalarının tərkibinə spirt, efir, fenol və naften turşuları şəklində daxil olur. Yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarda isə oksigen əsasən körpü əlaqəli və heterotsiklik birləşmələr şəklində olur.

Oksigensaxlayan birləşmələrin daha çox hissəsi qatran və asfaltenlərin (neft qalıqlarının) tərkibində cəmləşir.

Katalitik hidrotəmizlənmə prosesi zamanı neft fraksiyalarının tərkibində olan oksigenli birləşmələr uyğun karbohidrogenə və suya çevrilir:



Qatran və asfaltlı birləşmələr hidrotəmizləmə şəraitində kiçik molekullu birləşmələrə çevrilir.

Oksigenüzvi birləşmələr də kükürlü və azotlu birləşmələr kimi adi aktiv hidrogenləşdirici katalizatorlar iştirakında fraksiyanın tərkibində təcrübi olaraq tam uyğun birləşmələrə çevrilir.

Eyni quruluşlu heteroatomlu birləşmələrin davamlılığı aşağıdakı sıra üzrə artır:

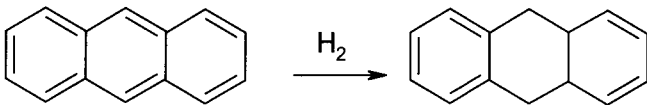
Kükürd üzvi birləşmələr < oksigen üzvi birləşmələr < azotüzvi birləşmələr

Neft fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi prosesi zamanı azot üzvi birləşmələr kükürd və oksigen üzvi birləşmələrə nisbətən daha çətin təmizlənir.

Hidrotəmizləmə prosesi şəraitində neft fraksiyalarında iştirak edən metalüzvi birləşmələrin parçalanmasından ayrılan sərbəst metallar katalizatorun səthində toplanır ki, bunlar da katalizator zəhərləri hesab olunurlar. Hidrotəmizləmə prosesi metalüzvi birləşmələrin 95%-ə qədərini parçalamağa imkan verir.

4.2.4. Karbohidrogenlərin parçalanması. Hidrotəmizləmə prosesi zamanı neft fraksiyalarının əsas hissəsini təşkil edən parafin və tsikloparafinlər hidrogenləşmə prosesinə məruz qalırlar. Bir, iki ikiqat rabitə saxlayan birləşmələr və politsiklik aromatiklər isə qismən hidrogenləşirlər. Hidrotəmizləmə prosesində iki ikiqat rabitəli birləşmələr 0,5-2 MPa hidrogen təzyiqində 300-350°C-də, alkenlər isə daha sərt şəraitdə, yəni 2-3 MPa təzyiqdə 350-400°C-də uyğun alkanlara hidrogenləşir.

Politsiklik aromatiklər də alkenlərin hidrogenləşdiyi temperaturda, lakin daha yüksək təzyiqdə, 3-7 MPa-da hidrogenləşir:



Katalitik hidrotəmizləmə şəraitində eyni quruluşlu birləşmələrdə əlaqələrin hidrotəmizləməyə nisbi davamlığı aşağıdakı sıra üzrə artır:



Hidrotəmizləmə prosesi zamanı heteroatomla karbon atomu arasındakı əlaqənin asan qırılması S, N və O-nin elektrodonorluğu hesabına onların katalizator üzərində daha güclü xemosorbsiya olunması ilə əlaqədardır.

4.2.5. Prosesdə istifadə olunan katalizatorlar. Hidrotəmizləməyə uğradılan xammalın tərkibində müxtəlif kontakt zəhərləri olduğundan, prosesdə istifadə olunan katalizatorlar zəhərlənməyə qarşı davamlı olmalıdır. Bu məqsədlə daha geniş yayılmış hidrotəmizləmə katalizatorları kimi γ -alüminium-oksidi üzərində 2-4% CoO və 9-15% MoO₃ saxlayan katalizatorlardan, yəni alüminokobaltmolibdendən istifadə edilir. Eləcə də, digər dəyişkən valentli metal oksidlərindən də istifadə olunur. Prosesin başlanğıcında hidrotəmizləmə üçün istifadə olunan katalizatorun H₂S və H₂ axınında sulfidləşdirilməsi (kükürləşməsi) aparılır. Bu zaman katalizatorun aktivliyi və eləcə də kontakt zəhərlərinə qarşı davamlığı artır.

Kükürləşmə prosesində hidrogen sulfiddən başqa, asanlıqla H₂S-ə və uyğun karbohidrogenə qədər hidrogenləşən kükürdsaxlayan birləşmələrdən də istifadə etmək olar. Sonuncunu xammal axınına daxil etməklə katalizatorla əlaqəli kükürdün miqdarı (4-6%) daima tənzim edilir.

Hidrotəmizləmə prosesində istifadə olunan katalizator koksun miqdarı 10-30%-ə çatana qədər koklaşır. Koksun əsas hissəsi katalizatorun üzərində birinci saatlarda ayrılır, sonra onun miqdarı təcrübə olaraq dəyişmir. Koklaşma zamanı katalizatorun xüsusi səthi 2-3 dəfə azalsa da onun aktivliyinin dəyişmədiyini təsəvvür olunur. Bu koksun hidrogenləşmə prosesində iştirak etməyən turş mərkəzlər üzərində ayrılması (toplanması) ilə izah olunur. Hidrogenin aşağı parsial təzyiqində hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici aktiv mərkəzlərində koklaşması baş verir ki, bu da katalizatorun aktivliyinin kəskin azalmasına gətirib çıxarır.

Sənaye katalizatorları yüksək aktivliyə malik olub istənilən neft fraksiyasının hidrotəmizlənməsi üçün yararlı hesab olunur. Alüminokobaltmolibden katalizatoru iştirakında yüksək sürətlə C-S əlaqəsinin qırılması reaksiyası gedir, bu katalizator alkenlərin doymuş karbohidrogenlərə qədər hidrogenləşməsində və eləcə də C-N və C-O əlaqələrinin qırılmasında da kifayət qədər aktiv olur. İşlədilər katalizatorun üstün cəhətlərindən biri də onun proses zamanı C-C əlaqəsini qırmama-

sıdır.

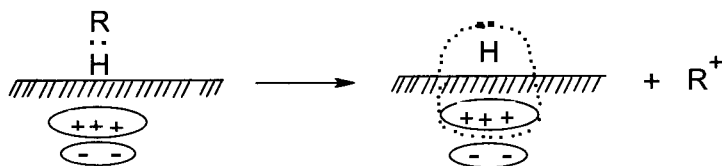
Katalizator üzərində kobaltın bir hissəsinin nikellə əvəz edildiyi halda azotüzvi birləşmələr daha yaxşı hidrogenləşir. Alümonikelkobaltmolibden katalizatoru 10-15% metal saxlayır. Kobalt : nikel : molibden metal atomlarının nisbəti 1:1:2-dən 1:2:6-ya qədər dəyişir. Həmçinin alümonikelmolibden katalizatorundan da istifadə olunur. Bu katalizator, tərkibində 3-6% nikel(II) oksid və 15-18% molibden(VI)oksid saxlayan alümokobaltmolibden, eləcə də alüminium oksid üzərində 5-8% Ni(II)oksid və 19-20% volfram oksid saxlayan nikelvolfram katalizatorlarından daha aktivdir. Göstərilən katalizatorlar politsiklik arenlərin və azotlu birləşmələrin hidrogenləşməsində daha aktivdir. Ona görə də ondan yüksək aromatikləşmiş katalitik krekinq xammalının hidrotəmizlənməsində istifadə edilməsi təklif olunur.

Hidrotəmizləmədə istifadə olunan katalizatorun aktivliyinin təbiəti haqqında tam əsaslandırılmış fikir yoxdur. Sulfidləşmə prosesindən sonra alümokobaltmolibden katalizatoru həm molibden oksidi, həm də onun sulfidini saxlayır. Stexiometrik cəm $\text{MoO}_2 + \text{MoS}_2$ -yə deyil, əmələ gəlmiş MoO_xS_y -ə ($x+y=3$) uyğun gəlir. Bundan başqa molibden daşıyıcı ilə davamlı əlaqədə olub müxtəlif valent vəziyyətlərdə (4^+ -dən 6^+ -ya qədər) iştirak edir.

Molibden və volfram oksidləri n-yarımkeçiricilər hesab olunurlar. Onların aktivliyi səthdə sərbəst elektronların olması ilə izah oluna bilər. Hansı ki, bu elektronlar səthdə adsorbsiya olunmuş üzvi molekulun homolitik parçalanmasına və hidrogenləşməsinə imkan yaradır. Alümokobaltmolibden oksid katalizatorlarında Co^{2+} ionlarının Al_2O_3 -ə daxil edilməsi və molibdenlə Al_2O_3 arasında qüvvətli elektron qarşılıqlı təsirin olması katalizatorlarda hidrogenləşmə-dehidrogenləşmə aktiv mərkəzlərinin sayının artmasına səbəb olur.

Sulfid katalizatorları dəşik keçiriciliyinə malik p-yarımkeçiricidirlər. Dəşik keçiriciliyi bu maddələrdə kükürd qarışığının olması ilə əlaqədardır. Ona görə də volfram sulfidin formulu WS_2 – kimi deyil $\text{WS}_{2,2}$ kimi göstərilir. Dəşiklərin təsi-

ri ilə katalizatorun səthində üzvi mühitdə heterolitik proseslərin getməsinə imkan yaranır. Bu prosesi aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



Kükürləşdirilmiş kontaktda (katalizator) kobalt Co-MoS₂ faza formasında müşahidə olunur.

Beləliklə, hidrotəmizləmə prosesində işlədilən katalizatorlar bifunksional xassəli olub, həm ion və həm də radikal proseslərini sürətləndirə bilərlər.

4.2.6. Prosesin idarə olunmasının əsasları. Neft fraksiyalarının hidrotəmizlənməsində baş verən reaksiyaların sürəti bir çox amillərdən, o cümlədən xammalın fiziki xassələri və kimyəvi təbiətindən, temperaturdan, prosesin ümumi və hidrogenin parsial təzyiqindən, katalizatorun növündən və s. asılıdır.

Temperaturun artması ilə hidrogenləşmə reaksiyasının sürəti də artır. Temperaturun sonrakı artımına qoyulan məhdudiyyət çox ehtimal ki, tiofenlərin, həmçinin də xinolin və benzoxinolinlərin hidrogenləşməsində yaranan xoşəgəlməyən termodinamiki tarazlıqla əlaqədardır. Bundan başqa temperaturun artması hidrokrekinq reaksiyalarının, politsiklik alkanların dehidrogenləşməsi və koksəmələgəlmə reaksiyalarının imkanlarını da artırır.

Hidrotəmizləmə prosesi ilkin xammalın keyfiyyətindən və eləcə də təmizlənmiş məhsula qarşı qoyulan tələbatdan asılı olaraq 250-420°C temperaturda aparılır. Hidrogenin parsial təzyiqinin artması ilə (2-3 MPa-a qədər) qaz fazasında yüngül neft fraksiyalarının hidrotəmizləmə reaksiyasının sürəti artır və sonra isə demək olar ki, dəyişmir. Hidrogenin təzyiqinin

yüksək həddə qədər artması ilə maye fazalı proseslərdə (yüksək temperaturda qaynayan fraksiyaların təmizlənməsi zamanı) reaksiyanın sürəti artır. Adətən təzyiğin artırılmasına qoyulan məhdudiyət (7-8 MPa təşkil edir) avadanlıqların qiymətinin baha başa gəlməsi ilə əlaqədardır.

Xammalın verilmə həcmi sürəti, ilkin məhsulda olan heteroatomlu birləşmələrin miqdarından, xammalın alınma (birinci, ikinci) texnologiyasından və tələb olunan təmizlənmə dərinliyindən asılıdır. Adətən həcmi sürət çox geniş intervalda (0,5-dən 10s^{-1} -ə qədər) dəyişir. Tiofenin miqdarı çox olan xammalın hidrotəmizlənməsi, tiofen və sulfidlər şəklində kükrüdlü maddələrə nisbətən kiçik həcmi sürətlərdə aparılır. Ağır xammalın emalı və ikinci məşəli xammalın (doymamışların miqdarının çox olmasına görə) hidrotəmizlənməsi üçün də aşağı həcmi sürət tələb olunur.

4.2.7. Sənayedə hidrotəmizləmə prosesləri. Neft fraksiyalarının sənayedə hidrotəmizləmə prosesləri $380\text{-}420^\circ\text{C}$ -də, 2,5-4 MPa təzyiqdə, alümonikobaltmolibden (və ya alümonikmolibden) katalizatoru iştirakilə aparılır. Hidrogen:xammal nisbəti (300-600) : 1 m^3 nisbətində götürülür. Göstərilən şəraitdə heteroatomlar, metallar tam ayrılır, alkenlər hidrogenləşir. Eləcə də, ağır fraksiyalarda olan politsiklik arenlər qismən hidrogenləşir. İstənilən neft fraksiyası, həmçinin neft qalıqları hidrotəmizləmə prosesinə uğrayır.

Benzin fraksiyasının hidrotəmizlənməsi. Benzin fraksiyasının hidrotəmizlənməsi əsasən onun riforminq prosesi üçün hazırlanması məqsədilə aparılır. Çünki riforminq katalizatoru heteroatom birləşmələri ilə zəhərlənir. Ona görə də riforminq üçün istifadə olunan fraksiya dərin hidrotəmizlənmə prosesinə uğradılmalıdır. Platin katalizatoru iştirakında istifadə olunan xammalda kükürdün miqdarı $4\text{-}5\text{ mln}^{-1}$ (mq/kq), bimetalik katalizatorlarda isə 1 mln^{-1} -dən (mq/kq) artıq olmamalıdır. Neftin düz distilləsindən alınan benzindən heteroatomlu və metalüzvi birləşmələrin təmizlənməsi adətən $320\text{-}360^\circ\text{C}$ -də, 3-5 MPa təzyiqdə, $200\text{-}500\text{ m}^3/\text{m}^3$ hidrogensaxlayan qazın dövr etdirilməsi və $5\text{-}10\text{ s}^{-1}$ həcmi sürət şəraitində aparılır. İkinci mən-

şəli benzinlərdən (katalitik krekinq, termiki proseslər) heteroatomların ayrılması ilə yanaşı, aromatiklər saxlanılmaqla alkenlərin selektiv təmizlənməsi məsələsi də qarşıya qoyulur. Bunun həyata keçirilməsi üçün proses aşağı həcmi sürətlə ($0,5-5 \text{ s}^{-1}$) və hidrogenin xammala olan nisbətini yüksək ($400-600 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3$ xammal) götürülməklə aparılır.

Kerosin fraksiyasının hidrotəmizlənməsi. Prosesin məqsədi az kükürlü reaktiv yanacaqları, işıqlandırıcı kerosin və ya həlledicilərin alınmasıdır. Proses praktiki olaraq benzinin hidrotəmizlənməsi şəraitində aparılır.

Əmtəə reaktiv yanacağının tərkibində kükürdün miqdarı $0,1\%$ -dən, işıqlandırıcı kerosinində isə $-0,05-0,1\%$ -dən artıq olmamalıdır. Reaktiv yanacaqları üçün ən vacib göstəricilərdən biri də onun tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı ilə bağlıdır. Məsələn, T-6 yanacağında aromatiklərin miqdarı $10-16\%$, T-1, T-2, T-8 və PT yanacağılarında isə $18-22\%$ -dən çox olmamalıdır. Düz distillə kerosinlərində arenlərin miqdarı $14-30\%$, yüngül katalitik qazoylda $60-70\%$ olur. Bi- və politsiklik arenlər qarışığının olması xoşagəlməz hal hesab olunmur.

Əgər arenlərin qatılığının azaldılması bir məqsəd kimi qarşıya qoyulursa, onda proses daha aktiv katalizator iştirakında daha yüksək təzyiqdə (7 MPa atmosfer təzyiqə qədər) aparılmalıdır.

Dizel yanacaqlarının hidrotəmizlənməsi. Son illərdə orta distillatların hidrotəmizlənməsinə olan marağın artması kükürlü və yüksək kükürlü neftlərin emal həcmının artması ilə əlaqədardır.

Düz distillə dizel fraksiyasının hidrotəmizlənməsi alüminokobaltmolibden katalizatoru iştirakı ilə, $350-400^\circ\text{C}$ -də $3-4 \text{ MPa}$ təzyiqdə, xammalın verilmə həcmi sürəti $2-5 \text{ s}^{-1}$ və dövr olunan hidrogensaxlayan qazın $300-600 \text{ m}^3/\text{m}^3$ xammal şəraitində aparılır. Hidrokükürdsüzləşmə dərəcəsi $85-95\%$ olur.

Dizel yanacaqlarına tələbatın artması ilə əlaqədar ikinci mənşəli distillatlardan (katalitik krekinq məhsulları, tədrici koklaşma, visbrekinq) alınan fraksiyalardan yüksək key-

fiyyətli dizel yanacaqlarının alınması çox aktual məsələlərdən biri hesab olunur. İkinci mənşəli xammal, yüksək kükürd, azot, qatran, alken və arenlər saxlayan düz distillə fraksiyalarından fərqlənir. Onun təmizlənmə prosesi daha kiçik həcmi sürətdə (1 s^{-1} ətrafında), hidrogenin daha yüksək təzyiqində (təxmini 5 MPa) aparılır. İkinci mənşəli dizel yanacaqlarının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çox olduğuna görə setan ədədi aşağı olur. Aromatiklərin çox hissəsini hidrogenləşdirməklə setan ədədini yüksəltmək məqsədilə proses daha aktiv katalizator iştirakilə 400°C temperatur ətrafında, 10 MPa hidrogen təzyiqində aparılır.

Vakuu distillatlarının hidrotəmizlənməsi. Vakuu distillatları (vakuu qazoylu) katalitik krekinq, hidrokrekinq, elektrod koksunun alınmasında xammal hesab olunur. Bu proseslərin məhsullarının çıxımını artırmaq, keyfiyyətini yüksəltmək və ətraf mühitin kükürd oksidləri ilə çirklənməsinin qarşısını almaq məqsədilə istehsal olunan vakuu qazoylu əsasən hidrokrekinqə uğradılır. Neftin distilləsindən alınan vakuu qazoylunun hidrotəmizlənməsi o qədərdə çətin hesab olunmur. Onun hidrotəmizlənməsi orta distillatların hidrotəmizlənmə şəraitində və qurğusunda analoji qaydada aparılır: temperatur $300\text{-}410^{\circ}\text{C}$, təzyiq 4-5 MPa, xammalın həcmi verilmə sürəti $1\text{-}1,5 \text{ s}^{-1}$. Bu zaman hidrokükürdsüzləmə dərəcəsi 90-94%-a çatır; azotun miqdarı 20-25%, metallar 75-85%, arenlər 10-12%; koklaşma 65-70% azalır. İkinci mənşəli ağır qazoyl (tədrici koklaşma, visbrekinq) yüksək kükürd, azot, alkenlər, arenlər, qatran saxlamaları ilə xarakterizə olunur. Bu növ qazoylların ilkin distillə məhsulları ilə qarşıq (30%-ə qədər miqdarda) şəklində emal olunması təklif olunmuşdur.

Yağ və parafinlərin hidrotəmizlənməsi. Yağ fraksiyalarının hidrotəmizlənməsində məqsəd politsiklik heteroatomluların və qatranlı maddələrin çıxarılması yolu ilə onun bəzi, o cümlədən stabilliyi, rəngi, koks əmələ gətirməsi kimi xassələrini yaxşılaşdırmaqdan ibarətdir. Proses texnoloji cəhətdən başqa metodlarla müqayisədə (sulfat turşusu və kontakla təmizləmə) daha əlverişli hesab olunur.

Yağ fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi 300-325°C temperaturda, 4 MPa təzyiqdə, alümokobaltmolibden (və ya alümonikelmolibden) katalizatoru iştirakı ilə aparılır.

Alümodəmirmolibden katalizatoru (promotorla) daha perspektivlidir. Belə ki, yağın hidrotəmizlənməsi 225-250°C-də 2,7-3,0 MPa təzyiqdə gedir.

Parafinlərin, serezinlərin və petrolatumun hidrotəmizlənməsi zamanı onlarda kükürdüzvi birləşmələrin, alkenlərin, qatranların miqdarı azalır, rəng və stabillik yaxşılaşır. Proses yağların hidrotəmizlənməsi şəraitinə yaxın şəraitdə aparılır. Alümokobaltmolibden və alümonikelmolibden katalizatorlarından başqa sulfidləşdirilmiş alümoxtrommolibden və nikelvolframdəmir katalizatorlarından da istifadə olunur.

Neft qalıqlarının hidrotəmizlənməsi. Neft qalıqlarının (mazut, qudron) neftə görə çıxımı 45-55%-a çatır. Neftin emalını dərinləşdirmə və açıq rəngli neft məhsullarının çıxımını artırma metodlarından biri də neft qalıqlarının katalitik emalıdır. Distillat xammalından fərqli olaraq neft qalıqlarının tərkibində olan kükürd, azot və metalüzvi birləşmələr, eləcə də qatran, asfaltenlər kül saxlaması ilə xarakterizə olunur.

Neft emalı zavodlarının müasir sxemlərində mazutun və qudronun daha çox bir başa hidrokükürdsüzlənməsi aparılır. Mazutun birbaşa hidrokükürdsüzlənməsi aşağıda göstərilən şəraitdə aparılır: temperatur 370-427°C, təzyiq 10-15 MPa, xammalın verilmə həcmi sürəti 0,5 s⁻¹. Katalizator kimi alümokobaltmolibdendən istifadə olunur. Kükürdün miqdarı 0,3%-a qədər olmaqla mazutun çıxımı 97-99% olur. Eyni zamanda kükürdsüzlənmə ilə yanaşı azot, qatran, asfaltenlər də sistemdən kənarlaşdırılır. Proses zamanı xammalın qismən destruksiyası da gedir.

Mazutun hidrotəmizlənməsi ilə müqayisədə qudronun hidrotəmizlənməsi daha mürəkkəbdir. Belə xammalın səmərəli emalına yalnız onun demetallaşmasını və ya deasfaltlaşmasını apardıqdan sonra nail olmaq olar.

4.3. Hidrokrekinq

Hidrokrekinq – müxtəlif neft distillatlarının (daha çox qalıqların) hidrogen təzyiği altında, mülayim temperaturda turşu və hidrogenləşdirici xassəli bifunksional katalizatorlar iştirakilə aparılan çevik emal prosesidir. Katalizatorun göstərilən ikinci xassəsinin təsirilə proses zamanı koks alınmır, emaldan alınan məhsul katalitik krekinq məhsuluna oxşar olur, lakin ondan heteroatomların təmizlənməsi, doymamış birləşmələr saxlamaması və az aromatləşməsi ilə fərqlənir. Prosesin çevikliyi (əlvərişli katalizator və texnoloji şərait seçməklə) praktiki olaraq istənilən neft xammalından yüksək keyfiyyətli, geniş çeşidli neft məhsullarını almağa imkan verir. Hidrokrekinq iqtisadi cəhətdən çox səmərəli, dərin neft emalı prosesi-dir.

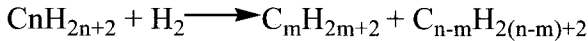
Hidrokrekinq əsasında müasir neftəməli sənayesində aşağıda göstərilən proseslər həyata keçirilir: azoktanlı benzin fraksiyasının hidrokrekinqi ilə avtobenzinlərə yüksəkoktanlı əlavələrin istehsalında qiymətli xammal hesab olunan izoparafin karbohidrogenlərinin alınması; aşağı donma temperaturlu reaktiv və dizel yanacaqlarının, eləcə də oktan ədədinin yüksəldilməsi məqsədilə benzinin selektiv hidrokrekinqi; tərkibində arenlərin miqdarının azaldılması məqsədilə düz distillə kerosinin və katalitik krekinq qazoylunun hidrodəaromatikləşdirilməsi, eləcə də dizel fraksiyasını almaq üçün vakuüm qazoylunun yüngül hidrokrekinqi; motor yağlarının, yüksək indeksli yağların əsasının alınması məqsədilə vakuüm distillatlarının hidrokrekinqi; motor, sürtgü yağlarının, az kükürlü qazan yanacaqlarının və katalitik krekinq xammalının alınması məqsədilə neft qalıqlarının hidrokrekinqi.

4.3.1. Prosesin kimyəvi əsasları. Hidrokrekinq məhsullarının xarakteristikaları (göstəriciləri), katalizatorun xassələri – onun hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici, turş aktiv mərkəzləri və onların nisbəti ilə müəyyən olunur. Hidrokrekinq katalizatorlarını iki qrupa bölmək olar: a) yüksək hidrogenləşdirici qabiliyyətinə və nisbətən aşağı turşu aktivliyinə malik; b) nis-

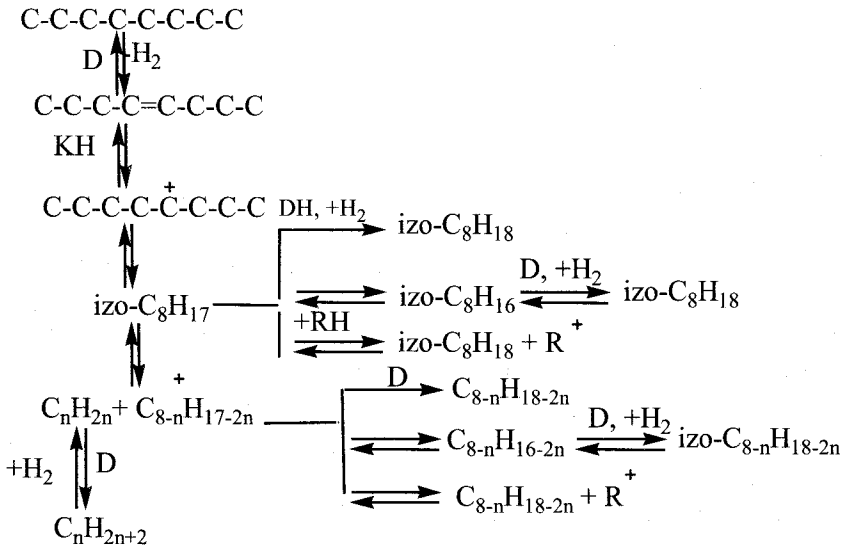
bədən aşağı hidrogenləşdirici qabiliyyətinə və yüksək turşu aktivliyinə malik.

Hidrokrekinq prosesi zamanı neft fraksiyalarının tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı sinif birləşmələr katalizatorun təbiətindən və qarşıya qoyulan məqsəddən asılı olaraq müxtəlif kimyəvi çevrilmələrə uğrayırlar.

Parafinlər. Parafinlər hidrokrekinq şəraitində aşağıdakı reaksiyalara məruz qalır:



Parafin sıra birləşmələrin yüksək turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində hidrokrekinqi karbonium-ion mexanizmi üzrə gedir. Bu mexanizmi aşağıda verilən reaksiya sxemi ilə göstərmək olar:



burada, D – hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici; KH – turşu aktiv mərkəzlərdir.

Alınan hidrokrekinq məhsullarının çıxımları nisbəti yaranan karbokationların izomerləşmə sürətləri nisbəti, onların par-

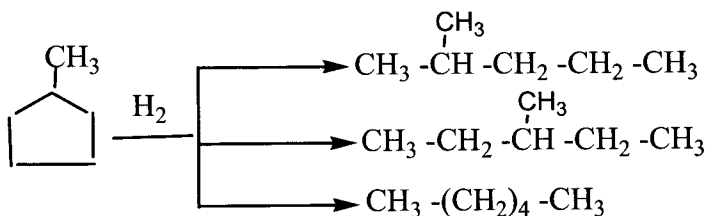
çalan və stabilləşməsi ilə müəyyən olunur. Şübhəsiz ki, məhsulun tərkibinə katalizatorun turşu və hidrogenləşdirici aktivlikləri nisbəti əsaslı təsir göstərir. Molekul çəkisi yüksək parafinlərin hidrokrekinqi, qırılma enerjisi aşağı olan C-C əlaqəsi üzrə gədir.

Verilmiş reaksiya sxemində olduğu kimi əvvəlcə parafinlərin metallik aktiv mərkəzlərdə dehidrogenləşməsilə alkenlər alınır. Sonra isə alınmış alkenlər aktiv turş mərkəzlərinin təsiri ilə karbkationlara çevrilir və nəticədə ion reaksiyaları fəallaşır. Alkanların molekul kütlələri artdıqca onların hidrokrekinq sürəti də artır. n-Alkanlarla müqayisədə üçlü karbon atomuna malik izoparafinlər yüksək sürətlə krekinqə uğrayır. Üçdən az sayda karbon atomu saxlayan karbonium ionunun ayrılması ilə parçalanma güclü endotermik olduğundan, hidrokrekinq prosesi zamanı metan və etan əmələ gəlmir, izobutan və izopentanın çıxımı isə yüksək olur. Yüksək hidrogenləşdirici və aşağı turşu aktivliyinə malik katalizator iştirakı ilə karbonium-ionun intensiv doyması baş verir, nəticədə karbon atomlarının sayı çox olan, lakin az izomerləşmiş parafinlər alınır. Hidrokrekinqin katalitik krekinqdən əsas fərqi ondan ibarətdir ki, birinci prosədə parafinlərin konversiyası daha yüksək olur. Bu hidrokrekinq zamanı hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici aktiv mərkəzlərdə alkenlərin asanlıqla əmələ gəlməsilə əlaqədardır.

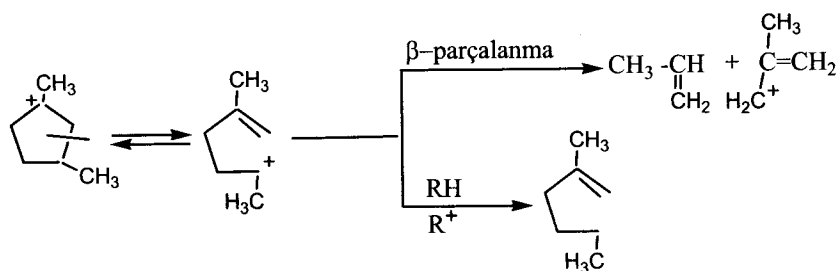
Yüksək turşu və aşağı hidrogenləşdirici aktivliyə malik katalizator iştirakında hidrokrekinq yüksək sürətlə gədir və özü də çoxlu miqdar aşağı molekullu izoalkanlar alınır. Bu karbkationun qüvvətli turş mərkəzlər üzərində izomerləşmə və parçalanma sürətinin yüksək olması ilə izah olunur.

Tsikloalkanlar. Hidrogenləşdirici katalizatorlar iştirakı ilə əvəz olunmamış və metiləvəzli monotsikloalkanlar əsasən halqanın C-C əlaqəsi üzrə hidrogenoliz reaksiyasına məruz qalır və əmələ gəlmiş qəlpələr hidrogenləşərək doymuş karbohidrogenə çevrilir. Nisbi aşağı turşu aktivliyinə malik bifunksional katalizatorlar üzərində C-C əlaqəsi əvəzediciyə nəzərən əsasən β -vəziyyətdən gədir, bu üçlü karbkationun əmələ gəlməsi və

onun β -əlaqəsi üzrə parçalanması ilə izah olunur. Məsələn, 250-270°C temperaturda, 2,1 MPa hidrogen təzyiqində, alü-moplatin katalizatoru üzərində metilsiklopentan aşağıdakı sxem üzrə 2-metilpentan, 3-metilpentan və n-heksana (7:2:1 nisbətlərində) çevrilir:



Yüksək turşu və aşağı hidrogenləşdirici aktivliyə malik katalizatorlar üzərində altıüzvü tsikloalkanlar əsasən beşüzvü tsikloalkanlara izomerləşir. Halqanın parçalanması aşağı dərəcədə gedir. Yüksək turşu aktivliyinə malik katalizator üzərində hidrokrekinq prosesi zamanı tsikloalkan halqasının yüksək davamlığa malik olması onunla izah olunur ki, tsiklik karbkationun parçalanması və bərpası dönmə reaksiya olub, əks istiqamətə daha tez gedir, nəinki sonra β -qaydası ilə parçalanma və ya ilkin molekuldan hidrid-ionu qopararaq stabil-ləşməsi:

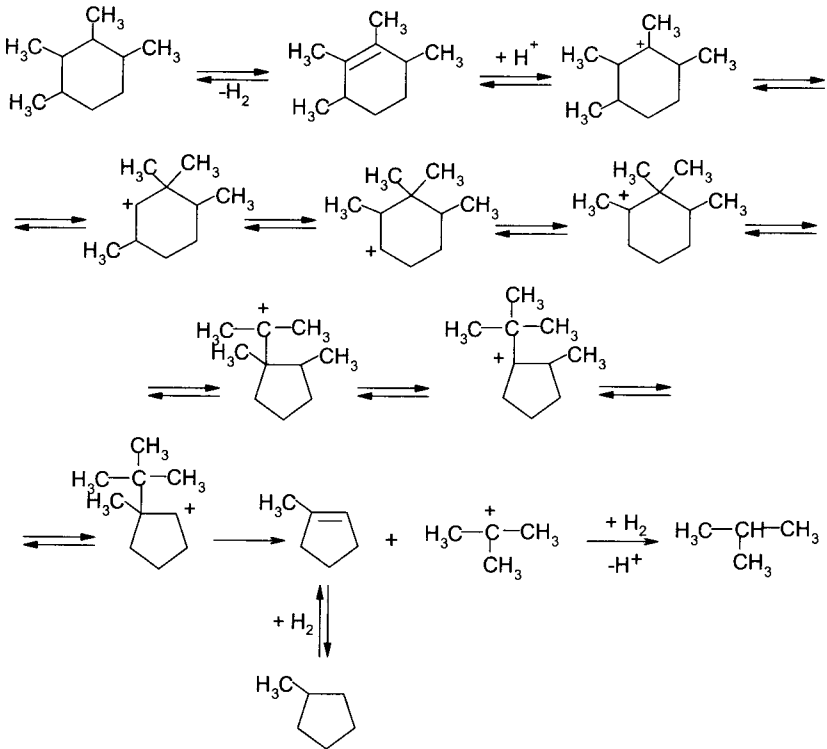


C₁₀ və daha yüksək alkan-tsikloalkanlar əsas izobutana və ilkin maddədən dörd karbon kiçik tsikloalkanlara parçalanır. Əmələ gəlmiş tsikloalkanlar əsas tsiklopentanlardan ibarət olur. Çox da yüksək olmayan temperaturlarda bu reaksiya

yüksək selektivliklə gedir.

Alkan-tsikloalkan molekulunda karbon atomlarının sayı 10-dan az olduqda reaksiyanın xarakteri kəskin dəyişir. 1,2,4-Trimetiltsikloheksanın hidrokrekinq sürəti tetrametiltsikloheksandan iki tərtib az olur. Bu zaman hidrokrekinq məhsullarında tsikloalkan halqalarının çıxımı kəskin azalır, krekinq məhsullarının əsasını C₄-C₅ alkanları təşkil edir.

Kiçik alkil radikalı C₁₀ və yüksək alkan-tsikloalkanların hidrokrekinqinin xüsusiyyətləri aşağıdakı reaksiya sxemi ilə izah olunur:



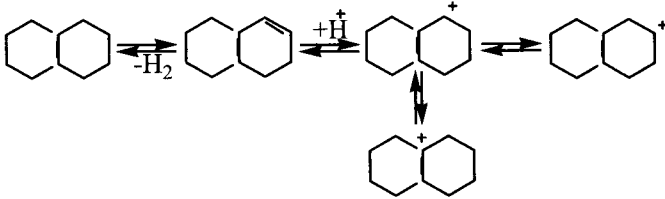
Bu növ reaksiyalar *qoşalaşmış reaksiya* adını almışdır.

Yüksək turşu aktivliyinə malik katalizator üzərində bitsiklik tsikloalkanlar ən başlıca monotsikliklərə çevrilir (tsiklopentanın törəmələri yüksək çıxımla alınır). Bitsiklik məhsullar

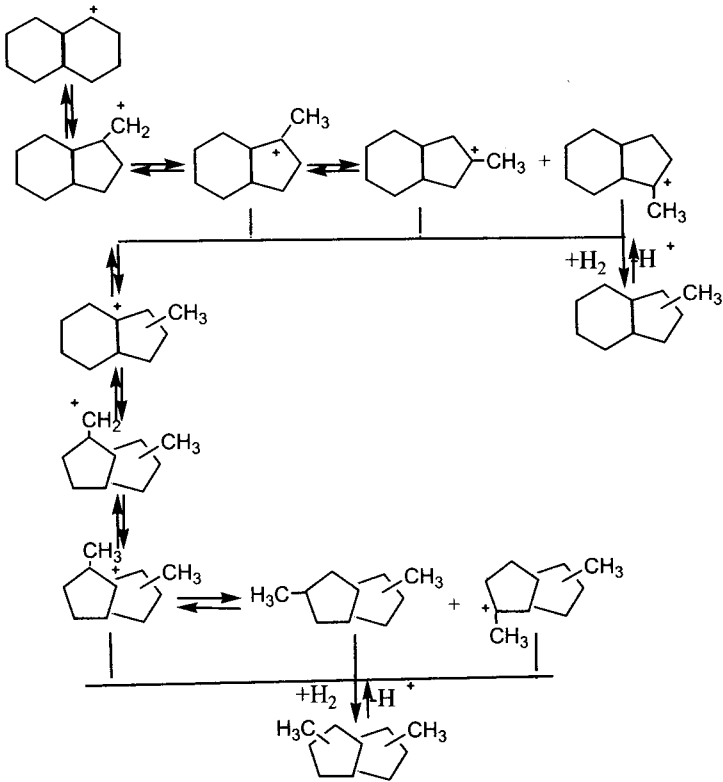
içerisində pentalan üstünlük təşkil edir.

Dekalin üçün çevrilmə reaksiyalarının sadə sxemini aşağıdakı kimi vermək olar:

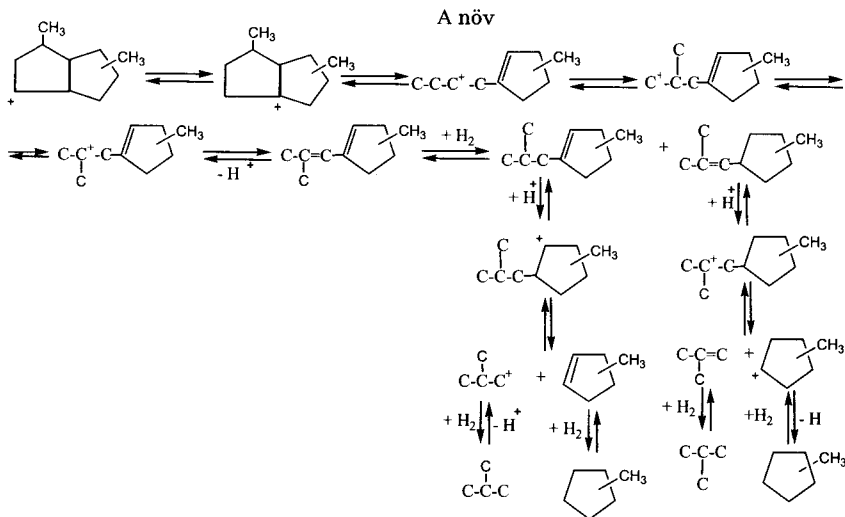
1) karbkationun əmələ gəlməsi



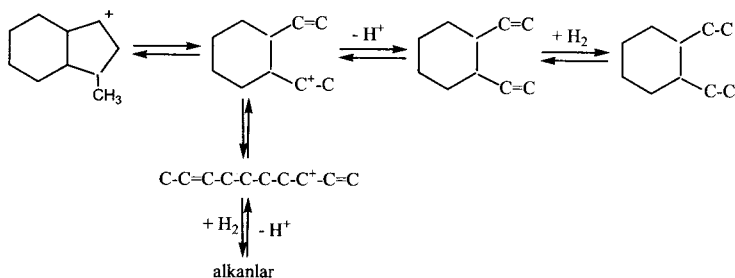
2) ionların izomerləşməsi sonradan stabilləşməsilə



3) ionların izomerləşməsilə sonradan parçalanması



B növ



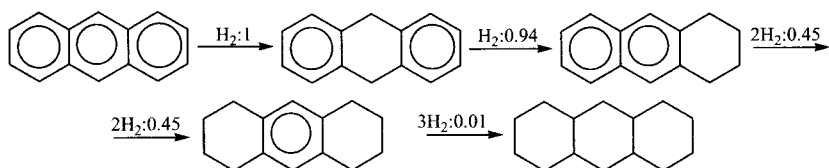
Yuxarıda qeyd olunduğu kimi turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində əsas hidrogenoliz gədir.

Aşağı turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində tsikloalkanların hidrokrekinçi yüksək çıxımla aşağı C₁-C₃ alkanların alınması ilə nəticələnir.

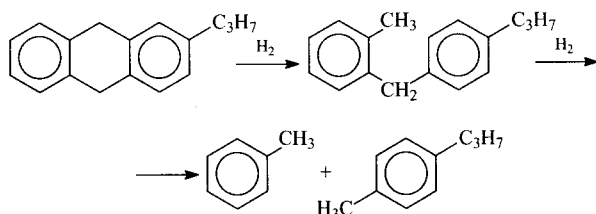
Arenlər. Yüksək hidrogenləşdirici və aşağı turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində arenlərin doyması yəni tam hidrogenləşməsi gədir. Aromatiklər alkenlərlə müqayisədə çətin hidrogenləşirlər. İstənilən ikiqat rabitəyə hidrogenin birləş-

məsi istiliyin ayrılması ilə gedir, lakin benzolun 1,2-dihidrobenzola hidrogenləşməsi isə endotermikdir. 1,2-Dihidrobenzolun sonrakı hidrogenləşməsi istiliyin ayrılması ilə asan gedir.

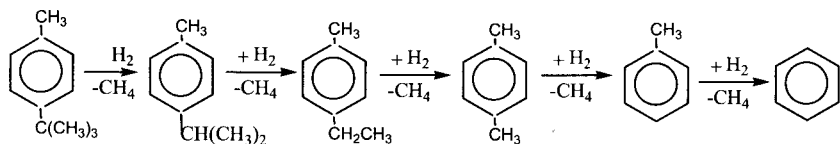
Benzolun homoloqlarının hidrogenləşməsi benzolla müqayisədə çətin gedir. Bu alkilbenzolun katalizator üzərində adsorbsiyası zamanı alkil qrupunun yaratdığı fəza çətinliyi ilə əlaqədardır. Əgər benzolun hidrogenləşmə sürətini vahid qəbul etsək onun homoloqları üçün sürət təxminən aşağıdakı kimi olacaqdır: toluol – 0,6; etilbenzol – 0,4; izopropilbenzol – 0,3; 1,3,5-trimetilbenzol – 0,2. Politsiklik arenlərdə birinci halqa benzolla nisbətən asan hidrogenləşir. Bu politsiklik birləşmələrdə π -elektron sıxlığının bərabər paylanmaması ilə əlaqədardır. Kondensləşmiş aromatik sistemlərin hidrogenləşməsi zamanı əsas prinsip ondan ibarətdir ki, benzol halqasının hidrogenlə doyması ardıcıl baş verir və doyma artdıqca reaksiya sürəti azalır:



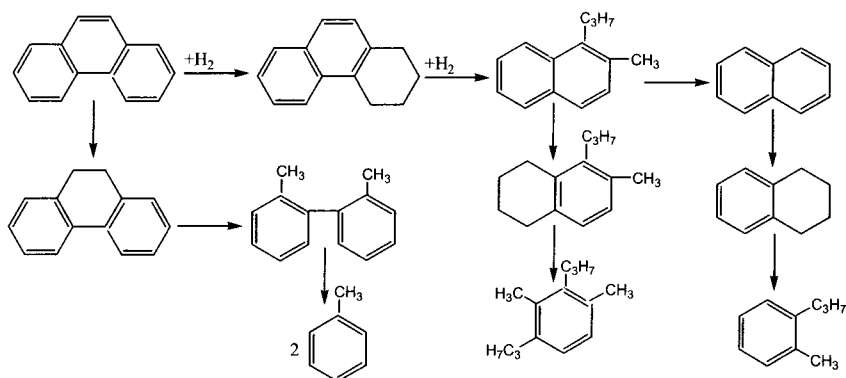
Proses zamanı ola bilsin ki, aromatik halqanın hidrogenləşməsi ilə yanaşı, doymuş halqanın parçalanması gedərək alkilvəzli aromatiklər əmələ gəlsin:



Alkilbenzollar yüksək dehidrogenləşdirici və aşağı turşu aktivliyə malik katalizator üzərində mərhələlərlə metanın ayrılması ilə hidrogenoliz prosesinə uğrayır:

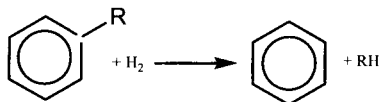


Kondensləşmiş arenlərin bu növ katalizatorlar üzərində hidrokrekinqi üstünlük təşkil etməklə aşağıdakı sxem üzrə gedir:



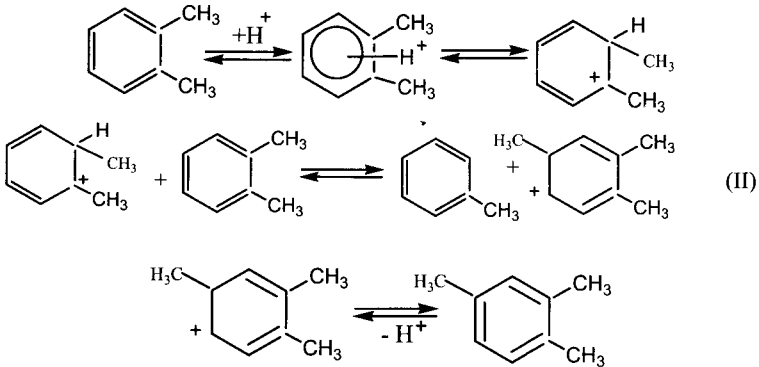
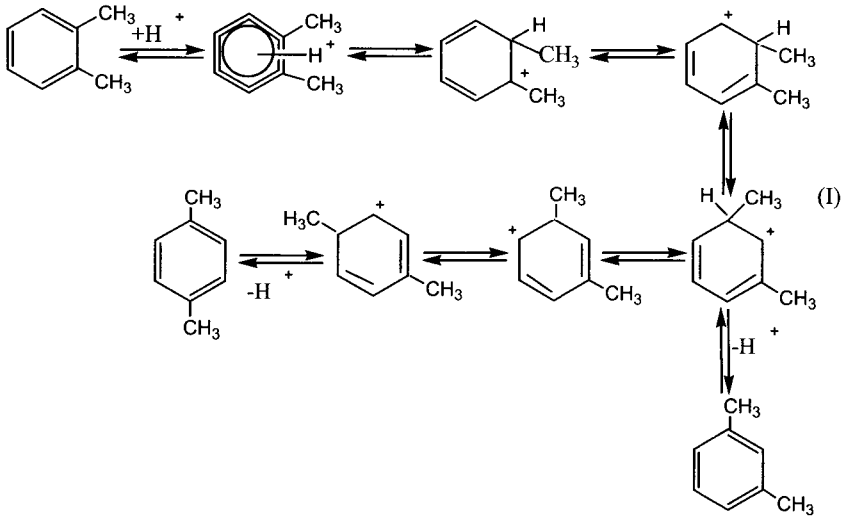
Hidrokrekinq məhsullarının tərkibi ardıcıl və paralel gədən reaksiyaların nisbəti ilə təyin olunur və bu nisbət katalizatorun xassəsindən və temperaturdan asılıdır.

Yüksək turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində arenlərin hidrokrekinqi çox müxtəlif və mürəkkəbdir. Alkil qrupunda üçdən beşə qədər karbon atomu saxlayan alkilbenzollar katalitik krekinqdə olduğu kimi dealkilləşmə reaksiyasına məruz qalır:



Dealkilləşmə reaksiyasının mexanizmi aşağıdakı kimi təsvir olunur:

aksiyaları (II) gedir:



4.3.2. Prosesin idarə olunmasının əsasları. *Katalizatorlar.*

Hidrokrekinq prosesinin məqsədi çox geniş olduğundan istifadə olunan katalizatorların da çeşidi çoxdur. Bununla yanaşı hidrokrekinqdə istifadə olunan katalizatorlar haqqında olan əsas məlumatlar patent xarakterlidir. Hidrokrekinqin kimyasından məlum olur ki, yüksək turşuluğa və nisbətən aşağı hidrogenləşdirmə aktivliyinə malik katalizatorlar daha yüksək nəticələr verir və bunların əsas üstünlükləri aşağıdakılardır: 1)

C₁-C₃ parafinlərin çıxımı az olur, xüsusilə metan və etanın; 2) butan fraksiyasının tərkibinin 60-80%-ni izo-butan təşkil edir; 3) pentan-heksan fraksiyasının 90-96%-i izopentandan və daha çox şaxələnmiş C₆-alkanlardan, eləcə də C₆-tsikloparafinlərin 90%-i metiltsiklopentandan ibarət olur. Nəticədə yüngül benzin (85°C-ə qədər) tərkibində 80-90% parafinlər, 5%-dək benzol və 10-20% naftenlər saxlayır (85°C-ə qədər) və kifayət qədər antidetonasiya xarakteristikasına malik olur. Etiləşməmiş benzinin tətqiqat metodu ilə oktan ədədi 85-88 və 0,8 ml/l TEQ əlavə etdikdə – 95-100 olur; 4) C₈ və daha yüksəkdə qaynayan və tərkibində 40-50% naftenlər, 0-20% aromatiklər saxlayan benzinlər riforminq üçün keyfiyyətli xammal hesab olunur; 5) tərkibində yüksək miqdarda izoparafinlər və az miqdarda bitsiklik aromatik karbohidrogenlər saxlayan kerosin fraksiyaları reaktiv mühərrikləri üçün yüksək keyfiyyətli yanacaqlardır, dizel fraksiyasının isə setan ədədi yüksək, donma temperaturu isə nisbətən aşağı olur; 6) hidrokrekinq prosesi məhsulu olan yağ fraksiyalarının tərkibində politsiklik arenlərin miqdarı az olduğundan onlar yüksək özlülük-temperatur xassələrinə malik olur.

Hidrokrekinq distillatlarının belə yüksək keyfiyyətləri nəzərə alınaraq prosesdə daha çox yüksək turşu aktivliyinə nisbətən aşağı hidrogenləşdirici aktivliyə malik katalizatorlardan istifadə olunur. Belə katalizatorlar azotlu birləşmələrlə çox tez zəhərlənir. Zəhərlənmə turşu aktiv mərkəzlərin örtülməsi hesabına baş verir. Ona görə də belə katalizatorlar az miqdar azot saxlayan distillatların emalında istifadə edilə bilər. Əgər istifadə olunan xammalın tərkibində azotsaxlayan birləşmələrin miqdarı çoxdursa, onda əvvəlcə onu azotdan təmizləmək və hidrokrekinqi iki mərhələdə aparmaq lazım gəlir. Birinci mərhələdə xammal əsas hidrotəmizləmə və yüngül hidrokrekinqə uğradılır. Bu zaman politsiklik aromatik karbohidrogenlər hidrogenləşir. Bunun üçün azot və kükürdə davamlı hidrotəmizləmə katalizatorlarından istifadə olunur. İkinci mərhələdə hidrotəmizlənmiş və qismən hidrokrekinq olunmuş xammal yüksək turşu aktivliyinə malik katalizatorla emal olu-

nur.

Hidrokrekinq katalizatorları adətən üç tərkib hissədən (komponentdən) ibarət olur: turşu, hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici və mexaniki möhkəmliyi, eləcə də məsaməliliyi təmin edən bərkidici komponentlər. Krekinq və izomerləşdirici funksiyanı yerinə yetirən turşu komponenti kimi, krekinq katalizatorlarının tərkibinə daxil olan bərk turşu xassəli komponentlərdən istifadə olunur (məsələn, seolitlər, alümosilikatlar və Al_2O_3). Göstərilən komponentlərin turşu xassəsi halogenləşdirilməklə gücləndirilir. Hidrogenləşdirici komponent kimi, əsasən hidrotəmizləmə katalizatorlarının tərkibinə daxil olan metallardan istifadə olunur: VIII qrup (Ni, Co, bəzi hallarda isə Pt və ya Pd), VI qrup (Mo və W) metalları. Seolit əsaslı katalizatorlar azot birləşmələrinin təsirinə qarşı davamlı olub çox perspektivlidir. Katalizatorun aktivliyini artırmaq üçün müxtəlif promotorlardan istifadə olunur. Məsələn, renium, rodium, iridium, nadir torpaq elementləri və s. Bərkidici komponent kimi əsasən Al_2O_3 , alümosilikatlar, eləcə də silisium, titan, sirkonium, manqan oksidləri və sirkonium silikatlardan istifadə olunur.

Volfram və molibdenin sulfidləri promotorlarla birgə bifunksional katalizatorlar hesab olunurlar. Onlar hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici (homolitik), eləcə də xammalın heteroatomlu birləşmələrinin (neftin) hidrogenoliz proseslərinin heterolitik reaksiyalarında aktiv olur. Lakin Mo və W-ın katalitik aktivliyi C-C rabitəsinin qırılması üçün kifayət etmir. Buna görə də karbohidrogenlərin krekinq reaksiyalarının həyata keçirilməsi üçün turşu komponentinin olması vacibdir. Deməli molekulyar ələk xassəsi də nəzərə alınmaqla hidrokrekinq proseslərinin katalizatorları minimum üç funksiyalı olmalıdır. Bundan əlavə hidrokrekinqin katalizatorlarında turşu komponenti seolitsaxlayan alümosilikatlar olduqda, onun xüsusi krekinqedici xassəsi də nəzərə alınmalıdır. Belə ki, iri məsaməli alümosilikat üzərində xammalın yüksək molekullu karbohidrogenlərinin dərin olmayan krekinqi getdiyi halda, seolitlər üzərində orta molekul kütləli karbohidrogenlərin

izomerləşməsi ilə yanaşı dərin krekinq reaksiyaları da baş verir. Bu səbəbdən hidrokrekinq katalizatorları polifunksional katalizatorlara aid edilir.

Hazırda seolit əsaslı katalizatorlara böyük əhəmiyyət verilir. Onlar yüksək hidrokrekinq aktivliyinə və seçiciliyə malik olur. Əlavə olaraq bu katalizatorlardan istifadə olunduqda prosesdə xammalın azotsaxlayan birləşmələrdən ilkin təmizlənməsinə ehtiyac olmur. Başqa sözlə azotun miqdarı 0,2%-dək olduqda katalizatorun aktivliyinə təsir etmir.

Hidrokrekinqin seolit tərkibli katalizatorlarının yüksək aktivliyi onun kristallik quruluşunda aktiv (Brensted) mərkəzlərinin sayının amorf alümosilikatlarla müqayisədə çox olmasıdır. Ağır xammal emal olunduqda katalizatorun dezaktivləşməsində azotsaxlayan birləşmələrdən əlavə, asfaltenlər və xüsusilə Ni, V metalları saxlayan asfaltenlər təhlükəli olur. Bu səbəbdən xeyli miqdarda hetero- və metalüzvi birləşmələr saxlayan xammalın hidrokrekinqi iki və daha artıq mərhələdə aparılır.

4.3.3. Hidrokrekinq prosesinin əsas parametrləri. Hidrokrekinq prosesləri üçün 360-440°C optimal temperatur intervalı hesab olunur. Katalizatorun aktivliyinin azalması ilə hidrokrekinq prosesinin temperaturu 360°C-dən 440°C-ə qədər artırılır. Aşağı temperaturlarda krekinq reaksiyaları aşağı sürətlə gedir və bu zaman alınan məhsulun tərkibi xoşa gələn olur. Çünki onun tərkibində naftenlərin miqdarı və izoparafin:parafin nisbəti yüksək olur. Temperaturun həddən çox yüksəldilməsilə qaz- və koksəmələgəlmə reaksiyaları sürətlənir.

Aparılan prosesin istilik effekti hidrogenləşmə və parçalanma reaksiyalarının nisbətilə müəyyən olunur. Adətən mənfi istilik effekti hidrogenləşmənin müsbət effektilə kompensasiya olunur. Şübhəsiz ki, hidrokrekinq dərinliyi artdıqca prosesin ümumi istilik effekti də artır.

Müəyyən edilmişdir ki, ümumi hidrokrekinq prosesinin son həddi doymamış birləşmələrin, xüsusən də politsiklik arenlərin hidrogenləşməsidir. Bununla əlaqədar olaraq dərin hidrokrekinqin katalizatorları turşu aktivliylə yanaşı, hidrogen-

ləşdirici aktivliyə də malik olmalıdır.

Hidrokrekinq prosesinin sənaye qurğularının əksəriyyəti 15-17 MPa təzyiq altında işləyir. Hətta qalıq məhsullarının hidrokrekinqi üçün 20 MPa təzyiqdən istifadə olunur. Tərki-bində az miqdarda azotsaxlayan düz distillə qazoylunun hidrokrekinqini nisbətən aşağı təzyiqdə (7 MPa) aparmaq olar. Xammalın həcmi verilmə sürəti adətən aşağı olur (0,2-0,5 saat⁻¹). Yüngül hidrokrekinq rejimində bu sürət 1 saat⁻¹-dək artırıla bilər. Hidrogen saxlayan qazın emal olunan xammala görə sirkulyasiya dövrlərinin sayı 800-2000 m³/m³ həddində dəyişdirilə bilər.

Sənaye hidrokrekinq prosesləri. Məqsədli təyinatına görə sənayedə istifadə olunan hidrokrekinq proseslərini 6 qrupa bölmək olar:

1) sıxılmış (maye) qazlar, neftkimya sintezi və yüngül avtomobil benzinləri üçün yüksəkoktanlı komponentləri almaq məqsədilə yüngül benzin fraksiyalarının hidrokrekinqi;

2) benzin və reaktiv yanacaqları almaq üçün qaynama temperaturu 200-350°C olan (düz distillə və ikinci mənşəli) orta distillatların hidrokrekinqi;

3) benzin, reaktiv və dizel yanacaqları almaq üçün atmosfer, vakuum, koklaşma və katalitik krekinq qazoyllarının hidrokrekinqi;

4) reaktiv və dizel yanacaqları, sürtgü yağları, az kükürlü qazan yanacaqları və katalitik krekinq üçün xammal almaq məqsədilə hidrokrekinq;

5) oktan ədədini artırmaq üçün benzinlərin, reaktiv və dizel yanacaqlarının donma temperaturunu aşağı salmaq; yağ fraksiyalarının rəngini, stabilliyini yaxşılaşdırmaq, donma temperaturunu aşağı salmaq məqsədilə hidrokrekinq;

6) hidrodəaromatikləşmə.

Benzin fraksiyasının hidrokrekinqi. Keçmiş SSRİ-də izoforminq adlanan – benzinin kombinə olunmuş katalitik riforminqi və hidrokrekinqi prosesi işlənmiş və sənayedə tətbiq olunmuşdur. Bu prosesdə – ağır benzin fraksiyası – riforminqdən əvvəl hidrokrekinq və hidrotəmizlənməyə (qarışıq) uğra-

dılır. Heteroüzvi birləşmələrdən təmizlənmiş, tərkibində 20%-a qədər aşağımolekullu alkanlar (izokomponentlər) saxlayan hidrokrekinq məhsulları rektifikasiya ilə ayrılır. Rektifikasiya zamanı alınan qalıq ilkin xammalla müqayisədə yüngül fraksiya tərkibinə malik olub, aren və tsikloalkanların miqdarının çox olması ilə xarakterizə olunur. Beləliklə, alınmış fraksiya katalitik riforminq prosesi üçün çox əlverişli xammal hesab olunur. Benzinin hidrokrekinqindən ən yüksək nəticələr nikelalümosilikat, nikel-seolit və nikel-molibdenseolit katalizatorları üzərində 2-9 MPa təzyiqdə, 300-350°C-də xammalın həcmi verilmə sürəti 1-2 saat⁻¹ və hidrogensaxlayan qazın tsirkulyasiyası 1000-1500 m³/m³ xammal götürüldükdə alınır.

İzokomponentlərin oktan ədədi 86 (tədqiqat metodu ilə) təşkil edir. İzokomponentlərin alınmış riformatla 3:7 nisbətə qarışığından Aİ-93 benzini alınır.

İzoforminqin çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, alınan qazın çıxımı çox olur. İzokomponent:qaz nisbəti 1:1 olur. Alınmış qazdan balonlarda sıxılmış qaz kimi mühərriklərdə və ya izobutan işlədilən proseslərlə birgə (izopren, metil-üçlübutil efiri, poliizobutilen istehsalında) istifadə etdikdə prosesin səmərəliliyi artır.

Benzinin emalının digər kombinə olunmuş variantı – riqiz adlanır. Bu zaman hidroizomerləşmə ilə birgə riforminq prosesindən də istifadə olunur.

Orta distillatların hidrokrekinqi. Benzin və reaktiv yanacaqlar almaq üçün 200-350°C temperaturda qaynayan orta distillatların hidrokrekinqi öyrənilmişdir. Lakin xammal ehtiyatı kifayət qədər olmadığından proses praktiki əhəmiyyət kəsb etmir.

Ağır qazoyl fraksiyalarının hidrokrekinqi. Benzin, reaktiv və dizel yanacaqları almaq, həmçinin sürtgü yağlarının, qazan yanacağıının xammalının keyfiyyətini yüksəltmək məqsədilə ağır qazoyl fraksiyasının hidrokrekinqi variantı sənayedə öz tətbiqini tapmışdır.

Az kükürlü vakuum distillatlarının benzinə hidrokrekinqi heteroatomlarla zəhərlənməyə qarşı davamlı katalizatorlar

(sulfidli katalizatorlar) iştirakı ilə bir mərhələdə, 340-450°C temperaturda, 10-20 MPa təzyiqdə həyata keçirilir. Adətən bu halda benzinin çıxımı 30-40% təşkil edir, ancaq çıxımı 80-90%-ə (həcmə) qədər də artırmaq olar. Xammalın tərkibində kükürdün miqdarı 1,5% və azot 500-2500 mlⁿ-1 olduqda proses iki mərhələdə aparılır. Birinci mərhələdə hidrotəmizləmə, ikinci mərhələdə isə VIII qrup metalları saxlayan katalizatorlar üzərində, 290-380°C-də, 7-10 MPa təzyiq altında hidrokrekinq aparılır. Benzinin çıxımı xammala görə həcmə 70-85% çatır. Alınmış yüngül benzin (q.s. 190°C) əmtəə benzini üçün komponent kimi işlədilir. Ağır benzin isə riforminq prosesinə göndərilir.

Ağır qazoyl fraksiyasının emalının reaktiv-yanacaq variantı, 41,5%-a qədər bütün tələblərə cavab verən 120-240°C-də qaynayan reaktiv yanacaq fraksiyası almağa imkan verir.

Hidrokrekinqin perspektiv istiqaməti ağır yağ fraksiyasının (vakuum distillatı və deasfaltizat) emalıdır. Yağın dərin hidrogenləşdirilməsi özlülük indeksinin 36-dan 85-110-a qədər artırılmasına, kükürdün miqdarını 2%-dan 0,04-0,1%-a qədər azaltmağa, koklaşmanı bir tərtib azaltmağa, donma temperaturunu aşağı salmağa imkan verir. Şəraitin seçilməsi ilə praktiki olaraq istənilən neftdən yüksək indeksə malik yağ almaq olar. Destruktiv proseslərin getməsinə məhdudlaşdırmaq və məqsədyönlü məhsulların çıxımını artırmaq üçün proses əsasən iki mərhələdə aparılır.

Kerosin-qazoyl fraksiyasının bifunksional alümosilikat katalizatoru və ya alüminium oksid üzərində nikel-, volfram sulfidləri iştirakında hidroizomerləşməsi aşağı temperaturda donan (-35°C qədər) dizel yanacaqlarının alınmasına imkan verir.

Selektiv hidrokrekinq. Selektiv hidrokrekinq prosesi motor yanacaqları və yağlarının istismar keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması üçün aparılır. Göstərilən məqsədə selektiv hidrogenləşdirici katalizatorlardan istifadə etməklə normal quruluşlu parafinlərin neft məhsullarının tərkibindən çıxarılması ilə nail olunur. Proses normal parafinlərin selektiv hidrokrekinqini təmin edən

molekulyar ələk xassəsinə malik yüksək silisiumlu modifikasiya olunmuş seolitlər əsasında alınmış xüsusi katalizatorlardan istifadə olunmaqla aparılır. Selektiv hidrokrekinq katalizatorları çıxış pəncərələrinin ölçüləri 0,5-0,55 nm olan, normal quruluşlu parafin molekullarının daxil olması və reaksiyaya girməsi üçün əlverişli borulu məsaməli quruluşa malik katalizatorlardır. Krekinq məhsullarının hidrogenləşməsi üçün seolitın tərkibinə adətən hidrogenləşdirici metallar (VIII və VI qrup) daxil edilir. Hidrodearomatikləşmə kimi adlandırılan selektiv hidrokrekinq əsasən hidrotəmizləmə qurğusunda aparılır. İlkin neft xammalı kimi kerosin və dizel fraksiyalarından (katalitik krekinqdən alınan qazoyl) istifadə olunur.

Parafin və kükürlü yanacaqların eyni zamanda hidrotəmizlənmə və hidroparafinsizləşməsini aparan bifunksional katalizatorlar da işlənilib hazırlanmışdır. Göstərilən növ katalizatorlar kükürdün miqdarı və donma temperaturuna görə müasir tələblərə cavab verən reaktiv və dizel yanacaqlarının bir mərhələdə alınmasına imkan verir. İşlənmiş bifunksional katalizatorlardan istifadə etməklə 74-85% çıxımla arktik və dizel yanacaqlarını almaq mümkündür.

Hidroparafinləşmə prosesindən istifadə etməklə aşağı donma temperaturuna malik yağları da almaq mümkündür. Proses 300-430°C temperaturda, 2-10 MPa təzyiqdə aparılır. Prosesdən alınan yağın çıxımı 87% təşkil edir. Bu yolla yağın donma temperaturunu 6°C-dən mənfə 40-50°C-dək azaltmaq mümkündür.

Selektiv hidrokrekinq və katalitik riforminq kimi iki prosesi özündə birləşdirən kombinə olunmuş selektiforminq prosesi işlənilib hazırlanmışdır. Proses zamanı riformat selektiv hidrokrekinq katalizatorları üzərində hidroparafinləşməyə uğrayır. Aparılan prosesin şəraiti: temperatur ~ 360°C, təzyiq – 3 MPa, xammalın verilmə həcmi sürəti – 1,0 saat⁻¹. n-Alkanların (C₇-C₉) hidrokrekinqi nəticəsində benzinin oktan ədədi 10-15 vahid artır.

Hidrodearomatikləşmə. Katalitik riforminqin əksi hidrodearomatikləşmə prosesi adlanır. Bu proseslə kerosin fraksiya-

sından tərkibində 10%-ə qədər aromatik karbohidrogenlər saxlayan yüksək keyfiyyətli reaktiv yanacaqları alınır. Düz distillədən alınan kerosin fraksiyasında arenlərin miqdarı neftin növündən asılı olaraq 13-35%, katalitik krekinqin yüngül qazoylunda isə 70%-a qədər olur. Götürülən xammalın hidrodearomatikləşdirilməsi aromatik karbohidrogenlərin uyğun naftenlərə çevrilməsilə müşayiət olunur. Bununla da reaktiv yanacaqlarının keyfiyyətini xarakterizə edən hissiz yanan alovun hündürlüyü – lüminometrik ədədi kimi göstərici normaya uyğun gəlir. Hidrogenləşmə üçün termodinamik cəhətdən yüksək təzyiq və aşağı temperatur daha əlverişlidir. Sənaye miqyasında reaktiv yanacaqlarının aromatikləşdirilməsi nisbətən yumşaq (mülayim) şəraitdə: götürülən xammalın tərkibində heteroqarışıqların və katalizatorun kontakt zəhərlərinin miqdarından asılı olaraq proses 200-350°C və 5-10 MPa təzyiqdə ya bir, ya da iki mərhələdə aparılır. Prosesin birinci mərhələsində hidrotəmizləmə katalizatorları üzərində xammalın kükürlü və azotlu birləşmələrinin dərin hidrogenolizi, ikinci mərhələdə isə aktiv hidrogenləşdirici katalizator üzərində arenlərin hidrogenləşməsi gedir. Proses üçün götürülən xammalın içərisində kükürdün miqdarı 0,2%-dən az və azotun miqdarı 0,001% olduqda ilkin hidrotəmizlənmə mərhələsi aparılmır.

Beşinci fəsil

YANACAQLAR

Məlumdur ki, neft məhsullarının əsas hissəsi xalq təsərrüfatında yanacaq və yağlayıcı vasitələr kimi işlədilir. Neftin nisbətən az hissəsi yol örtüklərində işlədilən bitum istehsalında, elektrod koksu, qurum (duda), bərk parafinlər və müxtəlif növ həlledicilərin alınmasında istifadə olunur. Daha az bir hissəsi isə ağır üzvi sintez sənayesində – plastik kütlələrin, sintetik liflərin və kauçukların, yuyucu maddələrin, gübrələrin, zülal-vitaminli konsentratların və s. alınmasında işlədilir.

Göstərilənlərə uyğun olaraq, neft məhsulları aşağıdakı qruplara bölünür: 1) yanacaqlar; 2) lampa kerosini; 3) həlledicilər və yüksək oktanlı komponentlər; 4) neft yağları; 5) parafin, serezin və vazelinlər; 6) neft bitumları; 7) başqa neft məhsulları.

Əvvəllər xam neftdən «fotogen» (ışığı yaradan) adlanan kerosin alınır. Neftin qalan hissəsi isə, xüsusilə benzin adlandırdığımız yüngül hissəsi tullantı kimi atılırdı. Lakin XIX əsrin axırlarında daxili yanma mühərriklərinin ixtirası ilə əlaqədar olaraq vaxtı ilə neft sənayesində tullantı hesab olunan benzin öz tətbiqini tapdı. Göründüyü kimi, motor yanacaqlarının istehsalının çox qısa bir tarixi vardır. Bundan sonrakı dövrlərdə bir tərəfdən avtomobil parklarının sayının artması və aviasiya sənayesinin inkişafı, digər tərəfdən isə kənd təsərrüfatının mexanikləşdirilməsi neft məhsullarına, xüsusilə benzin, liqroin, kerosin və başqa yanacaq növlərinə, eləcə də sürtgü yağlarına olan tələbatı daha da artırdı.

İşlənmə sahəsindən asılı olaraq yanacaqları 5 qrupa bölmək olar: 1) karbürator yanacaqları; 2) dizel yanacaqları; 3) reaktiv mühərrik yanacaqları; 4) qaz-turbin yanacaqları; 5) qazan yanacaqları.

Karbürator yanacaqları qılgıcılımla yanan mühərriklərdə işlədilir.

5.1. Karbürator yanacaqları

Karbürator yanacağı kimi, əsasən neftin aşağı və orta temperaturlarda qaynayan benzin, liqroin və həmçinin, neftin təkrar emalından alınan yüngül fraksiyalarından və sıxılmış karbohidrogen qazlarından istifadə olunur.

Karbürator yanacaqlarının özü də üç qrupa bölünür: avtomobil, təyyarə benzinləri, traktor yanacaqları.

XX əsrin əvvəllərində (təyyarənin icad olunduğu vaxtdan) avtomobil və təyyarə benzini arasında heç bir fərq olmamışdır. Lakin birinci dünya müharibəsində təyyarədən istifadə olunması onda işlədilən benzinə o vaxta qədər olan münasibəti dəyişdirdi.

İstər avtomobil və istərsə də təyyarə yanacaqlarının keyfiyyət göstəricilərini daha da yaxşı öyrənmək üçün əvvəlcə mühərrikin iş prinsipini öyrənmək daha faydalıdır.

Karbürator mühərriklərində iş prosesi. Karbüratorla işləyən avtomobil, təyyarə, traktor və başqa mühərrik növləri dörd taktı işləyir. Birinci taktı dirsəkli val saat əqrəbi istiqamətində fırlanaraq (buna dirsəkli valı akkumulyator və ya əl ilə fırlatmaqla nail olmaq olar) porşen yuxarı ölü nöqtədən aşağı ölü nöqtəsi istiqamətində hərəkət edir və nəticədə silindrin içərisində boşluq yaranır. Bu proses zamanı paylayıcı valın təsiri ilə sorucu klapan açılır, yaranmış boşluq hesabına işçi qarışıq (yanacaq ilə hava qarışığı) silindrə (yanma kamerasına) daxil olur. İşçi qarışığın sorulması porşen aşağı ölü nöqtəyə çatana qədər davam edir və bundan sonra sorucu klapan bağlanır. Beləliklə, dirsəkli valın öz bütöv dövrünün yarısını qət etməsi, sorulma adlanan birinci taktı təşkil edir. Birinci taktın sonunda işçi qarışıq 80-130°C temperatura qədər qızır. İkinci taktı porşenin aşağı ölü nöqtədən yuxarı ölü nöqtəyə tərəf hərəkəti başlayır ki, bu da silindrə sorulmuş qaz halında olan işçi qarışığının sıxılmasını təmin edir. Bu zaman porşen yuxarı ölü nöqtəyə çatdıqda sıxılmış qazın təzyiqi maksimuma (7-10 atmosferə) çatır. Sıxılma adlanan ikinci taktın sonunda işçi qarışığın temperaturu 150-350°C-ə çatır.

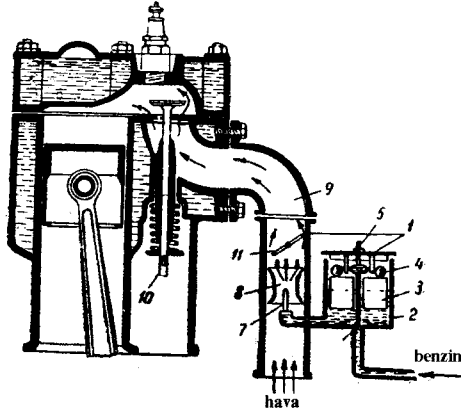
Əgər proses normal gedirsə porşen yuxarı ölü nöqtəyə çatan anda yandırıcı şamın kontaktları arasında əmələ gələn elektrik qılgıcımı işçi qarışığı yandırır. Bu zaman sıxılmış işçi qarışığı çox qısa müddətdə alışır. Normal yanma zamanı alovun yanma kamerasında yayılma sürəti 20-30 m/san, temperatur 2200-2800°C, yanma nəticəsində əmələ gələn qazların yaratdığı təzyiq 30-50 atm (təyyarə mühərriklərində isə 80 atm) olur. Üçüncü taktı yaranmış təzyiq porşenin aşağı hərəkət etməsinə səbəb olur. Beləliklə, hərəkət porşen vasitəsilə mühərrikin dirsəkli valına keçir. Fırlanan dirsəkli val irəliləmə hərəkətini təmin edir. Üçüncü takt genişlənmə, porşenin buna müvafiq hərəkətinə isə işləmə gedişi deyilir. Dördüncü taktı porşenin yuxarıya hərəkəti zamanı atqı klapanı açıq vəziyyətdə olur. Bu zaman yanma nəticəsində alınan qazlar silindrdən xaric olur. Bundan sonra prosesin yuxarıda göstərilən bütün taktları təkrar olunur.

Karbürator mühərriklərində iş prosesinin normal getməsi üçün silindrlərə vaxtı-vaxtında lazımi nisbətdə hava ilə yanacaq qarışığının vurulması (işçi qarışığı) və sonuncunun tam buxar halına keçməsi təmin olunmalıdır. Buna yanacağın karbürasiyası da deyilir. İşçi qarışığının karbüratorun köməyi ilə hazırlanması nisbətən daha sadə olması və etibarlılığı ilə fərqlənir. Bundan bütün MDB Ölkələri avtomobillərində istifadə olunur. Lakin bu halda benzinin buxarlanmasına qarşı daha sərt tələblər qoyulur. Benzinin forsunkanın köməyi ilə bilavasitə püskürülməsindən müasir avtomobil və aviasiya mühərriklərində (o cümlədən MDB ölkələrində) istifadə olunur. Mühərrikin, yanacağın elektronla tozlanma sistemilə təchizi yanacağın silindrlərdə bərabər paylanmasını təmin edir. Buna görə də yanacağın silindrə bu cür verilməsinin (karbüratorla müqayisədə) bir sıra, o cümlədən yanacağı qənaət, dinamiklik, işlənmiş qazların az zəhərli olması kimi üstünlükləri vardır.

Yanacağın karbürasiyası. İşçi qarışığını hazırlamaq üçün karbürator adlanan xüsusi cihazdan istifadə olunur. Bu cihazın səpələyici (tozlayıcı) karbürator növü 5.1-ci şəkildə verilir.

Karbürator yanacağı yaxşı səpələnmə və tam buxarlanma

(tozlanma) qabiliyyətinə malik olmalıdır. Yanacaq dispers (toz) hala nə qədər yaxşı salınarsa, bir o qədər tam buxarlanır və işçi qarışığı tərkib etibarını ilə bir o qədər bircinsli alınır. Beləliklə, karbüratorun vəzifəsi yanacağı maye halından qaz halına keçirməkdən və işçi qarışığını tələb olunan tərkibdə əmələ gətirməkdən ibarətdir. Yanacağın karbüratorada tam buxarlanması həm də onun buxar elastikliyindən asılıdır.



Şəkil 5.1. Karbürator və onun mühərrikin sorucu magistralı ilə birləşməsi: 1-karbürator; 2-üzgəc kamerası; 3-üzgəclər; 4-yükcüklər; 5-bağlayıcı iynə; 6-benzinin iynə ilə bağlanan giriş yolu; 7-jiklyor; 8-korset; 9-sorucu boru kəməri; 10-klapan; 11-drossel qapağı.

Məlum olduğu kimi, buxar elastikliyi yüksək olduqca, yanacağın buxarlanması da yüksək olur. Buxar elastikliyi aşağı olan ağır yanacaqlardan istifadə etdikdə, işçi qarışığının tərkibində buxarla yanaşı, maye damlaları da olur ki, bu da qarışığın bircinsli olmasını pozmaqla mühərrikin normal işləməsinə mənfi təsir göstərir. İşçi qarışığının tərkibində olan maye damcıları karbüratorla silindrlər arasında olan borularda çökərək yanacağın yanma kameralarına müntəzəm daxil olmasına mane olur. Eyni zamanda yanacaq damcıları silindrlərə də daxil olur ki, bu da yanacağın bir hissəsinin yanmadan buxar halında tullantı qazları ilə birlikdə kənar olmasına səbəb olur. Onun müəyyən hissəsi isə silindrin divarları ilə sürtgü yağlarına qarışır və nəticədə sonuncunun durulaşmasına səbəb

olur. Buna görə də karbürator yanacaqlarının bir hissəsi aşağı temperaturda qaynamalıdır. Başqa sözlə, hər bir yanacaq üçün tələb olunan fraksiya tərkibi olmalıdır.

Karbürator yanacaqlarının buxar elastikliyinə həddən artıq yüksək olması da mühərrikin normal işini pozur. Belə ki, yanacaq yüksək buxar elastikliyinə malik olduqda, borularda buxar tıxacları əmələ gəlir və yanacaq karbüratora daxil ola bilmir. Buna görə də karbürator yanacaqlarının (xüsusilə də təyyarə yanacaqlarının) qaynama başlanğıcı və qaynama sonu və həmçinin də müəyyən temperaturda buxar elastikliyi standartda uyğun olmalıdır.

5.2. Fraksiya tərkibi

Benzinin fraksiya tərkibi və buxarlanma qabiliyyəti xüsusi cihazda distillə üsulu ilə təyin edilir. Təyinat zamanı aşağıdakı qeydiyyatlar aparılır: a) benzinin qaynama başlanğıcı (q.b.), °C; b) 10%-lik fraksiyanın (I) temperaturu (avtomobil benzinləri üçün 70-79°C, təyyarə benzinləri üçün 75-88°C); c) 50%-lik fraksiyanın (II) qaynama temperaturu (avtomobil benzinləri üçün 115°C, təyyarə benzinləri üçün 105°C); ç) 90%-lik fraksiyanın (III) qaynama temperaturu (avtomobil benzinləri üçün 180°C, təyyarə benzinləri üçün 145°C); v) 97,5%-lik fraksiyanın (IV) qaynama temperaturu (avtomobil benzinləri üçün 205°C, təyyarə benzinləri üçün 180°C).

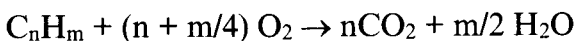
Benzinin q.b. temperaturu benzinin tərkibində yalnız yüngül fraksiyanın (işə salan) olmasını göstərir. I fraksiya benzində olan yüngül hissənin miqdarını, yəni yanacağın mühərriki işə salma qabiliyyətini xarakterizə edir. II fraksiya mühərrikin bir rejimdən digər rejimə keçməsinə və onun iş zamanı davamlılığını xarakterizə edir. Fraksiya (50%-lik) aşağı temperaturda qaynadıqca, onun buxarlanma qabiliyyəti yüksək olur və mühərrik normal işləyir. 90%-lik fraksiyanın qaynama temperaturu (III fraksiya) onun tərkibində çətin buxarlanan fraksiyaların olmasını göstərir. Bu temperatur aşağı olduqda benzinin tərkibində çətin buxarlanan fraksiyanın miqdarı az olur, ya-

nacaq karbüratorda tam buxarlanır və beləliklə silindrlərə bərabər paylanır. 97,5%-lik fraksiyanın qaynama temperaturu mühərrikin sorucu sistemində yanacağıın tam buxarlanmasını göstərir.

Avtomobil mühərriklərinin qış və yay dövrlərində istismar şəraiti müxtəlifdir və buna görə də fraksiya tərkibi müasir normalara, mövsümə görə müəyyən edilir. Yay şəraitində işlədilən benzinin buxar təzyiqi aşağı olmalıdır. Əmtəə benzininin işə salma xassəsini təmin etmək üçün onun tərkibinə 30%-ə qədər yüngül komponentlər (q.b. – 62°C və ya q.b. – 70°C-lik düz distillə fraksiyası, izomerizat, alkilat, MTBE) əlavə edilir. Tələb olunan doymuş buxar təzyiqi, butan əlavə edilməklə təmin olunur. Yay benzininə adətən 2-3%, qış benzininə isə 5-8%-ə qədər butan əlavə edilir.

5.3. Yanma prosesinin kimyası və detonasiya

İstənilən daxili yanma mühərrikində işlədilən yanacağıın tərkibi üç sinif karbohidrogen qarışığından ibarətdir. Karbohidrogenlərin havanın oksigeni ilə oksidləşməsi (yanması) daxili yanma mühərrikinin işinin əsasıdır. Tam yanma zamanı karbon – karbon qazına, hidrogen isə suya qədər oksidləşir:



Karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyası istiliyin ayrılması ilə gedir. Buna görə də yanacağıın onun törətdiyi istiliyi mühərrikin mexaniki işə çevirdiyi bir sistem kimi də baxmaq olar. Eyni şəraitdə müəyyən miqdarda yanacağıın törətdiyi istiliyin miqdarı artdıqca, mühərrikin vahid gücünə sərf olunan yanacağıın miqdarı azalır. Daxili yanma mühərriklərində yanacağıın yanması prosesi yuxarıda göstərilən sxem üzrə gedərsə, o zaman maksimum istilik enerjisi alınır və nəticədə mühərrikin faydalı iş əmsalı maksimum olar. Lakin həqiqətdə mühərrikdə oksidləşmə (yanma) prosesi tam getmir. Həmişə mühərrikdən atmosferə buraxılan qazların tərkibində karbon-, azot-qazları

və sudan başqa, müəyyən miqdarda dəm qazı, hidrogen, aldehidlər və digər natamam oksidləşmə məhsulları da olur. Buna görə də yanacağın verə biləcəyi maksimal enerji alınmır, çünki enerjinin bir hissəsi mühərrikin daxilində, digər hissəsi isə mühərrikdən kənar olan qazlarla itir və nəticədə mühərrikin faydalı iş əmsalı azalır. Göstərilən səbəblərdən hətta yüksək keyfiyyətli yanacaq normal işləyən mühərrikin faydalı iş əmsalı çox az hallarda 38-40%-ə çatır.

Karbürator yanacaqlarının faydalı iş əmsalını artırmaq üçün istifadə olunan üsullardan biri də yanacağın kimyəvi tərkibi ilə bilavasitə bağlı olan sıxılma dərəcəsini artırmaqdır. Sıxılma dərəcəsi dedikdə, porşenin aşağı ölü nöqtəsində olduqda işçi qarışığının silindrdəki həcmnin, porşenin yuxarı ölü nöqtəsində olduqda işçi qarışığının həcminə olan nisbəti nəzərdə tutulur. Sıxılma dərəcəsini artırmaqla yanma dərəcəsini artırmaq olur ki, bu da maksimal və orta səmərəli təzyiqin artmasına və həmçinin atmosferə buraxılan qazlar ilə gedən istiliyin miqdarının azalmasına səbəb olur.

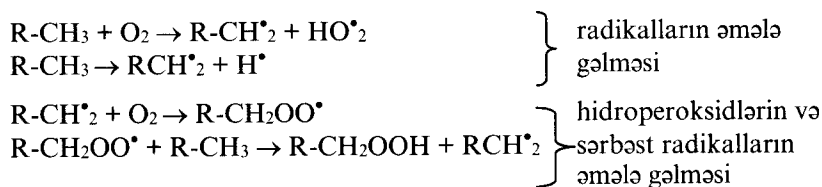
Sıxılma dərəcəsini 5,2-dən 8-ə qədər artırmaqla, kənar olunan qazlarla və soyuducu su ilə itən istiliyin azalması hesabına mühərrikin gücünün artmasına və eləcə də yanacağın vahid sərfinin azalmasına nail olunur.

Sıxılma dərəcəsini artırmaqla gücün cüzi miqdarda artımı, alışma zamanı yaranan təzyiqin çox sürətlə yüksəlməsinə səbəb olur. Deməli, sıxılma dərəcəsini müəyyən həddə qədər artırmaq olar. Müəyyən həddən sonra isə yanacağın qeyri-normal yanması, yəni detonasiya hadisəsi baş verə bilər.

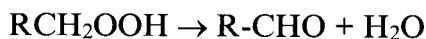
Detonasiya hadisəsi əsas etibarlı ilə yanacağın kimyəvi tərkibindən və sıxılma dərəcəsindən, müəyyən qədər də havanın artıqlıq əmsalından, mühərrikin yanma kamerasının quruluşundan, dirsəkli valın dövrlər sayından və s. asılı olaraq baş verə bilər. Detonasiya hadisəsi mühərrik üçün çox təhlükəlidir. Tədqiqatçılar bu hadisəni əvvəllər mühərrikin quruluşu ilə əlaqələndirmişlər. Lakin sonrakı tədqiqatların nəticəsi göstərdi ki, detonasiya hadisəsi yuxarıda göstərilən səbəblərdən baş verir. Detonasiya əsasən mühərrikdə yanacağın qeyri-normal yanma-

sı nəticəsində yaranır. Detonasiya zamanı şamdan verilən qığılcımdan alışmadan sonra işçi qarışığının yalnız bir hissəsi normal sürətlə yanır. Yanacağıın bir hissəsi alov cəbhəsindən kənardakı hissələrdə (15-20%-ə qədər) ani olaraq öz-özünə alışır, nəticədə alovun yayılma sürəti 1500-2500 m/san-yə çatır, təzyiq isə tədricən deyil, sıçrayışla artır. Təzyiqin belə kəskin dəyişməsi detonasiya dalğasının zərbələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Silindrin divarlarına belə dalğaların vurduğu zərbələrdən silkəlmə və metal cingiltili səslər əmələ gəlir ki, bu da detonasiya ilə yanmanın ən başlıca xarici əlamətlərindən biri hesab olunur. Xaric olunan qazlarla birlikdə qara tüstü topalalarının kənar olması və həmçinin də silindrin divarlarının qızması detonasiya ilə yanmanın başqa xarici əlaməti hesab olunur. Detonasiya hadisəsi müxtəlif vasitələrlə (sıxılma dərəcəsinin artırılması və təyyarə mühərriklərində nadduv) əldə edilmiş müsbət nəticələri nəinki, heçə çıxarır, hətta mühərrikin normal işini pozaraq onun xarab olmasına və bəzən də sıradan çıxmasına səbəb olur. Detonasiya hadisəsinin baş verməsi yanacağıın tərkibini təşkil edən karbohidrogenlərin oksidləşmə və yanma reaksiyalarının kinetik və kimyəvi xüsusiyyətlərində öz izahını tapdı. Bu reaksiyalar çox mürəkkəb olub, zəncirvari-radikal mexanizmi ilə gedir və temperaturdan daha çox asılıdır. Sorulma və sıxılma zamanı işçi qarışığın yanmaya ilkin kimyəvi hazırlığı gedir. Yanacağıın tərkibində olan karbohidrogenlər havanın oksigenilə oksidləşmə reaksiyasına daxil olur.

İlk aralıq məhsul kimi, hidropersidlər alınır. Bunlar davamsız yüksək aktiv birləşmələr olub, sərbəst radikallara parçalanaraq yeni karbohidrogen molekullarını yeni kimyəvi reaksiyalara cəlb edirlər. Nəticədə yeni aktiv mərkəzlər yaranır, yəni zəncirvari reaksiyalar genişlənməyə başlayır. Buna parafin karbohidrogenlərinin misalında baxaq:



Temperaturun yüksəlməsi ilə hidroperoksidlər aldehidlərə parçalanır:



Həmçinin peroksid radikalları da aldehid və hidroksil radikallarına parçalanır:



Reaksiya qarışığında toplanan RCH_2^\bullet , OH^\bullet , $\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet$ və s. radikalları çox aktiv olub ilkin karbohidrogenlərin sonrakı oksidləşməsi üçün avtokatalizator rolunu oynayır.

Aydındır ki, yanacağın tərkibində olan yüksək molekul kütləli karbohidrogenlər daha asan oksidləşir və nəticədə reaksiya karbon zəncirinin parçalanması ilə gedir. İşçi qarışığın qığılcımdan alışımasından sonra, temperaturun və təzyiğin artması ilə əlaqədar zəncirvari reaksiyalar – alovqabağı oksidləşmə kəskin sürətlənir. Alov cəbhəsinin önündə olan işçi qarışığında peroksidlərin qatılığı artır və soyuq alov yaranır. İşçi qarışıqda soyuq alovun yayılması nəticəsində peroksidlərin, aldehidlərin, sərbəst radikalların miqdarı artmağa başlayır. Qarışığın bu cür aktivləşməsi ikinci soyuq alovun yaranmasına səbəb olur və temperatur daha da artır. Qarışığın yanmayan hissəsində karbon-oksidin və müxtəlif aktiv hissəciklərin qatılığı artır. Yanmayan hissənin yarıdan çox hissəsi oksidləşmə reaksiyasına məruz qalır. Nəticədə yanacağın yerdə qalan həyəcanlanmış hissəsi karbon qazı ilə birlikdə öz-özünə alışıb yanır. Beləliklə, soyuq alov isti alova çevrilir ki, bu da detonasiya dalğasının yaranmasına və təzyiğin sıçrayışla artmasına səbəb olur. Deməli, həyəcanlanmış yanacağın qalan hissəsinin detonasiya ilə yanması, yüksək aktiv hissəciklərin qatılığının müəyyən həddə çatması ilə əlaqədar olub, onun partlayış sürətilə yanmasına səbəb olur və nəticədə bütün yanmayan isti işçi qarışıq ani olaraq öz-özünə alışı (Sokolik nəzəriyyəsi). Şübhəsiz ki, yaranmış işçi qarışığında peroksidlərin əmələgəlmə sürəti nə qədər yüksək olarsa, partlayışla yanma da o qədər yüksək olar və alov cəbhəsinin

normal yayılması detonasiyaya tez keçər və detonasiyanın əlamətlərinə güclü təsir göstərər. Buradan aydın olur ki, detonasiyanın yaranması və onun intensiv olub-olmamasında yanacağın kimyəvi tərkibi əsas rol oynayır. Belə ki, müxtəlif sinif və quruluşlu karbohidrogenlərin müəyyən şəraitdə oksidləşməyə meyilliliyinin bir-birindən kəskin fərqləndiyi məlumdur. Bu barədə əvvəldə neft karbohidrogenlərinin kimyəvi xassələri bəhslərində ətraflı məlumat verilmişdir. Əgər alov qabağı oksidləşmə şəraitində yanacağın tərkibində nisbətən çətin oksidləşən birləşmələr (şaxəli quruluşlu parafinlər, aromatiklər) üstünlük təşkil edirsə, partlayışla yanma baş vermir, qarışıqda aktiv hissəciklərin qatılığı artmır və ona görə də yanma detonasiyasız adi (normal) sürətlə gedir.

Qeyd olunduğu kimi, istər avtomobil və istərsə də aviasiya benzinlərinin detonasiyaya qarşı davamlılığı onun karbohidrogen tərkibindən asılı olur. Aromatik karbohidrogenlərin detonasiyaya qarşı davamlılığı daha yüksək (100-ə yaxın və ya daha çox), çeşidliliyi isə 200-dən artıq olur. Yan zəncir şaxələnmiş quruluşda olduqda (zəngin qarışıqda) detonasiyaya qarşı davamlılıq daha da artır.

Normal quruluşlu parafinlərin detonasiyaya qarşı davamlılığı isə ən aşağıdır, özü də molekul kütləsinin artması ilə bu göstərici daha da aşağı düşür. Molekul kütləsi ilə detonasiya davamlılığı arasında demək olar ki, xətti asılılıq mövcuddur. Pentandan başlayaraq bu sıra birləşmələrin detonasiyaya qarşı davamlılığı kəskin azalır. İzoparafinlərin və olefin karbohidrogenlərinin normal quruluşlu parafinlərlə müqayisədə antide-tonasiya xassəsi daha yüksək olur. Şaxələnmə dərəcəsinin artması və molekul kütləsinin azalması ilə detonasiya davamlılığı da artır.

Naftenlər detonasiya davamlılığına görə parafin karbohidrogenləri ilə aromatik karbohidrogenləri arasında aralıq yer tutur. Naften sıra karbohidrogenlər benzin üçün qiymətli komponentlər hesab olunur. İstər naften və istərsə də aromatik sıra karbohidrogenlərdə normal alkil qrupunda karbon atomlarının sayı artdıqca, onların detonasiyaya qarşı davamlı-

lıqları azalır.

Olefin karbohidrogenlərinin həssaslığı (tədqiqat və motor üsulu arasındakı fərq) daha yüksək olur. Aromatik sıra karbohidrogenlərinin həssaslığı isə bundan bir qədər aşağı olur. Parafin karbohidrogenləri üçün bu fərq çox azdır, oktan ədədi aşağı olan yüksək molekul kütləli parafin sırası birləşmələrinin həssaslığı isə mənfidir.

Müxtəlif proseslərdən alınan benzinin antidetonasiya xassəsi onun tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərlə müəyyən olunur. Tərkibi əsas etibarilə normal quruluşlu parafinlərdən ibarət olan düz distillə benzinləri ən aşağı detonasiya davamlılığına malik olur. Qaynama sonu yüksəldikcə, detonasiyaya qarşı davamlılıq daha da aşağı düşür. Naften əsaslı neftlər istisnaları (Azərbaycan, Saxalin və s.) təşkil edir. Belə neftlərdən alınan benzinin oktan ədədi 71-73 (40-50 vahidə qarşı) vahid olur. Ancaq belə neftlərin ehtiyat mənbələri məhduddur.

Düz distillə benzinlərinin oktan ədədini artırmaq üçün onlar termokatalitik çevrilmələrə uğradılır. Əmtəə benzininin oktan ədədini artırmaq üçün yüksək oktan ədədli komponentlərdən və xüsusi antidetonatorlardan istifadə olunur.

Detonasiya hadisəsinin yaranmasına yanacaqın kimyəvi tərkibi ilə yanaşı, müəyyən qədər mühərrikin yanma kamerasının quruluşunun və onun istismar şəraitinin də təsiri vardır. Demək olar ki, sıxılma dərəcəsini artırıqda və nadduvdan* (təyyarə mühərriklərində) istifadə etdikdə, hər iki halda temperatur və təzyiq artır, bununla da detonasiya hadisəsinin yaranmasına şərait yaranır. Əvvəldə göstəriləyi kimi, bu halda peroksidlərin qatılığının artması və parçalanma imkanı artır.

Müasir avtomobil mühərriklərində sıxılma dərəcəsi $\epsilon = 6,5-8$ -dir və bunun daha da artırılması nəzərdə tutulur. Əgər buna nail olunarsa, onda həm mühərrikin gücü artar və həm

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

də yanacağa qənaət olunur.

Beləliklə, mühərrikin quruluşunun yaxşılaşdırılmasının vacibliyi ilə mühərrikin istismarının detonasiyasız mümkün olmaması ziddiyyəti yaranır. Bu ziddiyyət yanacağın keyfiyyətini artırmaqla (izoqurluqlu parafinləri artırmaqla) və antide-tonatorlardan istifadə etməklə aradan qaldırılır.

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

$$\alpha = L/L_0$$

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

Doymuş karbohidrogenlər və benzin üçün $L_0=15$ kq, aromatik karbohidrogenlər üçün isə $L_0=13,5$ kq-dır.

Qarışıq yanacaqda zənginləşdikdə ($\alpha < 1$) və eləcə də kasıblaşdıqda ($\alpha > 1$) detonasiya azalır. $\alpha=0,95-1,05$ olduqda, başqa sözlə qarışıqda yanacaq – hava nisbəti nəzəri qiymətə yaxındırsa, detonasiyaya meyillilik daha da artır. Praktikada $\alpha=0,6-0,8$ olduqda – zəngin, $\alpha=0,9-1,5$ olduqda isə kasıb qarışıq adlanır.

Qılgılımla yandırılan porşenli aviasiya mühərriklərinin gücü nadduvun hesabına artırılır və təyyarə yerdən uçuşa qalxır. Bu zaman baş verəcək detonasiyanın qarşısını almaq üçün işçi qarışığını zənginləşdirmək lazım gəlir, bu isə yanacağın artıq işlənməsinə səbəb olur. Normal iş şəraitində kasıb işçi qarışığından istifadə olunur.

Detonasiyanın yaranmasına həmçinin yanma Kamerasının quruluşunun, dövrlər sayının, silindrə qurum çöküntüsünün toplanmasının və başqa amillərin də təsiri vardır.

Detonasiyaya qarşı davamlılıq (DD) və ya karbohidrogenlərin və yanacağın antidetonasiya xassəsi bir silindrlı stasionar mühərriklərdə təyin edilir. Detonasiya davamlılığını müəyyən etmək üçün istifadə olunan bütün üsullar tədqiq olu-

nan yanacağıın etalon qarışıqla (yanacaq) müqayisə olunmasına əsaslanır. Əsas etalon yanacaq kimi izooktan (və ya etalon) 2,2,4-trimetilpentan, detonasiya davamlılığının ölçüsü kimi isə oktan ədədi qəbul olunur.

Standart sınaq şəraitində detonasiya davamlılığı tədqiq olunan yanacağıın detonasiya davamlılığına ekvivalent etalon qarışıqda olan izooktanın həcmi miqdarına (faizlə) **oktan ədədi** deyilir. Etalon qarışıq, izooktanın (2,2,4-trimetilpentan) n-heptanla müxtəlif nisbətlərdə qarışığından hazırlanır.

İzooktanın oktan ədədi şərti olaraq 100, n-heptanıniki isə sıfır qəbul olunur. Beləliklə normal sınaq şəraitində tədqiq olunan benzinin oktan ədədi 80% izooktan və 20% n-heptan qarışığına (etalon tərkib) ekvivalentdirsə, onda həmin benzinin oktan ədədi 80 qəbul olunur. Oktan ədədi – avtomobil benzinləri, traktor kerosinləri və liqroinlər, həmçinin kasıb qarışıqda və nadduvsuz işləyən təyyarə benzinləri üçün normalaşdırılmış göstəricidir.

Oktan ədədi çox ciddi standart şəraitdə, xüsusi sınaq qurğularında təyin olunur. Oktan ədədini təyin etmək üçün bir-birindən fərqlənən (sınaq şəraitinə görə) bir neçə üsuldən istifadə olunur. Məsələn, motor üsulu (MÜ), tədqiqat üsulu (TÜ) və s. Müxtəlif üsullarla təyin olunmuş oktan ədədi bir-birindən fərqlənir. MÜ və TÜ daha geniş yayılmışdır. Motor və tədqiqat üsulları ilə təyin olunmuş oktan ədədləri arasındakı fərqə yanacağıın həssaslığı deyilir.

Motor üsulu mühərrikin daha sürətli iş rejimində benzinin antidetonasiya xassəsini dəqiq xarakterizə edir. Tədqiqat üsulu yanacağıın şəhər şəraitində istifadəsində (hərəkət çox da sürətli olmadıqda) onun xassəsini daha dəqiq göstərir. Tədqiqat üsulu ilə tapılan oktan ədədi həmişə motor üsulu ilə təyin edilən oktan ədədindən bir neçə vahid yüksək olur. Ona görə də oktan ədədinin hansı üsulla təyin olunması göstərilməlidir.

Oktan ədədi 100-dən yuxarı olan benzinlərin detonasiya davamlılığı əvvəllər temperatur üsulu ilə təyin edilirdi. Üsul, silindrin divarlarının temperaturunun ölçülməsinə əsaslanır. Şübhəsiz ki, yanacaq nə qədər güclü detonasiya ilə yanarsa, si-

lindrin divarları da o qədər çox qızar. Hazırda benzinlərin detonasiya davamlılığı TÛ ilə təyin olunur. Etalon kimi, antide-tonator əlavə edilmiş izooktan qəbul edilir.

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

Yol oktan ədədi ilə, başqa üsullarla təyin olunmuş oktan ədədləri, həmçinin benzinin tərkibində olan olefin və tetraetil-qurğuşunun miqdarı arasındakı asılılıq aşağıdakı düsturlardan aydın görünür:

$$YOƏ=22,1+0,363TÛOƏ+0,418MÛOƏ-0,12(\%olefin)+0,845(TEQ, ml/l)$$

Çeşidliyi (sortluluğu) yüksək olan benzinlər üçün:

$$YOƏ=42,9+0,273TÛOƏ+0,313MÛOƏ-0,48(\%-olefin)+1,1(TEQ, ml/l)$$

Təyyarə benzinlərinin detonasiya davamlılığını xarakterizə etmək üçün oktan ədədindən əlavə, sortluluq göstəricisindən də istifadə olunur.

Mühərrik zəngin qarışıqla işlədikdə və nadduvdan istifadə olunduqda təyyarə benzinlərinin detonasiya davamlılığını xarakterizə edən sortluluq adlanan göstərici normalaşdırılmışdır.

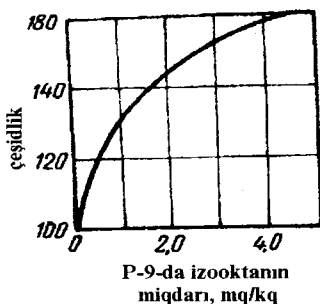
Sortluluq – tədqiq olunan yanacaqda işləyən mühərrikin gücünün, sortluluğu 100 qəbul olunan etalon izooktanla işləyərkən verdiyi gücdən nə qədər (%-lə) çox olmasına deyilir. Məsələn, benzinin sortluluğunun 130 olması onu göstərir ki, sınaq qurğusunda nadduvdan istifadə olunmaqla və zəngin qarışıqda tədqiq olunan yanacağın gücü təmiz izooktanla işlədikdə alınan gücdən 30% çoxdur.

Beləliklə, təyyarə yanacaqlarının detonasiyaya davamlılığı, oktan ədədi və sortluluq kimi iki göstərici ilə xarakterizə olunur. Oktan ədədi kasıb işçi qarışıqda ($\alpha=0,85-1,1$) nadduvdan istifadə etmədən, sortluluq isə sonuncudan istifadə olunmaqla, zəngin qarışıqda ($\alpha=0,6-0,7$) birsilindri mühərriklərdə təyin

olunur. Etalon yanacaq kimi, etil mayesi əlavə edilmiş texniki etalon izooktandan istifadə olunur. Sınaq aşağıdakı şəraitdə aparılır: mühərrikin dövrlər sayı – 1800/dəq; sıxılma dərəcəsi – 7,3; havanın artıqlıq əmsalı – 0,6-0,7; soyuducu mayenin temperaturu – 190°C; səpələnən yanacağın təzyiqi – 8,4MPa.

Sınaq zamanı etil mayesi ilə texniki izooktanın elə qarışığı hazırlanır ki, mühərrikin gücü yoxlanan yanacağın verdiyi gücə bərabər olsun. Bu qiymət təyin edildikdən sonra yoxlanan yanacağın çeşidliliyi qrafikdən (şəkil 5.2) tapılır və yuvarlaqlaşdırılır.

Benzinlərin detonasiyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün onlara aşqarlar (antidetonatorlar) əlavə edilir. Bu məqsədlə işlədilən aşqarlar benzinin fiziki-kimyəvi xassələrinə təsir göstərmir. Detonasiyaya davamlılığını artırmaq üçün ən əlverişli və son vaxtlara qədər geniş yayılmış üsul əmtəə benzinlərinə alkilqurğuşun antidetonatorlarının, xüsusən tetraetil- və ya tetrametilqurğuşunun etil mayesi şəklində əlavə edilməsidir. Etil mayesi əlavə edilmiş benzinlər etilləmiş benzin adlanır.



Şəkil 5.2. Benzinlərin çeşidliliyini təyin etmək üçün qrafik

Bütün aviasiya benzinlərinin detonasiyaya davamlılığını tələb olunan səviyyəyə çatdırmaq üçün onlara etil mayesi əlavə edilir. Yanma kamerasında yüksək temperaturda tetraalkilqurğuşunun (tetraetil) parçalanması nəticəsində sərbəst alkil radikalları və qurğuşun əmələ gəlir. Sokolik nəzəriyyəsinə görə sərbəst qurğuşun, yanacaq-hava mühitində alovlanmada pe-

roksidlərin əmələ gəlməsini ləngidir. Bu isə alov cəbhəsi qabağı onların qatılığının azalmasına səbəb olur və buna görə də normal yanmanın detonasiyaya keçməsi çətinləşir.

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



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

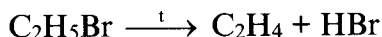
Tetraetilqurğuşun tetrametilqurğuşuna nisbətən daha geniş yayılmışdır. Sonuncu yüksək aromatləşmiş, oktan ədədi yüksək benzinlər üçün daha səmərəli hesab olunur. Lakin bundan aviasiya benzinlərinin istehsalında istifadə olunmur. Belə ki, bu halda zəngin qarışıqlarda benzinin sortluluğu üçün tələb olunan səviyyəni əldə etmək olmur. MDB ölkələrində yalnız tetraetilqurğuşundan istifadə olunur.

Alkilqurğuşun antidetonatorları müxtəlif karbohidrogenlərin oktan ədədlərini müxtəlif dərəcədə artırır. Alkilqurğuşun antidetonatorlarının benzinə əlavə edilməsi ilə detonasiyaya davamlılığın artma qabiliyyətinə qəbuletmə deyilir. Tetraetilqurğuşunun parafin karbohidrogenləri qəbul etməsi daha yüksək olur. Aromatik və olefin karbohidrogenləri üçün qəbuletmə aşağı olur. Naften karbohidrogenləri isə aralıq yer tutur. Müxtəlif benzinlərdə kükürlü birləşmələrin miqdarı artdıqca (xüsusilə merkaptanlar və disulfidlər), onların tetraetilqurğuşunu qəbul etməsi azalır.

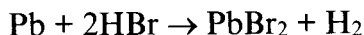
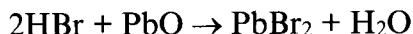
Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, mühərrik etilləşmiş benzinlə işlədikdə yanma kamerasında ərimə temperaturu yüksək (880°C) olan qurğuşun-oksidadə alınır. Sonuncunun alovlanması təmin edən şamların elektrodlarında, porşenin diblərində və

yanma kamerasının divarlarında tədricən toplanması mühərrikin normal işinə mənfi təsir göstərir, onun ömrünün xeyli azalmasına səbəb olur. Qurğuşun-oksüd çöküntüsünün əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün etil mayesinin tərkibinə etil-bromid (C_2H_5Br) və ya dibrompropan daxil edilir.

Yanma kamerasında qurğuşun-oksüd bu birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, ərimə temperaturu aşağı olan qurğuşun-bromidə çevrilir. Əvvəlcə etil-bromid temperaturun təsiri ilə hidrogen-bromidə və etilenə parçalanır:



sonra isə



Beləliklə, qurğuşun, qurğuşun-bromid şəklində işlənmiş qazlarla birlikdə yanma kamerasından kənar olur. Burada etil mayesinin ikinci komponenti olan etil-bromid, qurğuşunun daşıyıcısı rolunu oynayır. Etil mayesinə əlavə edilmiş rəngin (boyanın) funksiyası, benzinin etilləşmiş olduğunu, yəni onun zəhərli olmasını göstərməkdir. İşlədilən daşıyıcıdan asılı olaraq, etil mayesi iki markada buraxılır: etil-bromidlə R-9, dibrompropanla P-2. İstər alkilqurğuşun antidetonatorları və istərsə də onun yanma məhsulları çox zəhərliyədir. Ona görə də 1970-ci ildən avtomobil benzinləri istehsalında etil mayesindən istifadə olunmasından boyun qaçırmaq meylə yaranmışdır. Artıq bir çox ölkələrdə etilləşmiş benzinlərdən istifadə olunması qadağan edilmişdir. Etilləşmiş benzinlər çox zəhərli olduğundan avtomobillərdə işlənmiş qazların tam yanmasına nail olmaq üçün katalizatorlardan geniş istifadə etmək olmur, çünki qurğuşunun yanma məhsulları katalizatoru zəhərləyir.

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

tilüclübutil efirindən geniş istifadə olunur.

5.4. Avtomobil benzinlərinin növləri, keyfiyyəti və tərkibi

MDB ölkələrində avtomobil benzinləri aşağıdakı markalarda istehsal olunur: A-72, A-76, Aİ-91, Aİ-93 və Aİ-95. İlk iki marka üçün rəqəmlər (72 və 76) motor, sonrakı rəqəmlər isə (91, 93 və 95) tədqiqat üsulu ilə təyin olunmuş oktan ədədlərini göstərir. A-72 benzinini praktiki olaraq istehsal olunmur. Ümumiyyətlə, ümumi avtomobil parkında yüngül nəqliyyat növünün artması ilə əlaqədar aşağı oktanlı benzinə olan tələbatın azalması və yüksək oktanlı benzinin işlənməsinin isə hiss olunacaq qədər artması nəzərə çarpır.

Cədvəl 5.1. Avtomobil benzinləri üçün texniki normalar (ГОСТ 2084-77)

Göstəricilər	A-72 etiləşməmiş	A-76		A-91	A-93	A-95
		etiləşməmiş	etiləşmiş	etiləşməmiş	etiləşməmiş	etiləşməmiş
1	2	3	4	5	6	7
Detonasiyaya davamlığı: oktan ədədi, azı:						
motor üsulu	72	76	76	82,5	85	85
Tədqiqat üsulu	Normalaşdırılmır			91	93	95
Qurğusunun miqdarı, (kütlə) q/dm ³ , çoxu	0,013	0,013	0,17	0,013	0,013	0,013
Fraksiya tərkibi:						
Benzinin q.b., temperaturu °C, azı:						
Yay	35	35	35	35	35	30
Qış	Normalaşdırılmır					
Benzinin 10%-nin distillə temperaturu, °C, çoxu:						
Yay	70	70	70	70	70	75
Qış	55	55	55	55	55	55
Benzinin 50%-nin distillə temperaturu, °C, çoxu:						
Yay	115	115	115	115	115	120
Qış	100	100	100	100	100	105
Benzinin 90%-nin distillə temperaturu, °C, çoxu:						
Yay	180	180	180	180	180	180

1	2	3	4	5	6	7
Qış	160	160	160	160	160	160
Benzinin qaynama sonu, °C, çoxu:						
Yay	195	195	195	205	205	205
Qış	185	185	185	195	195	195
Kolbada qalıq, % çoxu	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Qalıq və itki, % çoxu	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Benzinin doymuş buxarının təzyiqi, kPa:						
Yay, çoxu	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
Qış	66,7- 93,3	66,7- 93,3	66,7- 93,3	66,7- 93,3	66,7- 93,3	66,7- 93,3
Turşuluq, mq KOH/100sm ³ , çoxu:	3,0	1,0	3,0	1	0,8	2,0
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100 sm ³ , çoxu:						
İstehsal yerində	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
İstifadə yerində	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Benzinin istehsal yerində induksiya dövrü, dəq, azı:	600	120	900	900	1200	900
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu:	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

Qeyd:

1. Bütün markalı benzinlərdə mis lövhə üzərində sınaq – dözur; suda həll olan turşu və qələvinin miqdarı, mexaniki qarışıq və su – yoxdur; 20°C-də sıxlıq – normalaşdırılır, mütləq təyin olunmalıdır.

2. Baş sanitar həkimin etilləşmiş mayenin istifadə olunmasını qadağan etdiyi şəhər və rayonlarda, həmçinin müəssisələrdə yalnız etilləşməmiş benzinlər işlədilir.

3. Cənub rayonlarına məxsus aşağıdakı fraksiya tərkibinə malik benzinlərin buraxılmasına icazə verilir: 10%-i 75°C-dən yuxarı olmadan distillə olunmalı; 50%-i 120°C-dən yuxarı olmadan distillə olunmalıdır.

4. Katalitik riforminq komponentlərindən istifadə etməklə hazırlanan yay benzinləri üçün qaynama sonunun 205°C-dən yuxarı olması və qış üçün isə qaynama sonu yuxarı olmasına icazə verilir.

A-92 benzininə olan tələbat böyükdür. Ümumi istehsal həcmində A-76 benzininin payı da az deyil. Göstərilən benzinlərin istehsalı üçün texniki şərtlərdə (TŞ), həmçinin A-80 və A-96 markalı oktan ədədləri uyğun olaraq 80 və 96 olan benzinlər (tədqiqat üsulu ilə) də nəzərdə tutulur. Bu benzinlər əsasən xaricə ixrac üçündür. Tədqiqat üsulu ilə oktan ədədi 98 olan Aİ-98 benzini də istehsal olunur. A-76, A-80, Aİ-91, A-92 və A-96 benzinləri etil mayesindən istifadə olunmaqla buraxılır. Az etilləşmiş Aİ-91 benzini 0÷15 q/dm³ qurğuşun saxlamaqla ayrıca TŞ ilə buraxılır. Aİ-95 və Aİ-98 benzinlərinin istehsa-

linda alkilqurğuşun antidetonatorundan istifadə olunmur. Avtomobil benzinlərinin keyfiyyətinə qoyulan tələblər (texniki normalar) cədvəl 5.1-də verilmişdir. ГОСТ 2084-77 üzrə hazırlanan bütün benzinlər buxarlanma göstəricilərinə görə iki yerə bölünür: yay və qış. İxrac benzinlərinin və bütün fəsillər üçün benzinin texniki normaları cədvəl 5.2-də verilmişdir.

Cədvəl 5.2. İxrac avtomobil benzinləri və Aİ-98 üçün texniki normalar

Göstəricilər	A-80	A-92	A-96	Aİ-98
Sıxlıq, kq/m ³ , temperaturda: 20°C, çoxu	755	770	770	Normalaşdırılmır
15°C	Normalaşdırılır			Təyin olunmalıdır
Detonasiyaya davamlılığı, oktan ədədi, azı:				
Tədqiqat üsulu	80	92	96	98
Motor üsulu	76	83	85	89
Qurğuşunun miqdarı (kütlə), q/dm ³ , çoxu:				
etiləşmiş benzin	0,15	0,15	0,15	-
Etiləşməmiş benzin	0,013	0,013	0,013	0,013
Fraksiya tərkibi: benzinin q.b., °C azı	35	35	35	-
Distillə temperaturu, °C, çoxu:				
10%	70	75	75	75
50%	120	120	120	120
90%	190	190	190	190
q. s. temperaturu, °C, çoxu:	215	215	215	215
Kolbadakı qalıq, %, çoxu	1,15	1,15	1,15	1,15
Qalıq və itki, %, çoxu	4,0	4,0	4,0	4,0
Benzinin doymuş buxar təzyiqi, kPa (mm. c. st.), çoxu	79,9 (600)	79,9 (600)	79,9 (600)	79,9 (600)
Turşuluq, mq KOH/100sm ³ , çoxu	3,0	3,0	3,0	3,0
Həqiqi qatranın miq., mq/100 sm ³ çoxu	5,0	5,0	5,0	5,0
İstehsal yerində, induk. dövrü, dəq., azı	600	600	600	600
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0,05	0,05	0,05	0,1
Həkim sınağı	Mənfi			
Rəngi	Rəngsiz və ya açıq-sarı			
Merkaptan kükürd. küt. payı, %, çoxu:	0,001	0,001	0,001	-
Benzolun miqdarı, % (həcmi), çoxu	-	-	-	5,0
MTBE kütlə payı, çoxu	-	-	-	12

Qeyd. Bütün markalı benzinlər üçün: mis lövhəsi üzərində sınaqda – dözür, suda həll olan turşular və qələvilərin miqdarı, mexaniki qarışıq və su – iştirak etmir.

MDB ölkələrində hazırlanan ГОСТ 2084-77 avtomobil benzinlərinin göstəriciləri, beynəlxalq normalardan xeyli fərqlənir (xüsusilə ekoloji tələblərə görə). Ona görə də Rusiya öz benzinlərinin rəqabətdə rolunu artırmaq və onların keyfiyyətinin Avropa standartları səviyyəsinə çatdırılması məqsədilə 1999-cu il tarixdən qüvvədə olan yeni ГОСТ Р 51105-97 «daxili yanma mühərrikləri üçün yanacaq» işləyib hazırlamışdır.

Etiləşməmiş benzin. Texniki şərtlər. Standarta uyğun olaraq, Rusiyada yalnız etiləşməmiş benzinlər istehsal olunacaqdır (qurğusunun maksimum miqdarı $0,01\text{q/dm}^3$).

Tədqiqat üsulu ilə oktan ədədindən asılı olaraq, dörd markada benzin müəyyən edilmişdir: «Normal-80», «Requlyar-91», «Premium-95», «Super-98». «Normal-80» A-76 benzinini ilə yanaşı, yük avtomobillərində istifadə olunur. Etiləşməmiş «Requlyar-91» benzinini avtomobillərin istismarında etiləşmiş A-93 benzinini əvəz edir. «Premium-95» və «Super-98» benzinləri tamamilə Avropa standartlarına cavab verir, neft bazasında rəqabət gücünə malikdir və MDB ölkələrinə gətirilən xarici avtomobillərdə istifadə olunur.

Etiləşməmiş benzinlərə keçməyi sürətləndirmək məqsədilə etil mayesinin əvəzedicisi kimi manqanlı antidetonatordan istifadə olunmasına icazə verilir. Göstərilən antidetonatorlardan «Normal-80» markalı benzinə çoxu 50mq Mn/dm^3 , «Requlyar-91»-ə 18mq Mn/dm^3 əlavə edilir. Avropa tələblərinə uyğun olaraq benzolun miqdarının məhdudlaşdırılması ilə əlaqədar, «benzolun həcmi payı»nın ən çoxu 5% göstəricisi daxil edilmişdir. 15°C temperaturda sıxlıq göstəricisi norması müəyyən edilmişdir. Kükürdün kütlə payına qoyulan norma 0,05%-ə qədər ola bilər. Avtomobillərin normal istismarını təmin etmək və benzinlərin səmərəli istifadəsi üçün hava şəraiti müxtəlif olan rayonlarda ГОСТ-16350-80 üzrə beş sinif buxarlanma daxil edilmişdir. Verilmiş həcmdə benzinin distillə temperaturu ilə yanaşı, 70, 100 və 180°C temperaturlarda buxarlanan benzinin həcmi də təyin edilməsi nəzərdə tutulur və bu məqsədlə «buxarlanma indeksi» göstəricisi daxil edilmişdir. 1997-ci il standartına Rusiya normaları ilə yanaşı, beynəlxalq sınaq metodları (ISO, EN, ASTM) da daxil edilmişdir.

Yeni standarta görə avtomobil benzinlərinin keyfiyyətinə qoyulan tələblər, normalar və buxarlanma xarakteristikaları 5.3-5.4 cədvəllərində verilir.

Cədvəl 5.3. Avtomobil benzinlərinin keyfiyyətinə qoyulan normalar və tələblər (ГОСТ Р-51105-97)

Göstəricilər	Normal-80	Requyar-91	Premium-95	Super-98	Sınaq üsulu
Oktan ədədi, azı: motor üsulu	76,0	82,5	85,0	88,0	ГОСТ 551-82 və ya ASTMD 2700, İSO 5163-90
tədqiqat üsulu	80,0	91,0	95,0	98,0	ГОСТ 82226-82 və ya ASTMD 2699-94 İSO 5164-90
Qurğuşunun miqdarı, q/dm ³ , çoxu	0,010				ГОСТ 28828-90 və ya ASTM 3237-90, EN 237
Manqanın miqdarı, mq/dm ³ , çoxu	50	18	-	-	7,2 bəndi üzrə ГОСТ P 51105-97 və ASTM 3831-94
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ , çoxu	5,0				ГОСТ 1567-83 və ya ASTM 381-94, EN-5
Benzinin induksiya dövrü, dəq., azı	360				ГОСТ 4039-88 və ya ASTM 525-95, İSO 7536-94
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0,05				ГОСТ 50442-92 və ya ASTM-1266-91, ASTMD-2622-94, ASTMD 4294-90, İSO 8754-92
Benzolun həcmli payı, %, çoxu	5				ГОСТ 29040-90 və ya ASTM 4420-94, ASTMD 3606-92, ASTMD 4053-91, EN-238
Mis lövhəsi üzərində Sınaq	Davam gətirir, sinif 1				ГОСТ 6321-92 və ya ASTMD 130-94, İSO 2160-85
Xarici görünüşü	Təmiz, şəffaf				7,3 b. üzrə, ГОСТ P51105-97
15°C-də sıxlıq, kq/m ³	700- 750	725- 780	725- 780	725- 780	ГОСТ P-51069-97 və ya ASTM 1298-90, ASTMD 4294-90, ASTMD 4052-91, İSO 3675-93, İSO 38-38-83

Qeyd:

1. Manqanın miqdarı yalnız manqanlı antitetonatorlu benzinlər üçün təyin edilir.
2. Dövlət ehtiyat anbarlarında və müdafiə nazirliklərində uzun müddət (5 il) saxlanan avtomobil benzinləri üçün induksiya dövrü ən azı 1200 dəq. olmalıdır.

Cədvəl 5.4. Bütün markalı benzinlərin buxarlanma xarakteristikaları

Göstəricilər	Sinif					Sınaq üsulları
	1	2	3	4	5	
Benzinin doymuş buxar təzyiqi, Kpa	35-70	45-80	55-90	60-95	80-100	ГОСТ1756-52 və ya ГОСТ 28781-90, ASTMD-323-94, ASTMD 4953-93, EN 12
Fraksiya tərkibi: distillənin q.b., °C, ən azı	35	35	Normal- laşdırılmır			İSO 3405-98
qaynama intervalı, °C, çoxu:						
10%	75	70	65	60	55	
50%	120	115	110	105	100	
90%	190	185	180	170	160	
Q.s., °C, çoxu	215					
Kolbada qalıqın həcmi payı, %	2					
Qalıq və itki	4					
Buxarlanan benzinin həcmi, %, temperaturlarda:						ГОСТ 2177-82 və ya ASTMD-86-95 İSO 3405-88
70°C	10-45	15-45	15-47	15-50	15-50	
100°C	35-65	40-70	40-70	40-70	40-70	
180°C, azı	85	85	85	85	85	
Buxarlanma indeksi, çoxu	900	1000	1100	1200	1300	7.4. üzrə EN 228

Cədvəl 5.5. Ekoloji göstəriciləri yaxşılaşdırılmış benzinlərin xassələri

Göstəricilər	AI-80 EK	AI-92 EK	AI-95 EK	AI-98 EK	YarıMar- ka-92E	YarıMar- ka-95E
	TŞ 38.401-58-171-96				TŞ 38.301-25-41-97	
1	2	3	4	5	6	7
Oktan ədədi, azı sınaq üsulu:						
Motor	76,0	83,0	85,0	88,0	83,0	85,0
Tədqiqat	80,0	92,0	95,0	98,0	92,0	95,0
Qurğusunun miqdarı, q/dm ³ , çoxu	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Fraksiya tərkibi: buxarlanan benzinin həcmi, %, temperaturda:						
70°C	0-50	15-50	5-50	15-50	5-50	5-50
100°C	35-70	40-70	40-70	40-70	40-70	40-70
180°C	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85
Benzinin qaynama sonu, °C çoxu	215	215	215	215	215	215
Kolbada qalıq, % (həcmli), çoxu	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

1	2	3	4	5	6	7
Benzinin doymuş buxar təzyiqi, kPa: yay dövrü 1 aprel-dən 1 oktyabra qədər	35-70	35-70	35-70	35-70	35-70	35-70
qış dövrü 1 oktyabr-dən 1 aprelə qədər	–	–	–	–	60-100	60-100
Buxar tıxacı indeksi, çoxu: Yay dövrü	950	950	950	950	950	950
Qış dövrü	1250	1250	1250	1250	1250	1250
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100 sm ³ , istehsal yerində, çoxu həcmi payı, %, çoxu	–	–	–	–	45	45
aromatik karbohidrogenlər, o cümlədən benzol	3	3	5	5	3	3
İstehsal yerində induksiya dövrü, dəq, azı	360	360	360	360	360	360
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Sıxlığı, 20°C-də, kq/m ³ , çoxu	760	760	760	760	760	760

Avtomobil nəqliyyatı daha çox olan regionları ekoloji təmin benzinslə təmin etmək məqsədilə etilləşməmiş, ekoloji göstəriciləri yüksək avtomobil benzinsləri üçün bir sıra texniki şərtlər işlənilib hazırlanmışdır. Bu texniki şərtlərdə yanacağın tərkibində benzolun miqdarı ilə əlaqədar daha sərt norma müəyyənləşdirilmişdir. Benzinslərdə aromatik karbohidrogenlərin normalaşdırılması və yuyucu əlavələrdən (aşqarlardan) istifadə edilməsi nəzərdə tutulur. Ekoloji xassələri yaxşılaşdırılmış benzinslərə qoyulan texniki şərtlər cədvəl 5.5-də verilmişdir.

Müxtəlif texnoloji proseslər nəticəsində alınan avtomobil benzinslərinin tərkibi karbohidrogenlər qarışığından ibarət olur. Bu proseslərə neftin birbaşa distilləsi, katalitik riforminq, katalitik krekinq və vakuum qazoylunun hidrokrekinqi, birbaşa qovulmuş fraksiyaların izomerləşməsi, alkilləşmə, termiki krekinq məhsullarının aromatləşməsi, visbrekinq, tədricən koklaşma aiddir. Benzinin komponent tərkibi əsasən onun markasından asılı olur və neft emalı zavodlarında texnoloji qurğular toplusu ilə müəyyən olunur.

Avtomobil benzinslərinin istehsalında baza komponentləri kimi, adətən katalitik riforminq və katalitik krekinq benzinslə-

rindən istifadə olunur. Katalitik riforminqdən alınan benzinin tərkibində kükürdün miqdarı az, olefinlər isə yox dərəcəsindədir. Riforminq benzinlərinin saxlanma zamanı yüksək stabil-
liyə malik olması da bununla izah olunur.

Lakin onun tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarının çox olması ekoloji cəhətdən məhdudiyət yaradır. Çatışmazlıqlardan biri də detonasiyaya davamlılığın fraksiyalar üzrə qeyri-bərabər olmasıdır. Rusiyanın benzin ehtiyatının tərkibində katalitik riforminq komponentlərinin payı 50%-dən çox olur (cədvəl 5.6).

Cədvəl 5.6. Benzin ehtiyatının komponent tərkibi, % (həcmilə)

Komponent	ABŞ	Qərbi Avropa	Rusiya
Butanlar	5,5	5,7	5,7
Katalitik riforminq benzini	34,6	46,9	52,8
Katalitik krekinq benzini	36,1	27,1	9,6
İzomerizat	4,7	5,0	1,5
Alkilat	13,0	5,9	0,3
Düz distillə benzini	4,0	7,6	25,2
Kokslasma benzini	-	-	4,9
Oksigenatlar	2,1	1,8	0,2

Qeyd: Ümumi benzin ehtiyatı mln t/il: Rusiya –30; ABŞ – 325; Qərbi Avropa – 125.

Katalitik krekinqdən alınan benzinin tərkibində kükürdün kütlə payı aşağı, oktan ədədi isə 90-93 (tədqiqat üsulu ilə) olur. Onun tərkibinin 30-40%-i aromatik, 25-35%-i isə olefin karbohidrogenlərin payına düşür. Katalitik krekinq benzinlərinin tərkibində dien karbohidrogenləri olmadığına görə onun kimyəvi stabilliyi yüksək olur (induksiya dövrü 800-900 dəq.). Katalitik riforminq benzinindən fərqli olaraq katalitik krekinq benzinlərində fraksiyalar üzrə detonasiyaya qarşı davamlılıq təxminən eyni olur. Ona görə də avtomobil benzinlərinin istehsalında hər iki prosesdən alınan komponentlərin qarışığından istifadə olunması məqsədəuyğun hesab edilir.

Termiki krekinqdən, tədricən kokslasma proseslərindən alınan benzinlərin oktan ədədi və kimyəvi stabilliyi aşağı olur.

Eyni zamanda onların tərkibində kükürdün miqdarı çox olur, bu səbəblərdən də onlardan yalnız aşağı oktanlı benzinlərin alınmasında (məhdud miqdarda) istifadə olunur.

Yüksək oktan ədədli benzinlərin istehsalında alkilbenzin, izooktan, izopentan və toluoldan istifadə olunur. Aİ-95 və Aİ-98 benzinləri adətən oksigen saxlayan komponentlərin əlavə edilməsi ilə hazırlanır: metilüclübutil efiri (MÜBE), yaxud bu efinin feterol adı ilə tanınan üclübutanolla qarışığı. Benzinə MÜBE-nin əlavə edilməsi onun tam yanma imkanını artırır və fraksiyalar üzrə detonasiya davamlılığının bərabər olmasını təmin edir. MÜBE-nin nisbi yanma istiliyinin aşağı və rezinə qarşı aqressiv olmasını nəzərə alaraq ondan maksimum 15% istifadə etməyə icazə verilir.

Əmtəə avtomobil benzinlərini hazırlamaq üçün lazım olan komponentlərin fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 5.7-də verilir.

Cədvəl 5.7. Əmtəə avtomobil benzini komponentlərinin xarakteristikaları

Göstəricilər	Sərt şəraitdə alınan katalitik reforminq benzinini	Kataliti kreking benzinini Q-43-107	Alkil benzin	Ksitol fraksiyası
Detonasiyaya davamlılığı, oktan ədədi:				
tədqiqat üsulu	91-99	91-93	91-94	100-108
motor üsulu	82-90	80-82	90-93	90-99
Fraksiya tərkibi:				
benzinin distilləsinin başlanğıc temperaturu, °C	35-50	30-45	30-45	100-110
Distillə intervalı, °C : 10%	60-70	52-75	66-75	120-126
50%	110-120	97-120	105-110	130-140
90%	160-180	165-185	115-130	150-160
Benzinin q.s., °C	195-215	205-215	170-190	175-205
Kükürdün kütlə payı, %	0,01-0,02	0,03-0,08	0,005-0,02	-
Mis lövhə üzərində sınaq	Davam gətirir			
20°C-də sıxlıq, kq/m ³	770-780	725-750	690-700	835-850

Benzinlərin (etilləşdirilmiş) detonasiya xassələrini tələb olunan səviyyəyə çatdırmaq məqsədilə onlara etil mayesi əlavə

olunur (1 dm³ benzinə 0,15 qramadək qurğuşun). Doymamış karbohidrogenlər saxlayan ikinci emal benzinlərinin davamlılığını və induksiya dövrünə qoyulan tələbləri təmin etmək məqsədilə, onlara Aqıdol-1 və ya Aqıdol-12 antioksidləşdiricisi əlavə olunmasına icazə verilir. Təhlükəsizliyi təmin etmək üçün etilləşmiş benzinlərə boyaq əlavə edilir. A-76 benzininə sarı rəng verən K boyağı, A-91-ə isə çəhrayı rəng verən tünd qırmızı J boyağı əlavə edilir. İxrac üçün nəzərdə tutulan benzinlərə boyaq əlavə edilmir.

Müxtəlif markalı avtomobil benzinlərinin orta komponent tərkibi cədvəl 5.8-də verilmişdir.

Cədvəl 5.8. Avtomobil benzinlərinin orta komponent tərkibi

Komponent	A-76 (A-80)	A-76*	Aİ-91	A-92	A-92*	Aİ-95	Aİ-98
Katalitik riforminq benzini: mülayim şəraitdə	40-80	70-80	60-90	60-88	50-100	-	-
sərt şəraitdə	-	-	40-100	40-100	10-40	45-90	25-88
Ksilol fraksiyası	-	-	10-20	10-30	-	20-40	20-40
Katalitik krekinq Benzini	20-80	10-60	10-85	10-85	10-85	10-50	10-20
Düz distillə benzini	20-60	40-100	10-20	10-20	10-80	-	-
Alkilbenzol	-	-	5-20	5-20	-	10-35	15-50
Butanlar+izobutan	1-7	1-5	1-10	1-10	1-7	1-10	1-10
Qaz benzini	5-10	5-10	5-10	5-10	5-10	-	-
Toluol	-	-	0-7	0-10	-	8-15	10-15
Koklaşma benzini	1-5	5-10	-	-	-	-	-
Hidrostabilləşdirilmiş piroliz benzini	10-15	10-20	10-30	10-30	10-30	10-20	10-20
MÜBE	≤8	-	5-12	5-12	-	10-15	10-15

* etilləşmiş

5.5. Aviasiya benzinlərinin çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi

Aviasiya benzinləri porşenli aviasiya mühərriklərində istifadə olunur. Avtomobil mühərriklərindən fərqli olaraq avia-

siyada çox hallarda yanacaq sistemə təzyiqlə püskürülür və bununla əlaqədar avtomobil benzinlərilə müqayisədə aviasiya benzinləri özünəməxsus bəzi xüsusiyyətlərə malikdir. Aviasiya benzinlərindən sərt şəraitdə istifadə olunduğuna görə onların keyfiyyətinə qarşı daha ciddi tələblər qoyulur. MDB ölkələri standartları üzrə iki marka benzin nəzərdə tutulur: Б-91/115 və Б-95/130. Kəsrin sürətində aviasiya benzini markasında motor üsulu ilə oktan ədədi, məxrəcində isə zəngin qarışıqda çeşidlilik (sortluluq) göstərilir. Б-91/115 benzini АИИ-62, АИ-26Б, М-14Б, М-14Р və М-14Б-26 mühərriklərinin, Б-95/130 benzini isə АИИ-82Т və АИИ-82Б mühərriklərinin istismarı üçün nəzərdə tutulur. 1988-1992-ci illərdə aparılan kompleks tədqiqat və sınaqlar nəticəsində «zəngin qarışıqda çeşid» (ТШ-38. 401-58-47-92) göstəricisi normalaşdırılmayan vahid Б-92 benzini işlənilib hazırlanmışdır. Б-92 benzini, Б-91/115 benzininin əvəzedicisi kimi, bütün növ mühərriklərdə istifadə oluna bilər.

Rusiyada iki marka aviasiya benzini emal olunur: Б-91/115 və Б-92. Б-92, Б-91/115 və Б-95/130 benzinlərinin keyfiyyətinə qarşı qoyulan tələblər cədvəl 5.9-da verilir.

Cədvəl 5.9. Aviasiya benzinlərinin göstəriciləri (xarakteristikası)

Göstəricilər	Б-95/130 ГОСТ 1012-72	Б-91/115 ГОСТ 1012-72	Б-92 ТУ 38. 401-58-47-92	Б-70 ТУ 38. 101913-82
1	2	3	4	5
Tetraetil qurğuşunun miqdarı, q/1kq benzinə, çoxu	3,1	2,5	2,0	-
Detonasiyaya davamlılığı, oktan ədədi: motor üsulu ilə, azı	95	91	91,5	70
zəngin qarışıqda sortluluq, azı	130	115	-	-
Minimum xüsusi yanma istiliyi, C/kq (kkal/kq), azı	42947·10 ³ (10250)	42947·10 ³ (10250)	42737·10 ³ (10200)	-
Fraksiya tərkibi: Q.b., °C, azı	40	40	40	40
Temperaturda qovulur, °C, çoxu;				
10%	82	82	82	88
50%	105	105	105	105

1	2	3	4	5
90%	145	145	145	145
92,5%	180	180	180	180
Qalıq, %, çoxu	1,5	1,5	1,5	1,5
Doymuş buxar təzyiqi, Pa	33325-45422	29326-47988	29326-47988	47988
Turşuluq, mqKOH/100 sm ³ , çoxu	0,3	0,3	1,0	1,0
Kristallaşmanın başlanğıcı Temperaturu, °C, çoxu	-60	-60	-60	-60
Yod ədədi, q J ₂ /100 q benzinə, çoxu	6,0	2,0	2,0	2,0
Aromatik karbohidrogenlərin kütlə payı, %, çoxu	35	35	Normalaşdırılmır, mütləq təyin edilməlidir	12-20
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100 sm ³ benzində, çoxu	4,0	3,0	3,0	2,0
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0,03	0,03	0,05	0,05
Rəngi	Sarı	Yaşıl	Yaşıl	Rəngsiz
Paradioksifenilaminin kütlə payı, %	0,002-0,005	0,002-0,005	-	-
Stabillik dövrü, saat, azı	12	12	8	-

Qeyd:

1. Bütün marka benzinlər üçün mis lövhə üzərində sınaq – davam gətirir; suda həll olan turşu və qələvinin miqdarı, mexaniki qarışıqlar və su olmur; şəffaflığı – şəffafdır; 20°C-də sıxlığı, kq/m³ – normalaşdırılmır, təyini – vacibdir.

2. Katalitik krekinq komponentləri əsasında alınan Б-91/115 markalı aviasiya benzinini üçün müəyyən edilir: a) yod ədədi –100q benzinə 10q yod. b) faktiki qatranın miqdarı, 100 sm³ benzinə çoxu 4 mq.

3. Bakı neftindən hazırlanan Б-95/130 və Б-91/115 markalı aviasiya benzinləri üçün p-dioksifenilaminin 0,004-0,010%, katalitik krekinq əsasında benzinlərə isə azı 0,004% miqdarına icazə verilir.

4. Uzun müddət (2 il) saxlanmış aviasiya benzinini üçün ГОСТ 2177-82 üzrə fraksiya tərkibinin təyində 10 və 50%-nin distilləsində 2°C, 90%-nin distilləsində isə 1°C kənaraçıxmaya icazə verilir. Etilləşmiş aviasiya benzinini uzun müddət saxladıqdan sonra istifadəyə verilməsi onun stabillik dövrünə görə (azı 2 saat) müəyyən edilir.

5. Bənd 3 göstəriciləri üzrə krekinq baza komponentlərinin əlavə edilməsilə hazırlanan benzinlər üçün norma 43157·10³-dən (10300) C/kq (kkal/kq) aşağı olmalıdır.

6. Sifarişçilə razılaşmaqla aviasiya benzinlərini «stabillik dövrü» göstəricisi normasına (azı 8 saat) görə hazırlamağa icazə verilir.

Cədvəl 5.10. B-100/130 (TŞ 38. 401. 58. 197-97) aviasiya benzininin keyfiyyət göstəriciləri

Göstəricilər	B-100/130 və az etilləmiş B-100/130
Xarici görünüşü	Şəffaf, mexaniki qarışıqlar və su saxlamır
Detonasiya davamlılığı: oktan ədədi (motor üsulu ilə), azı	100
Çeşidliliyi (zəngin qarışıqda), azı	130
Etilqurğuşunun miqdarı, q/kq benzində, azı	2,2*
Rəng	Mavi
Minimum xüsusi yanma istiliyi, C/kq, azı	43000·10 ³
15°C-də sıxlıq, kq/m ³	Normalaşdırılmır, mütləq təyin edilir
Fraksiya tərkibi: benzinin q.b., °C	Normalaşdırılmır, mütləq təyin edilir
Temperaturda qovulur, °C:	
10%	≤70
40%	≤75
50%	≤105
90%	≤145
10 və 50% distillə temperaturu cəmi, °C; azı	135
distillənin qaynama sonu, °C, çoxu	180
Çıxım, %, azı	97
Qalıq, % (həcmə), çoxu	1,5
İtki, %, çoxu	1,5
Doymuş buxar təzyiqi, kPa	38-49
Kristallaş. baş. temp., °C, çoxu	-60
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0,05
Mis lövhə üzərində sınaq	Dözür
Stabillik dövrü, saat, azı	12
Həqiqi qatranın miq., mq/100 benzində, azı	3
Su ilə qarşılıqlı təsir, balla, çoxu:	
Səth sahəsində vəziyyəti	1
Ayrılmış fazanın vəziyyəti	1
Turşuluq, mq KOH/100 sm ³ , çoxu	0,3
Elektrik keçiriciliyi, nCm/m, çoxu	450

*Az etilləmiş B-100/130 benzininin tərkibində tetraetilqurğuşunun miqdarı 1,0 q/kq.

B-100/130 və az etilləmiş B-100/130 markalı aviasiya benzinləri üçün texniki şərtlər işlənib hazırlanmışdır (cədvəl 5.10). Göstərilən benzinlərin keyfiyyəti üçün müəyyən edilmiş normalar, ASTM D 910-nun tələblərinə və 100 və 100LL markalı benzinlərə aid Avropa standartlarına da uyğun gəlir.

Avtomobil benzinlərilə müqayisədə aviasiya benzinlərinə qoyulan tələblərin daha ciddi olması ilə əlaqədar onlara az sayda texnoloji proseslərdən alınan komponentlər əlavə edilir: neftin düz distilləsi, katalitik riforminq, alkilləşmə, aromatik-

ləşmə. Aviasiya benzinlərinin tərkibinə həmçinin düz distillə fraksiyasının izomerləşmə məhsulu da daxil edilə bilər.

Olefin karbohidrogenləri saxlayan ikinci emal məhsullarından aviasiya benzinləri almaq üçün istifadə olunur.

Б-92 və Б-91/115 aviasiya benzinləri üçün baza komponenti kimi, adətən katalitik riforminq benzinindən istifadə olunur. Yüksək oktan ədədli komponentlər kimi, ola bilsin ki, alkilbenzindən, izooktan, izopentan və toluoldan istifadə olunsun.

Katalitik riforminq benzininin zəngin və kasıb qarışıqlarda detonasiyaya davamlılığı yüksək olur. Aromatik karbohidrogenlərin ümumi cəminin miqdarı nə qədər çox olarsa onun zəngin qarışıqda çeşidi o qədər yüksək olur.

MDB ölkələrinin dövlət standartı və texniki şərtlərində detonasiyaya davamlılığına, yanma istiliyinə, aromatik karbohidrogenlərin miqdarına görə tələbləri təmin etmək üçün baza benzinlərinə izoparafintlər, aromatik karbohidrogenlər – alkilbenzin, izomerizat və toluol əlavə olunur.

Əmtə aviasiya benzinlərinin hazırlanması üçün işlədilən komponentlərin fiziki-kimyəvi xassələri 5.11-ci cədvəldə verilir.

Aviasiya benzininin detonasiyaya davamlılığını tələb olunan səviyyəyə çatdırmaq məqsədilə ona etil mayesi şəklində tetraetilqurğuşun (1 kq benzinə 1,0-dən 3,1 q-a dək) qatılır. Aviasiya benzini saxlanarkən etil mayesinin stabilləşdirilməsi üçün ona 4-oksidifenilamin və ya Aqidol-1 antioksidləşdiricisi əlavə olunur.

Başqa etilləşmiş benzinlər kimi, təyyarə benzinləri də təhlükəsizliyi təmin etmək məqsədilə rənglənilir.

Yuxarıda göstərilən markalı aviasiya benzinlərindən başqa, porşenli mühərriklərin istismarı üçün birbaşa istifadə olunan etilləşməmiş Б-70 markalı benzin də (TŞ-38. 101913-82) buraxılır. Bu benzin hazırda əsas benzin-həlləyici kimi işlədilir. Б-70 aviasiya benzini düz distillə benzini və ya yüksək oktan ədədli komponentlərin əlavə edilməsilə riforminq rafinatı əsasında hazırlanır.

Cədvəl 5.11. Aviasiya benzinləri komponentlərinin fiziki-kimyəvi xassələri

Göstəricilər	Alkil benzin TU 38 101372-84	Neft toluolu ГОСТ 14710-78	Katalitik reforminq benzini	Düz distilla benzini
Xarici görünüşü	Şəffaf, rəngsiz	0,003 q/dm ³ qatılıqlı K ₂ Cr ₂ O ₇ məhlulundan tünd olmayan kənar qarışıqsız və susuz şəffaf maye	Rəngsiz şəffaf və ya solğun sarı maye	
Detonasiyaya davamlılığı, oktan ədədi, azı, motor üsulu	91,5	-	73,5	70
2,7qTEQ/kq əlavə edilməklə zəngin qarışıqda çeşidlik	140	-	-	-
Fraksiya tərkibi: q.b., °C, azı	40	-	40	40
Temperaturda qovulur, °C, çoxu: 10%	75	-	82	75
50%	105	-	105	105
90%	130	-	149	145
97,5%	180	-	180	180
Qalıq və itkinin cəmi, %, çoxu	2,5	-	-	-
Qalıq, %, çoxu	1,5	-	1,5	1,5
Distillə həddi: 98% həcm, temperatur həddə distillə olunur, °C, çoxu	-	0,5	-	-
Toluolun kütlə payı, %, azı	-	99,6	-	-
Qarışığın kütlə payı, %, çoxu:	-	0,4	-	-
Qeyri-aromatik karbohidrogenlər	-	0,2	-	-
Benzol	-	0,15	-	-
C ₈ arom. karbohidrogenləri	-	0,05	-	-
Sulfat turşusunun rəngi, nümunəvi şkala nömrəsi, çoxu	-	0,20	-	-
Doymuş buxar təzyiqi, kPa, çoxu	46,7	-	47,9	-
Turşuluq, mqKOH/100sm ³ , çoxu	0,3	-	0,3	0,3
Yod ədədi, qJ/100q, çoxu	0,35	-	2,0	-
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ , çoxu	2,0	-	3,0	3,0
Miqdarı, %: kükürd, çoxu	0,015	-	0,3	0,3
turşu və qələvi	yoxdur	-	yoxdur	yoxdur
mexaniki qarışıq və su	yoxdur	-	yoxdur	yoxdur
Buxarlanma	-	qalıqsız buxarlanır	-	-
Mis lövhə üzərində sınaq	Dözür			
20°C-də sıxlıq, kq/m ³	normalaş- dırılmır	864-867	normalaş- dırılmır	734

Traktor yanacaqları. Karbürator prinsipilə işləyən mühərriklərdə yanacaq kimi, 120-230°C temperatur arasında qaynayan liqroin və 150-315°C-də qaynayan kerosin fraksiyalarından istifadə olunur. Bu fraksiyalar ağır olduğundan yalnız qızdırıldıqdan sonra mühərrikdə işlədilə bilər. Buna görə də traktor mühərrikləri tullantı qazları ilə qızdırılan xüsusi qızdırıcı ilə təmin edilir. Həmin hissə silindrə daxil olan hava ilə liqroin (və ya kerosin) qarışığını qızdırır. Odur ki, mühərrik əvvəlcə benzinlə işə salınır, o qızdıqdan sonra isə liqroin və ya kerosinlə işləməyə başlayır. Bu yanacaqlarda benzinlərin keyfiyyət göstəriciləri yəni, oktan ədədi, fraksiya tərkibi, doymuş buxar təzyiqi, kimyəvi stabillik, qaynama sonu və s. xarakterizə edilir.

5.6. Dizel yanacaqları

Dizel mühərriki adlanan, sıxılmadan alışıq daxili yanma mühərriklərində dörd taktla gedən iş prosesi, qığılcımdan yanan mühərriklərlə müqayisədə bir qədər başqa cür gedir. Dizel mühərriklərində ilk iki taktla silindrə təmiz hava sorulur və sıxılır. Sıxılmanın sonunda havanın temperaturu 550°-650°C-ə, təzyiq isə 40 baradək artır. Sıxılma prosesinin sonunda, sıxılmış və qızmış hava üzərinə müəyyən vaxt müddətində xüsusi forsunkanın köməyiylə yüksək təzyiqlə yanacaq püskürülür. Bu zaman yanacağın kiçik damcıları havada paylanaraq buxar halına keçir. Çox qısa vaxtdan sonra yanacaq öz-özünə alovlanaraq yanır. Yanacağın silindrə püskürülmə başlanğıcı ilə öz-özünə alovlanması arasındakı vaxta alovlanmanın yubanma (gecikmə) müddəti deyilir. Müasir iti sürətli mühərriklərdə bu müddət 0,002 saniyədən çox olmur. Yanacağın yanması nəticəsində silindrə təzyiq 60-100 baradək artır. Mühərrikin səlis, normal işləməsini təmin etmək üçün ən vacib məsələ qazın təzyiqinin artma sürətidir. Təcrübədən məlumdur ki, dirsəkli valın 1° bucaq altında dönməsi zamanı təzyiq ən çoxu 5 bar arta bilər. Əks halda mühərrik səs salmağa (taqqıltı) başlayır, onun işləməsi «sərtləşir» və yastıqlara (dayaqlara) düşən yük hədsiz dərəcədə artır. Mühərrikin işləməsində sərtləşmə və səs-

lərin əmələ gəlməsi öz-özünə alışmanın yubanma dövrünün uzanması ilə sıxı surətdə bağlıdır. Bu dövr nə qədər çox uza-narsa mühərrikin silindrinə yanacağıın daxil olma imkanı o qədər artır. Nəticədə yanacağıın çox hissəsinin eyni vaxtda alışması yanmanın partlayış xarakterli olmasına gətirib çıxarır və bu qazın təzyiqinin sıçrayışla artmasına səbəb olur. Bu hadisə zahiri əlamətləri ilə detonasıyanı xatırladır və sərt işləmə adlanır.

Sonuncu iki taktıda – yanacağıın yanması və yanmış qazların mühərrikin silindrindən kənar olması prosesi gedir.

Dizel yanacağılarının ən mühüm istismar xassələri olan tez alovlanma və səlis yanma, təzyiqin normal artmasını (tədricən) və səssiz, mülayim işləməsini təmin edir. Yanacağıın alovlanma xassəsi onun kimyəvi və fraksiya tərkibindən asılıdır. Şübhəsiz ki, bu da ilk növbədə yanacağıı təşkil edən komponentlərin öz-özünə alışma temperaturunu təmin edir. Məlumdur ki, ən aşağı öz-özünə alışma temperaturuna – parafinlər, ən yüksəyinə isə aromatiklər (500-600°C tərtibdə) malikdirlər. Naftenlər isə aralıq yer tutur. Ona görə də parafin əsaslı neftlərdən alınan dizel yanacağılarının istismar keyfiyyəti daha yüksək olur. Əksinə aromatik sıra karbohidrogenlərilə zəngin fraksiyalar dizel yanacağıları kimi yararsız hesab olunur. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, öz-özünə alışmanın yubanma dövrünün minimum olması mühərrikin səlis işləməsini təmin edir. Bu müddətin qiymətinə təkcə öz-özünə alışma temperaturunun təsiri deyil, həmçinin alovqabağı oksidləşmə prosesinin xarakteri də təsir edir. Oksidləşmə və termiki parçalanma reaksiyaları nə qədər tez gedərsə hava-yanacaq qarışığında aşağı temperaturda öz-özünə alışa bilən peroksidlərin, aldehidlərin və başqa oksigen saxlayan birləşmələrin toplanmasına bir o qədər çox imkan yaranar, yanacağıın öz-özünə alışmasının yubanma dövrü isə o qədər az olar. Beləliklə də, normal yanma baş verər.

Yubanma müddətinin çox olması silindrdə həddən artıq yüksək təzyiqin əmələ gəlməsinə, mühərrikin yeyilməsinə və nəhayət silindrdə zahirən detonasiyaya bənzər taqqıltının əmə-

lə gəlməsinə səbəb olur.

Öz-özünə alışmaya qədər (alovqabağı) dövrdə yanacağı oksidləşməyə davamlılığı, həmçinin onun kimyəvi tərkibindən də asılıdır. Aromatiklərə nisbətən düz zəncirli karbohidrogenlər daha asan oksidləşir və parçalanır.

Göstərilənlərdən aydın olur ki, dizel mühərriklərində «taqqıltı» və karbürator mühərriklərində detonasiya bir-birinin əksi olan səbəblərdən baş verir. Karbürator mühərriklərində təzyiq və temperaturun artmasına səbəb olan detonasiyanı törədən amillər (sıxılma dərəcəsinin artması, qarışığın kasıblaşması və başqa), dizel mühərriklərində yanacağın tez öz-özünə alışmasını yaxşılaşdırır və «taqqıltının» əmələgəlmə ehtimalını azaldır. Bu, eyni zamanda yanacağın kimyəvi və fraksiya tərkibinə də aiddir. Detonasiya davamlılığı yüksək olan karbohidrogenlərin (aromatik və şaxəli karbohidrogenlər) öz-özünə alışma temperaturları yüksək olur, alovlanmanın yubanma dövrü artır, bu isə mühərrikin sərt işləməsinə səbəb olur.

Yüksək oktan ədədli yanacaqlar (həmçinin komponentlər) dizeldə taqqıltı əmələ gətirməklə yanır. Benzinin detonasiya davamlılığının təyininə olduğu kimi, karbohidrogenlərin və yanacağın alışma xassəsini müəyyən edərkən, laboratoriya sınaq qurğusunda etalon yanacaq ilə müqayisə üsulundan istifadə olunur.

Dizel yanacaqlarının xassələri. Karbürator yanacaqlarının antidetonasiya xassəsi oktan ədəd ilə ifadə olunduğu halda, dizel yanacaqlarının xassələri isə setan ədəd ilə xarakterizə olunur. **Setan ədədi** (SƏ) olaraq, standart sınaq şəraitində öz-özünə alışma temperaturu tədqiq olunan yanacağın öz-özünə alışma temperaturuna ekvivalent etalon qarışıqdakı setanın miqdarı (həcmi) götürülür. Etalon qarışıq kimi, setan (n-heksadekan) ilə α -metilnaftalinin müxtəlif nisbətlərdə qarışığı götürülür. Şərti olaraq, setanın setan ədədi yüz, α -metilnaftalininki isə sıfır qəbul olunur. Bu ədəd dizel yanacaqları üçün 40-50 vahid intervalında normalaşdırılmışdır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, setan ədədi yalnız yanacağın öz-özünə alışmasını xarakterizə etməyib, eyni zamanda onun bir çox

başqa istismar keyfiyyətlərini də lazımi qədər əks etdirir. Məsələn, yanacağın setan ədədi nə qədər yüksək olursa, onun mühərriki işəsalma xassəsi yaxşı, öz-özünə alışmanın yubanma müddəti az, yanacağın yanma dərəcəsi yüksək, kənar olan qazlarda tüstünün miqdarı az olur və yanacağın yanma kamerasında və forsunkalarda qurum əmələ gətirməyə meylli azalır.

Setan ədədini hesablamaq üçün aşağıdakı düsturlardan istifadə etmək olar: məsələn, onların d_4^{20} -də sıxlığına və kinematik özlülüyünə (v_{20}) görə:

$$S\Theta = \frac{(v_{20} + 17,8) \cdot 1,5879}{d_4^{20}},$$

və ya karbohidrogen tərkibinə görə, setan ədədi hesablanır:

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

burada, P, N, A – uyğun olaraq parafin, naften və aromatik karbohidrogenlərin miqdarını göstərir.

Bu düsturlarla hesablanmış setan ədədi təxmini qiymət olur. Bunlar setan ədədini artıran aşqar əlavə edilmiş və həmçinin tərkibində benzin olan yanacaqlar üçün tətbiq olunmur. Yanacağın sıxlığına və 50%-nin distillə temperaturuna görə (ГОСТ-27768-88 üzrə) setan ədədini daha dəqiq hesablamaq (setan indeksi) olur:

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

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

Bu düsturdan yalnız neftin birbaşa emalından alınan məhsulların setan indeksinin hesablanmasında istifadə olunur. Dizel yanacaqlarının setan indeksini nomaqram (şəkil 5.3) ilə də

təyin etmək olar.

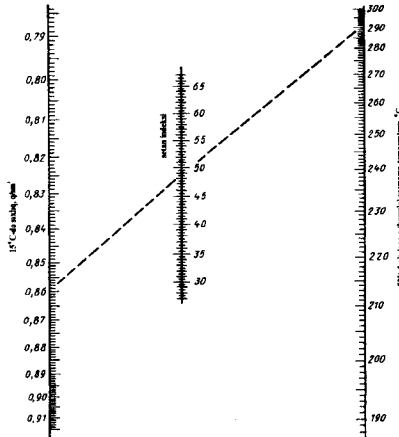
Xarici (MDB-dən kənar) ölkələrdə yanacağıın alışma qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün setan ədədi ilə yanaşı, dizel indeksindən də istifadə olunur. Dizel indeksi (Dİ) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$Dİ = t_{and}/100,$$

burada, t_{an} – anilin nöqtəsi [$^{\circ}C$ -lə təyin olunur və $^{\circ}F$ (Farenqeyt) üzrə hesablanır, $1^{\circ}F = 9,5^{\circ}C + 32$]; d – sıxlıqdır.

Yanacağıın dizel indeksi ilə setan ədədi arasında belə bir asılılıq vardır:

dizel indeksi	20	30	40	50	62	70	80
setan ədədi	30	35	40	45	55	60	80



Şəkil 5.3. Setan indeksini təyin etmək üçün nomogram

Dizel yanacağılarının özlülüyü və sıxlığı onun istismar keyfiyyətini xarakterizə edən göstəricilərdən biri hesab olunur.

Özlülük və sıxlıq dizel mühərrikində buxarlanma prosesini və qarışıq əmələ gətirməni müəyyən edir. Belə ki, yanacaq məşəlinin quruluşu və forması, əmələ gələn damcıların ölçüləri,

damcıların yanma kamerasının bütün məsafələrdə yayılması, özlülük və sıxlıqdan asılıdır. Sıxlıq və özlülüyn aşağı olması, yanacağın daha yaxşı tozlanmasını təmin edir; bu göstəricilərin artması ilə damcıların diametri də artır və onların tam yanması getmir, nəticədə yanacağın xüsusi sərfi və kənar olan qazlarda tüstünün miqdarı artır. Yanacağın özlülüynün artması ilə yanacaq sistemində müqavimət artır, nasosun dolması çətinləşir, bu isə onun işində pozğunluq (qeyri-müntəzəmlik) yaradır. Yanacağın nasosla verilməsinin temperaturdan asılılığı aşağıdakı kimidir:

yanacağın temperaturu, °C	+10	-30	- 40	-50
nasosun püskürməsi, kq/saat	850	830	810	300

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

Müəyyən hissələrin yeyilməsi yanacağın özlülüynündən asılıdır. Yanacağın özlülüynünün aşağı sərhədi, onun yüksək yağlama qabiliyyətini təmin edir və bu da yanacaq cihazlarının konstruktiv xüsusiyyətlərindən və onun istismar şəraitindən asılıdır. İti sürətli müasir dizel mühərrikində yanacağın özlülük həddi 1,8-7,0 mm²/s olduqda, yanacaq cihazlarında təcrübi olaraq yeyilmə müşahidə edilmir.

Yanacağın özlülüynü onun karbohidrogen tərkibindən asılıdır. Qərbi Sibir neftlərindən alınan və tərkibində parafin-naften karbohidrogenləri üstünlük təşkil edən yay dizel yanacağının 20°C temperaturda özlülüynü 3,5-4 mm²/s; Saxalin neftindən alınan naften-aromatik karbohidrogenlər üstünlük təşkil edən həmin tərkibli (qaynama temperaturu) yanacağın özlülüynü – 5,5-6,0 mm²/s olur. Emal olunan neftlərin karbohidrogen tərkibinin müxtəlif olması ilə əlaqədar dizel yanacaqlarının özlülüynü çox geniş intervalda normalaşdırılmışdır: həmin intervalı kiçil-

tmə cəhdləri onun istehsal ehtiyatının azalmasına səbəb olur, bununla yanaşı qaynama temperaturu sonunun aşağı salınması lazım gəlir. Xarici ölkələrdə kinematik özlülük adətən 40°C temperaturda, MDB ölkələrində isə 20°C temperaturda normalaşdırılmışdır.

Üç sinif karbohidrogenlərdən ən aşağı özlülüyə parafin karbohidrogenləri malikdir. Bu sinif karbohidrogenlərin özlülüyü soyudarkən az dərəcədə dəyişir, yəni temperatur-özlülük əyrisi daha yataq olur. Yan zəncirdə iki-üç karbon atomu saxlayan şaxələnmiş quruluşlu parafinlər isə daha yüksək özlülüyə malikdirlər. Lakin soyudulduqda onların özlülüyü normal quruluşlu parafinlərə nisbətən daha kəskin dəyişir. Karbohidrogen molekulunda naften və aromatik həlqələr olduqda özlülük artır, özlülüyn temperaturdan asılılığı isə pisləşir. Molekul kütləsi monotsiklik karbohidrogenlərlə eyni olan bitsiklanlar nəinki yüksək özlülüyə malik olur, eyni zamanda onların özlülük-temperatur asılılığı daha dik əyri ilə xarakterizə olunur.

Dizel yanacaqlarının aşağı temperatur xassələri bulanma temperaturu – t_b , donma temperaturu – t_d , və son süzülmə temperaturu – $t_{s,s}$ kimi, göstəricilərlə xarakterizə olunur. Bu göstəricilərlə yanacağın anbarlarda saxlanma və işlənmə şəraiti müəyyən olunur. Dizel yanacaqlarının çoxunun t_b və t_d temperaturları arasında fərq 5-7°C olur.

Əgər dizel yanacağına depressor (donma temperaturunu aşağı salan) aşqarı əlavə olunmamışdırsa, onda onun $t_{s,s}$ -si t_b -yə bərabər və ya 1-2°C aşağı olur. Depressor əlavə olunduqda isə yanacağın $t_{s,s}$ -si t_b -dən 10°C və daha çox aşağı olur.

Dizel yanacaqlarının tərkibində ərimə temperaturu yüksək olan çox sayda karbohidrogenlər olur. Hər bir sinif karbohidrogen üçün müəyyən qanunauyğunluğun olması da məlumdur, yəni karbohidrogenlərin molekul kütləsi və qaynama temperaturu artdıqca onların ərimə temperaturları da artır. Ancaq ərimə temperaturuna karbohidrogenlərin quruluşu daha ciddi təsir edir. Eyni molekul kütləsinə malik, lakin müxtəlif quruluşlu karbohidrogenlərin ərimə temperaturları ola bilsin ki,

çox geniş intervalda dəyişsin.

Normal quruluşlu uzun zəncirli karbohidrogenlərin ərimə temperaturu daha yüksək olur. Aromatik və naften karbohidrogenlərin ərimə temperaturları aşağı olur (benzol və p-ksilol müstəsna olmaqla), lakin bu karbohidrogenlər normal quruluşlu uzun yan zəncir saxladıqda onlar daha yüksək temperaturda əriyir. Çox şaxələnmiş parafin karbohidrogenlərin və ya bu cür yan zəncir saxlayan aromatik və ya naftenlərin donma temperaturu aşağı düşür.

Dizel yanacaqlarını soyudarkən ilk növbədə normal quruluşlu parafinlər çökür. Bu zaman yanacağın bulanma temperaturu, onun tərkibində olan n-parafinlərin ümumi cəmindən asılı olmur. Belə ki, təcrübi olaraq eyni miqdar n-parafinlər saxlayan müxtəlif fraksiyaların bulanma temperaturları nəzərə çarpacaq qədər bir-birindən fərqlənir.

Bulanma temperaturuna n-parafinlərin tərkibinin çox böyük təsiri vardır. Yüksək ərimə temperaturuna malik n-parafinin hətta az miqdarı bulanma temperaturunun kəskin artmasına səbəb olur.

Yay dizel yanacağının tərkibinə C_6-C_{27} , qış dizel yanacağının tərkibinə isə C_6-C_{19} n-parafinlər daxil olur.

Tələb olunan bulanma və donma temperaturuna malik qış yanacağı almaq üçün onun fraksiya tərkibi yüngülləşdirilir. Məsələn, $t_d = -35^\circ C$ və $t_b = -25^\circ C$ olan dizel yanacağı almaq tələb olunursa, onda yanacağın qaynama sonunu $360^\circ C$ -dən $320^\circ C$ -ə qədər azaltmaq lazım gəlir. $t_d = -45^\circ C$ və $t_b = -35^\circ C$ xassəli yanacaq almaq üçün isə qaynama sonu $280^\circ C$ -ə qədər azaldılır. Belə hallarda xam neftə görə alınan dizel yanacağının miqdarı azalır. Bunun qarşısını almaq üçün qış yanacağının istehsalında depressor aşqarından istifadə olunur. Eyni zamanda aşqar istifadə etməklə son süzülmə temperaturunu $10-15^\circ C$ (donma temperaturunu isə $15-20^\circ C$) aşağı salmaq olur. Aşqarın əlavə edilməsi isə yanacağın bulanma temperaturuna təsir etmir. Bu, aşqarın təsir mexanizmi ilə əlaqədardır. Bulanma temperaturunu yalnız yanacağı deparafinləşdirməklə (seolitlər, karbamid, katalitik) aşağı salmaq olur.

Çox hallarda donma temperaturunu aşağı salmaq üçün yay dizel yanacağı ilə reaktiv mühərrik yanacağının və ya benzinin qarışığından istifadə olunur. Daha aşağı temperaturda qaynayan komponentlərlə dizel yanacaqlarını durulaşdırdıqda sonuncunun (yəni durulaşdırıcının) miqdarını 80%-ə qədər götürmək lazım gəlir. Bu halda isə mühərrikdə yeyilmə artır və setan ədədi aşağı düşür.

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

Yanacağın təmizliyi süzülmə əmsali ilə müəyyən olunur. Süzülmə əmsali olaraq atmosfer təzyiqində BFDT süzgəç kağızından süzülən yanacağın onuncu 2 ml hissəsinin süzülmə vaxtının, birinci 2 ml hissənin süzülmə vaxtına olan nisbəti qəbul olunur. Dizel yanacağının süzülmə əmsali üçdən yuxarı olmamalıdır. Yanacağın süzülməsinə onun tərkibində olan su, mexaniki qarışıqlar, qatran maddələri və naften turşularının duzları təsir edir. Əmtəə dizel yanacaqlarının tərkibində əsas etibarilə 0,002-dən 0,008%-ədək (kalsium-hidrid metodu ilə təyin olunur) həll olmuş su olur. Göstərilən miqdar su süzülmə əmsalına təsir etmir. Yanacaqda həll olmayan suyun 0,01% və daha çox miqdarı süzülmə əmsalının qiymətinin artmasına səbəb olur. Ancaq bu faktorun təsiri birmənalı deyil, yanacaqda səthi-aktiv naften turşularının duzları və qatran maddələri, emulsiya şəklində olan suyun yanacağın süzülməsinə təsirini artırır.

Yanacağın qələvilərlə təmizlənməsi zamanı yaranan naften turşularının sabunlarının $(15-20) \cdot 10^{-4}$ % miqdarı süzülmə əmsalının 2-dən 5-ədək artmasına səbəb olur.

Yanacağı çirkləndirən mexaniki qarışıqların ölçüləri 4,0 mmk-dan böyük olur. Yanacaq nasosundakı bəzi sürtünən səthlər arasındakı boşluğun ölçüsü isə 1,5-4,0 mmk olur. Buna görə də yanacağın tərkibində olan mexaniki qarışıqlar yanacaq cihazlarındakı sürtünən səthlərin çox sürətlə yeyilməsinə səbəb olur. Bu səbəbdən yanacağın təmizlənməsinə uyğun tələblər qoyulur. Neft emalı müəssisələrində buraxılan əmtəə dizel ya-

nacaqlarının tərkibində 0,002-0,004% mexaniki qarışıqlar olur. Bu miqdarın başqa faktorlara mənfi təsiri istisna olmaqla süzülmə əmsalına təsiri olmur.

Yanacaqların *korroziya aqressivliyini* xarakterizə edən aşağıdakı keyfiyyət göstəricilərindən (standart kimi) istifadə olunur: ümumi kükürdün, merkaptan və hidrogen-sulfid kükürdünün miqdarı, suda həll olan turşu və qələvinin miqdarı.

Müasir texnologiya ilə alınan dizel yanacaqlarının tərkibində praktiki olaraq metal səthini korroziyaya uğrada biləcək qədər elementar kükürd və hidrogen-sulfid olmur. Yanacağın tərkibində elementar kükürd və hidrogen-sulfidin varlığına mis lövhə üzərində sınaq üsulu ilə nəzarət edilir. Yanacağın tərkibində sərbəst kükürdün miqdarı 0,0015%, hidrogen-sulfidinki isə 0,0003%-dən çox olmamalıdır.

Ümumi kükürdün miqdarı yanacağın metal səthinə qarşı korroziya aqressivliyini az xarakterizə edir. Kükürdün miqdarının 0,18%-dən 1,0%-ə, merkaptan kükürdünün az miqdar 0,005-dən 0,009%-ə qədər artması ilə yanacağın korroziya aktivliyi demək olar ki dəyişmir.

Dizel yanacağının korroziya aqressivliyinə hidrotəmizləmə dərinliyinin təsiri böyükdür, belə ki, proses zamanı kükürlü və aromatik birləşmələrlə yanaşı, səthi-aktiv maddələr də yanacağın tərkibindən kənar olur, nəticədə yanacağın metal səthini müdafiə xassəsi zəifləyir. Yanacağın tərkibindən səthi-aktiv maddələr kənar edildikdə, yanacağın metalın səthindən nəmi sıxışdıraraq çıxarma və müdafiə pərdəsi əmələ gətirmə qabiliyyəti azalır.

Dizel yanacaqlarının korroziya aqressivliyi əsasən merkaptan kükürdünün miqdarından asılıdır. Belə ki, merkaptan kükürdünün miqdarı 0,01%-dən (bu miqdar ГОСТ normasıdır) 0,06%-ə qədər çoxaldıqda korroziya iki dəfədən çox artır. Dizel yanacaqlarında merkaptan kükürdünün korroziya aqressivliyi, merkaptidlərin əmələgəlmə prosesini sürətləndirən sərbəst su və həll olmuş oksigenin iştirakı ilə əsaslı surətdə asılıdır.

Birbaşa distillə dizel yanacaqları, hidrotəmizləmədən alı-

nan fraksiya ilə müqayisədə daha yüksək müdafiə xassəsinə malikdir. Katalitik krekinq qazoylunun müdafiə xassəsi nisbətən aşağı olur. Yanacağın müdafiə xassəsi fraksiya tərkibindən az asılıdır. Eyni texnologiya üzrə alınan qış və yay yanacaqlarının müdafiə xassəsi təxminən eyni olur. Yüksək korroziya və yeyilmənin baş verməsinə səbəb yanacağın tərkibində metalların olmasıdır.

Dizel yanacaqlarının yeyilməyə qarşı xassəsi. İti sürətli dizel mühərriklərində yanacaq sürtünən hissələr üçün yağlayıcı vasitə hesab olunur. Yanacaqların yağlama xassəsi yağlara nisbətən aşağı olur. Çünki yağlara nisbətən yanacağın tərkibində səthi-aktiv maddələrin miqdarı və özlülüyü aşağı olur. Səthi-aktiv maddələrin miqdarının, özlülüyünün və qaynama temperaturunun artması ilə yanacağın sürtünməyə qarşı xassəsi də yaxşılaşır.

Kükürdün miqdarına görə dizel yanacaqlarına qarşı qoyulan ciddi tələblərlə və ekoloji təmiz yanacaqlara keçidlə əlaqədar olaraq onların hidrotəmizlənməsi daha sərt şəraitdə aparılır. Bu zaman dizel yanacaqları kükürd, azot və oksigen saxlayan birləşmələrdən təmizlənir və bu da yanacağın yağlama qabiliyyətinə mənfi təsir göstərir. Buna görə də dizel yanacaqlarının yağlayıcı xassəsini artırmaq üçün ən real üsul, yeyilmənin qarşısını alan aşqarlardan istifadə etməkdir.

Dizel yanacaqlarının kimyəvi stabilliyi – onun nəqli, istismarı və xüsusilə saxlanma zamanı oksidləşməyə qarşı davamlılığı ilə xarakterizə olunur. Bu problem, neftin dərin emalı və əmtəə dizel yanacaqlarının tərkibinə ikinci emaldan alınan orta distillat fraksiyalarının (katalitik krekinqin yüngül qazoylu, visbrekinq, koklaşma) əlavə edilməsilə əlaqədar meydana çıxır. İkinci emal məhsullarının tərkibində doymamış karbohidrogenlər, o cümlədən diolefinlər və ditsikloolefinlər, həmçinin xeyli miqdar kükürlü, azotlu və qatranlı birləşmələr olur. Heteroatomlu birləşmələrin olması (xüsusilə, doymamış birləşmələrlə birlikdə), onların oksidləşdirici polimerləşməsinə və polikondensləşməsinə imkan yaradır. Bu isə qatran və çöküntünün əmələ gəlməsinə səbəb olur. Azotlu və kükürlü bir-

ləşmələr ən güclü qatran və çöküntü əmələ gətirici promotorlar hesab olunurlar.

Kimyəvi sabillik yanacaqda əmələ gələn çöküntünün miqdarı (mq/100 ml) ilə müəyyən edilir. Katalitik krekinq qazoyunun kimyəvi sabilliyi birbaşa distillə və ya hidrotəmizləmədən sonra alınan distillat fraksiyalarından xeyli aşağı olur.

5.7. Dizel yanacaqlarının çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi

Neft emalı sənayesində üç markada dizel yanacaqları istehsal olunur (cədvəl 5.12): havanın temperaturu 0°C və daha yüksək olduqda işlədilən yay – II; -20°C temperatura qədər işlədilən qış – 3 (bu halda dizel yanacağının $t_{\text{don}} < -35^{\circ}\text{C}$ və $t_b < -25^{\circ}\text{C}$, yaxud -30°C temperatura qədər işlədilən qış yanacaqlarında $t_{\text{don}} < -45^{\circ}\text{C}$ və $t_b < -35^{\circ}\text{C}$ olmalıdır) və -50°C temperatura qədər işlədilən arktika – A. II və 3 markalı dizel yanacaqlarında kükürdün miqdarı I növ yanacaqlar üçün 0,2%-dən və II-növ yanacaqlar üçün – 0,5%-dən, A-markalılarda isə – 0,4%-dən çox olmur. Dizel yanacaqlarına olan tələbatı ödəmək üçün istehlakçı ilə razılaşmaqla bulanma temperaturu normalaşmamış, donma temperaturu 0°C olan yanacaqların tətbiqi və emalına icazə verilir.

Dizel yanacaqları üçün aşağıdakı şərti işarələr qəbul olunmuşdur: kükürdün miqdarı və alışıma temperaturu nəzərə alınmaqla yay (II – 0,2-40), kükürdün miqdarı və donma temperaturu nəzərə alınmaqla qış (3 – 0,2-mənfi 35). Arktika yanacaqları üçün şərti işarə olaraq yalnız kükürdün miqdarı göstərilir: A – 0,2.

Kükürdün miqdarına görə dövlət standartının (MDB dövlətlərində) tələblərini təmin edən dizel yanacaqları birbaşa qovma və hidrotəmizləmədən alınan fraksiyaların müxtəlif nisbətlərdə qarışığından alınır. Hidrotəmizləmə üçün xammal olaraq ikinci emal və birbaşa distillədən alınan orta-distillat fraksiyalarından, bir çox hallarda isə katalitik krekinqin yüngül qazoyl və birbaşa qovulmadan alınan dizel yanacağının qarışığından istifadə olunur. Birbaşa qovulmuş fraksiyalarda emal-

dan asılı olaraq kükürdün miqdarı 0,8-1,0%, (kükürdlü neftlər üçün), hidrotəmizlənmiş fraksiyalarda isə onun miqdarı 0,08-0,1% intervalında dəyişir. İxrac dizel yanacaqlarında (MDB ölkələri) kükürdün miqdarı 0,2% olur (cədvəl 5.13-də).

Cədvəl 5.12. Dizel yanacaqlarının xarakteristikaları
(ГОСТ 305-82)

Göstəricilər	Markalar üçün normalar		
	Л	З	А
Setan ədədi, azı	45	45	45
Fraksiya tərkibi:			
50%-nin qovulma temperaturu, °C, çoxu	280	280	255
90%-nin qovulma temperaturu (qovulmanın sonu), °C, çoxu	360	340	330
Kinematik özlülük, 20°C-də, mm ² /s	3,0-6,0	1,8-5,0	1,5-4,0
Donma temperaturu, °C, iqlim qurşağı üçün, çoxu:			
Mülayim	-10	-35	-
Soyuq	-	-45	-55
Bulanma temperaturu, °C, çoxu, iqlim qurşağı üçün:			
Mülayim	-5	-25	-
Soyuq	-	-35	-
Bağlı tigeldə alışma temperaturu, °C, azı:			
qaz-turbin, gəmi və teplovoz dizelləri üçün	62	40	35
Ümumi təyinatlı dizellər üçün	40	35	30
Yanacaqda kükürdün kütlə payı, %, çoxu:			
I növ üçün	0,20	0,20	0,20
II növ üçün	0,50	0,50	0,40
Merkaptan kükürdünün kütlə payı, %, çoxu	0,01	0,01	0,01
Yanacaqda həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ , çoxu	40	30	30
Turşuluq, mqKOH/100sm ³ , yanacaqda, Çoxu	5	5	5
Yod ədədi, q J ₂ /100 yanacaqda, çoxu	6	6	6
Külü, %, çoxu	0,01	0,01	0,01
10% qalıqda koks, %, çoxu	0,20	0,30	0,30
Süzülmə əmsalı, çoxu	3	3	3
Sıxlıq, 20°C-də, kq/m ³ , çoxu	860	840	830

Qeyd. Л, З, А markalı yanacaqlar üçün: hidrogen-sulfid, suda həll olan turşu və qə-ləvilər, mexaniki qarışıqlar və su – olmur, mis lövhə üzərində sınaqda dözur.

Cədvəl 5.13. İxrac dizel yanacaqlarının xarakteristikaları
(TŞ 38. 401-58-110-94)

Göstəricilər	Markalar üçün normalar	
	DLG	DZG
Dizel indeksi, azı	53	53
Fraksiya tərkibi: qovulma temperaturu, °C, çoxu	280	280
50%		
90%	340	330
96%	360	360
Kinematik özlülük, 20°C, mm ² /s	3,0-6,0	2,7-6,0
Temperatur, °C:		
Donma, çoxu	-10	-35
Süzülmə, azı	-5	-25
Bağlı tigəldə alışma, azı	65	60
Yanacaqda kükürdün kütlə payı, %, çoxu:		
I növ	0,2	0,2
II növ	0,3	-
Mis lövhə üzərində sınaq	Tab gətirir	
Turşuluq, mçKOH/100sm ³ , çoxu	3,0	3,0
Külü, %, çoxu	0,01	0,01
10% qalıqda koks, %, çoxu	0,2	0,2
Rəngi, ЦHT vahidi, çoxu	2,0	2,0
Mexaniki qarışıqın miqdarı	Olmur	
10°C-də şəffaflıq	Şəffaf	
20°C-də sıxlıq, kq/m ³ , çoxu	860	845

İxrac dizel yanacaqları kükürdün miqdarına qoyulan tələblərdən asılı olaraq, birbaşa qovulmuş dizel fraksiyalarının hidrotəmizlənməsindən alınır. Sifarişçilərin tələbi nəzərə alınaraq, onun keyfiyyəti üçün dizel indeksləri müəyyən olunur. Bundan başqa suyun miqdarının və süzülmə əmsalinin təyininin əvəzinə ekspress üsulla yanacağın şəffaflığı müəyyən edilir.

Depressor aşqarlı qış dizel yanacaqları. 1981-ci ildən başlayaraq (cədvəl 5.14-də) ДЗП markalı qış dizel yanacağı istehsal olunur. O, $t_{bul} = -5^{\circ}\text{C}$ olan yay dizel yanacağı əsasında alınır. Cüzi miqdar aşqarın əlavə olunması tam süzülmə temperaturunun 15°C -ə qədər, donma temperaturunun isə -30°C -ə qədər aşağı düşməsinə səbəb olur və yay dizel yanacağının qış mövsümündə -15°C -ə qədər temperaturda istifadə olunmasına imkan verir.

Cədvəl 5.14. Depressor aşqarlı qış dizel yanacaqlarının xarakteristikaları

Göstəricilər	Markalar üçün norma		
	ДЗп	ДЗп-15/25	Дap-35/45
	ТШ.88. 101889-81	ТШ.38. 401-58-36-92	
Setan ədədi, azı	45	45	40
Fraksiya tərkibi: temperaturda qovulur, °C, çoxu:			
50%	280	280	280
90% (qovulmanın sonu)	360	360	340
Ümumi təyinatlı dizel yanacaqları üçün kinematik özlülük, 20°C-də, mm ² /s	3,0-6,0	1,8-6,0	1,5-5,0
Temperatur, °C, çoxu:			
Donma	-30	-35	-55
Bulanma	-5	-15	-35
Tam süzülmə	-15	-25	-45
Bağlı tigeldə alışıma temperaturu, °C, azı:			
Ümumi təyinatlı dizel yanacaqları üçün	40	40	35
Gəmi və buxar istilik dizel yanacaqları üçün	62	35	30
Yanacaqda kükürdün kütlə payı, %, çoxu:			
I növ	0,2	0,2	0,2
II növ	0,5	0,5	0,4
Merkaptan kükürdünün kütlə payı, %, çoxu	0,01	0,01	0,01
Baza yanacağında həqiqi qatranın Qatılığı, mq/100sm ³ , çoxu:	40	-	-
Yanacağın turşuluğu, mq KOH/100 sm ³ , çoxu:	5	5	5
Yod ədədi, qJ/100 q yanacaq, çoxu:	6	5	5
Külü, %, çoxu:	0,01	0,01	0,01
10% qalıqda koks, çoxu:	0,3	0,2	0,2
Süzülmə əmsalı, çoxu:			
Baza yanacağı üçün	2,0	-	-
Aşqarlı yanacaq üçün	3,0	3,0	3,0
Sıxlıq, 20°C, kq/m ³ , çoxu:	860	860	840
Rəngi, ЦHT vahidi, çoxu:	2,0	2,0	2,0

Qeyd. Bütün markalı yanacaqlar üçün: hidrogen-sulfid, suda həll olan turşu və qələvilər, mexaniki qarışıqlar və su – olmur; mis lövhə üzərində sınaqda – tab gətirir.

İqlim şəraiti -25 və -45°C temperatur olan soyuq rayonlarda işlətmək üçün dizel yanacaqları istehsal olunur. Texniki şərtlərə uyğun olaraq iki markada yanacaq alınır: ДЗп-15/25

(bulanma temperaturu -15°C olan baza dizel yanacağı, tam süzülmə temperaturu -25°C olan – əmtəə yanacağı) və Arktika dizel yanacağı Dap – $-35/-45$ (bulanma temperaturu -35°C olan baza dizel yanacağı, tam süzülmə temperaturu -45°C olan – əmtəə yanacağı).

Əsasən iki markada ekoloji təmiz yay (ДЛЭЧ-В və ДЛЭЧ), bir markada isə qış dizel yanacaqlarının (ДЗЭЧ) buraxılması nəzərdə tutulur. Bu yanacaqlarda kükürdün miqdarı çoxu $0,05\%$ -ə qədər (I növ) və $0,1\%$ -ə qədər (II növ) olur.

Aromatik karbohidrogenlərin miqdarına görə qoyulan şərt (tələblər) nəzərə alınaraq, normalar qəbul edilmişdir: ДЛЭЧ-В markalı yanacaq üçün çoxu 20% , ДЗЭЧ markalı yanacaq üçün çoxu 10% (cədvəl 5.15).

Cədvəl 5.15. Ekoloji təmiz dizel yanacaqlarının xarakteristikaları
(TŞ 38. 1011348-90)

Göstəricilər	Markalar üçün normalar		
	ДЛЭЧ-В	ДЛЭЧ	ДЗЭЧ
Setan ədədi, azı:	45	45	45
Fraksiya tərkibi:			
Qovulma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, çoxu: 50%	280	280	280
96% (qovulmanın sonu)	360	360	340
Kinematik özlülük, 20°C , mm^2/s	3,0-6,0	3,0-6,0	1,8-5,0
Temperatur, $^{\circ}\text{C}$, çoxu:			
Donma	-10	-10	-35
Tam süzülmə	-5	-5	-25
Bağlı tigeldə alışıma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, azı:			
Qaz-turbin, gəmi və teplovoz dizelləri üçün	400	40	35
Ümumi təyinatlı dizellər üçün	62	62	40
Yanacaqda kükürdün kütlə payı, $\%$, çoxu:			
I növ	0,05	0,05	0,05
II növ	0,1	0,1	0,1
Mis lövhə üzərində sınaq	tab gətirir		
Turşuluq, $\text{mq KOH}/\text{sm}^3$ yanacaqda, çoxu:	5,0	5,0	5,0
Külü, $\%$, çoxu	0,01	0,01	0,01
10% -li qalıqda koks, $\%$, çoxu	0,2	0,2	0,2
Rəng, ЦНТ vahidi, çoxu	2,0	2,0	2,0
Su və mexaniki qarışıqların miqdarı	Olmamalı		
20°C -də sıxlıq, kq/m^3 , çoxu	860	860	840
Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, $\%$, çoxu:	20	-	10

Ekoloji təmiz yanacaqlar dizel yanacağının hidrotəmizlənməsi ilə istehsal olunur, həm də xammal olaraq ikinci proseslərin distillat fraksiyalarının hidrotəmizlənməsinə də icazə verilir.

5.8. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlar

Reaktiv mühərriki ilə işləyən təyyarələrin hərəkəti Nyutonun üçüncü qanununa – (təsir əks təsirə bərabərdir) əsaslanır. Bu qanuna əsasən hər bir təsir qüvvəsi qiymətə (kəmiyyətə) özünə bərabər və istiqamətə əks başqa bir qüvvənin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Reaktiv mühərriki ilə işləyən təyyarələrdə uçuşu təmin edən qüvvə də Nyutonun bu qanununa tabedir.

Müasir aviasiya əsasən hava-reaktiv mühərriklərlə (HRM) təchiz olunur. Bu mühərriklərdə yanacaq, eləcə də əvvəlcədən kompressorda sıxılaraq qızmış hava eyni vaxtda arasıkəsilmədən yanma kamerasına verilir. Mühərrikin işə salınmasında, yəni işçi qarışığının yandırılmasında kənardan verilən qığılcımdan istifadə olunur. Yanma kamerasında alınan qazlar turbinə daxil olur. Alınan istilik enerjisinin bir hissəsi turbinin təkərlərini hərəkətə gətirən, həmçinin yanacaq və yağ nasoslarını işlədən mexaniki enerjiyə çevrilir. Turbinin valı hesabına kompressorun rotoru da hərəkətə gəlir. Yanacağın yanma məhsulları turbindən qaz axını şəklində reaktiv soplarda genişlənərək yüksək sürətlə oradan atmosfərə çıxır və reaktiv güc yaradır. Yaranmış güc hesabına təyyarənin uçuşu təmin olunur.

HRM-də yanacaq nasos vasitəsilə çox da yüksək olmayan təzyiqlə (0,02-0,03 MPa) xırda məsaməli süzgecdən keçərək yüksək təzyiq yaradan əsas yanacaq tənzimləyici nasosa verilir. Sonuncunun köməyiylə yanacaq forsunkalarla güclü burulğan axınlı qızmış hava olan yanma kamerasına püskürülür. Bu, həm yanacağın buxarlanma səthinin artmasını, həm də onun buxarlarının mühərrikin yanma kamerasında bərabər paylanmasını təmin edir.

Turboreaktiv mühərriklərdə yanacaq yağ-yanacaq radiatorlarından keçərək sürtgü yağının temperaturunu aşağı salır, yəni soyuducu vasitə funksiyasını yerinə yetirir. Bununla yanaşı, yanacaq nasosunun sürtünən hissələrinin yeyilməsinin qarşısı alınır. Tənzimləyici cihazla yanacağın verilməsi tənzimlənməklə təyyarənin uçuş sürəti nizamlanır.

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

Mühərrikin daha etibarlı və fasiləsiz işləməsinin təmin olunması üçün reaktiv mühərrik yanacaqları aşağıdakı xassələrə malik olmalıdır.

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların əsas xassələri.

Müasir reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlar qarşısında qoyulan tələblər: yanacağın tam yanmasının təmin olunması üçün yüksək buxarlanma; təyyarənin uzaq məsafəyə uçmasını əvvəlcədən müəyyən edən yanma istiliyi və tam yanma; yanacağın yanma kamerasına verilməsini təmin etmək üçün aşağı temperatur və çalxalanma; termooksidləşməyə qarşı yüksək kimyəvi davamlığı ilə xarakterizə olunması, çöküntü əmələ gətirməyə az meyilliliyə, materiallarla yaxşı uyuşmaya; metal səthinə qarşı korroziya aqressivliyinin aşağı olması və texniki rezin məmulatlarına təsirin olmamasına; yanacaq cihazlarının hissələrinin yeyilməsinin qarşısını almağa; statik elektrik yükünün toplanmasına təsir edən antistatik kimi xassələrə malik olmalıdır.

Buxarlanma. Reaktiv yanacaqlarının ən vacib xassələrindən biri onun buxarlanmasıdır. Buxarlanma yanacağın stabil yanma müddətinə, tam yanmasına, yanma kamerasında qurum əmələ gətirməsinə, yanacaq nasosunun stabil işləməsi və təyyarənin yüksək məsafələrdə uçuşu zamanı yanacaq sistemində buxar tıxaclarının əmələ gəlməsinə təsir edir. Mühərrikin işə düşməsi və yüksək uçuşda yanacaq itkisi buxarlanmadan asılıdır. Başqa məqsədlər üçün işlədilən yanacaqlardan

fərqli olaraq reaktiv mühərrik yanacaqlarının qaynama temperaturu intervalı çox geniş olur. HRM üçün müxtəlif fraksiya tərkibli yanacaqlardan istifadə olunur: sürəti səs sürətinə qədər aviasiya üçün – qaynama temperaturu intervalı 136-156°C-dən 250-280°C-ə qədər olan kerosin növ (TC-1, PT, T-1 yanacaqları) və geniş fraksiya tərkibli (60-280°C) benzin-kerosin fraksiyası (T-2 yanacağı) və səs sürətindən iti sürətli aviasiya üçün T-8B (165-dən 280°C-ə qədər qaynayan fraksiya) və 195-dən 315°C-ədək temperaturda qaynayan T-6 yanacaqlarından istifadə olunur.

Yanacağın qaynama başlanğıcı – onun yanacaq sisteminə buxar tıxacları əmələ gətirməyə meyliyini və işəsalma xassəsini; 10%-nin (həcmə) qaynama temperaturu – işəsalma xassəsini; 98%-i (həcmə) isə – yanacağın tam yanmasını müəyyən edən tam buxarlanmanı xarakterizə edir.

Səs sürətindən iti sürətlə uçan təyyarələr üçün işlədilən yanacaqların aerodinamik təsirdən qızması nəticəsində tutumlarda buxar tıxaclarının əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün onların qaynama başlanğıcı yüksək götürülür.

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların tam yanması və yanma istiliyi. Yanacağın tam yanması azaldıqca, onun mühərrikdə his (qurum) əmələ gətirməyə meyli də artır. Əmələ gələn his forsunkaların çıxışının ətrafına, yanma kamerasının divarlarına, turbinin kürəklərinin üzərinə çökür. Mühərrikdə qurumun əmələ gəlməsi xoşagəlməz hal hesab olunur. Forsunkalarda hisin toplanması püskürülən (tozlanan) yanacaq axınının formasını dəyişdirir, bu isə öz növbəsində onun buxarlanması və tozlanma şəraitinin pisləşməsinə və həmçinin temperaturun yanma kamerası boyu bərabər paylanmasına öz təsirini göstərir. Turbinin kürəklərində qurumun yığılması onun fırlanma mərkəzinin pozulması və sıradan çıxması kimi hallara gətirib çıxarır. Yanma kamerasının divarlarından qopan közərmiş qurum hissəcikləri qazlarla birlikdə turbinin kürəklərinə təsir edərək onu aşındırır. Alovda olan his hissəcikləri (yanacağın natamam yanma məhsulları) istiliyin hesabına közərir, bu da öz növbəsində yanma kamerasının

divarlarının temperaturunun artmasına səbəb olur, nəticədə divarlarda deformasiya və yanma baş verir.

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların səmərəli, tam yanması – hissiz yanan alovun hündürlüyü (azı 20-25 mm) və lüminometrik ədəd kimi göstəricilərlə xarakterizə olunur. Bundan başqa yanacağın mühərrikdə his əmələ gətirməyə meyli və alovun şüa yaratması onun tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı ilə də qiymətləndirilir. Lüminometrik ədəd də, oktan ədədi kimi, etalon yanacaq ilə müqayisə üsulu ilə təyin edilir. Etalon kimi, tetralin və oktan götürülür, bunların lüminometrik ədədləri uyğun olaraq 0, 100 qəbul olunur. Reaktiv mühərrikləri üçün lüminometrik ədədi azı 55 olmalıdır.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarının lüminometrik ədədinin qiyməti, hissiz yanan alovun hündürlüyü onun karbohidrogen və fraksiya tərkibindən asılıdır. Bu göstəricilər, naftalin və monotsiklik aromatik karbohidrogenlərdə aşağı, parafin karbohidrogenlərdə isə yüksək olur. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların his əmələ gətirmə meylinə mühərrikin yanma kamerasının quruluşunun da əhəmiyyətli təsiri vardır.

Reaktiv mühərriklərində yanacağın xüsusi sərfi təyyarənin uçuş məsafəsini müəyyən edir. Yanacağın tam yanması və eləcə də aşağı yanma istiliyi artdıqca, yanacağın xüsusi sərfi azalır.

Təyyarənin müxtəlif şəraitlərdə istismarında kütlə və ya həcmi yanma istiliyi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, sürəti səs sürətinə qədər olan təyyarələrin yanacaq tutumlarına məhdudiyət qoyulmur və buna görə də bu halda kütlə yanma istiliyi əsas rol oynayır. Sürəti səs sürətindən iti olan təyyarələrdə yanacaq tutumunun həcmi vacib olduğundan, həcmi yanma istiliyindən istifadə olunur. Bütün növ reaktiv mühərrik yanacaqları üçün standartlarda və texniki şərtlərdə kütlə yanma istiliyi verilir. Yanacağın həcmi, yanma istiliyinin qiyməti yanacağın yanma istiliyi ilə onun sıxlığı hasilinə bərabər olduğundan dolayı yolla reqlamentləşdirilir.

Yanacağın yanma istiliyi onun karbohidrogen tərkibi ilə

müəyyən edilir. Kütlə yanma istiliyi hidrogenin karbona (H/C) olan nisbətindən asılıdır. Bu nisbət parafin karbohidrogenləri üçün daha yüksək, aromatiklər üçün isə aşağıdır.

Karbohidrogenlərin həcmi yanma istiliyi, onların kütlə yanma istiliyi və sıxlığından asılıdır. Aromatik karbohidrogenlər (xüsusilə naftalin) yüksək sıxlığa malikdir, onların həcmi yanma istiliyi naften və parafin karbohidrogenlərindən xeyli yüksək olur.

Axıcılıq (verilmə) – ciddi müəyyən olunmuş həcmə arası-kəsilmədən verilmə qabiliyyətidir. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların axıcılığı, yanacağın nəqli, eləcə də mühərrikdə yanacaq sistemindən (süzgəcdən süzülməsi də daxil olmaqla) keçməsi, əsasən onun özlülüyü, onun tərkibində mexaniki qarışıq, suyun olması və yanacaq sistemində buxar tıxaclarının yaranması ilə müəyyən olunur.

Müsbət temperaturlarda yanacaqların özlülüyü, onun axıcılıq həddini təyin etmir. Aşağı temperaturlarda isə yanacağın özlülüyü artır, ola bilsin ki, axıcılıq elə həddə çatsın ki, məntəqədə yanacağın normal doldurulması və onun mühərrikə verilməsi pozulsun. Eləcə də yanacaqvuran yanacağı tənzimləyən nasosların da normal işləməsi pozulur, püskürülən yanacağın təzyiqi aşağı düşür, yanma kamerasında tozlanması pisləşir və beləliklə də, tam yanma getmir. Ona görə də bir qayda olaraq, reaktiv yanacaqlarının özlülüyü iki – müsbət 20°C və mənfi 40°C temperaturda reqlamentləşdirilir. Yanacaq cihazlarının yeyilməsinin qarşısını almaq üçün T-6 yanacağından başqa bütün reaktiv mühərrik yanacaqları üçün özlülüyün aşağı həddi (20°C-də) məhdudlaşdırılır.

Yanacağın tərkibində bərk fazanın əmələ gəlməsi yanacağın konstruksiya materiallarına korroziyaedici təsiri və ya qızmış yanacağın oksidləşməsi nəticəsində baş verə bilər. Eyni zamanda aşağı temperaturlarda yanacağın tərkibində buz və ya n-parafinlərin kristallarının əmələ gəlməsi də ehtimal olunur. Əmələ gələn bərk fazanın süzülməsi ilk növbədə onun və süzgəcin məsamələrinin ölçülərindən asılıdır.

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlarda n-parafinlərin

kristallarının ayrılma temperaturu, kristallaşmanın başlanğıc temperaturu olub, n-parafinin ərimə temperaturundan və onun miqdarından asılıdır.

Parafin əsaslı neftlər əsasında alınan yanacaqların tərkibində n-parafinlərin miqdarı çox olduğundan, naften əsaslı neftlərdən emal olunmuş (eyni fraksiya tərkibli) yanacaqla müqayisədə onlarda kristallaşmanın başlanğıc temperaturu yüksək olur. Bu səbəbdən də parafin əsaslı kükürlü neftlərdən alınan TC-1 yanacağının qaynama sonu aşağı götürülür (250°C-ə qədər).

Reaktiv yanacaqlarının mümkün olan maksimum başlanğıc kristallaşma temperaturu, onun işləmə şəraitindən və təyyarənin yanacaq sisteminin quruluşundan asılı olaraq seçilir. Səs sürətinə qədər sürətlə uçan təyyarələrdə yanacaq uçuş zamanı soyuyur, soyuma dərəcəsi yanacağın başlanğıc temperaturundan, uçuşun müddətindən və uçuş hündürlüyündən, həmçinin yanacaq tutumunun yerləşdirilməsindən asılıdır.

Reaktiv yanacaqlarında buz kristalları yanacağın tərkibində həll olmuş və emulsiya şəklində iştirak edən, yaxud havadan yanacağın səthində kondensləşən suyun mənfi temperaturda donması nəticəsində əmələ gələ bilər. Buz kristalları yanacağın tərkibinə çənlərin və təyyarənin yanacaq tutumlarının divarlarında əmələ gəlmiş qırovdan da düşə bilər. Sistemdən yanacaq verildikdə onun tərkibində olan buz kristalları yanacaq süzgəcində toplanaraq onun məsələlərini tam tutur və nəticədə yanma kamerasına yanacaq daxil olmur. Süzgəcin buz kristalları ilə tutulması yanacağın tərkibində olan suyun miqdarından və süzgəcin məsələlərinin ölçülərindən asılıdır.

Yanacaqda suyun həll olmasının onun karbohidrogen və fraksiya tərkibindən asılılığı haqqında əvvəldə ətraflı məlumat verilmişdir. Təyyarənin istismarı prosesi zamanı buz kristallarının əmələ gəlməsinin qarşısını alan aşqarlardan istifadə olunur.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarında olan mexaniki qarışıqlar və ya mikrohissəciklər, təyyarə texnikasının istismarı şərai-

tində yanacaq tənəzimpləyici cihazları, süzgəcləri və forsunkaları tuta bilər, yanacaq sistemindəki cihazlarda çöküntünün əmələ gəlməsinə imkan yaradar, yeyilməyə səbəb olar, korroziyanı gücləndirər, yüksək temperatur yaranmış sahələrdə yanacağın oksidləşməsi üçün katalitik təsir göstərir və statik elektrik yükünün toplanmasına səbəb ola bilər.

Yanacağın mexaniki qarışıqlarla çirklənməsi, neft emalı zavodlarında (cihazların korroziya məhsulları, emal prosesində neftdən düşən mexaniki qarışıqlar), nəqlimə zamanı, təyyarə meydanlarında olan anbarlarda baş verə bilər. Mexaniki qarışıqların tərkibi stabil olmur və çirkləndirici mənbələrlə müəyyən olunur.

Çöküntü əmələ gətirməyə meyillilik. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlarda çöküntü müxtəlif temperaturlarda yanacaqda gedən oksidləşmə prosesi nəticəsində əmələ gələn müxtəlif təbiətli maddələrdir. Reaktiv mühərrik yanacaqlarında praktiki olaraq doymamış karbohidrogenlər olmadığından, onlar adi atmosfer temperaturunda oksidləşməyə az meyli olurlar. Bununla yanaşı, yanacaq uzun müddət saxlanıldıqda və ya başqa sinif karbohidrogenlərin və həmçinin heteroatomlu birləşmələrin təsiri ilə oksidləşməyə məruz qalırlar.

Yüksək temperaturda yanacağın oksidləşməyə meyilliliyi çöküntünün alınması və onun termooksidləşməyə davamlılığı ilə xarakterizə olunur.

Birbaşa distillədən alınan reaktiv yanacaqlarının tərkibindən heteroatomlu birləşmələr hidrotəmizləmə üsulu ilə ayrıldıqdan sonra onların termooksidləşməyə qarşı davamlılığı artır. Ancaq hidrotəmizləmə zamanı yanacağın tərkibindən yalnız kükürlü birləşmələrin əsas hissəsi (merkaptanlar – tamamilə) deyil, eyni zamanda təbii antioksidləşdiricilər də çıxarılır və nəticədə yanacağın stabilliyi pisləşir. Yəni onun saxlanma şəraitində və yüksək temperaturda oksidləşməyə meyli artır. Hidrotəmizlənmiş yanacağın oksidləşmə dərəcəsi onun karbohidrogen tərkibi ilə müəyyən olunur. İlkin oksidləşmə məhsulu bir qayda olaraq hidroperoksidlər hesab olunur, sonuncu isə dərhal, xüsusilə yüksək temperaturlarda yenidən oksidləşmə

prosesinə məruz qalaraq yanacaqda həll olan oksigen saxlayan neytral və turşu xarakterli birləşmələrə çevrilir. Hidrotəmizləmə prosesindən alınan reaktiv mühərrik yanacaqlarının oksidləşməsi zamanı bərk çöküntünün alınmamasına baxmayaraq, bu yanacaqları uzun müddət saxlamaq və aşqarsız işlətmək olmaz. Bu onunla əlaqədardır ki, əmələ gələn hidroperoksidlər təyyarənin yanacaq sistemində işlədilən texniki rezin və kipləşdirici məmulatları parçalayır, turşu xassəli maddələr isə metal materialları korroziyaya uğradır.

Yanacaq cihazlarının hissələrinin hazırlanmasında işlədilən metalların və ərintilərin (xüsusilə, mis, tunc və latun) katalitik təsirlə yanacağın oksidləşməsi (yüksək temperaturda) sürətlənir.

Materiallarla uyuşma. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaq saxlanma, nəql olunma və istismarı zamanı metal və ərintilər korroziyaya uğraya bilər və eləcə də təyyarənin yanacaq sistemində işlədilən texniki rezin və kipləşdirici məmulatları sıradan çıxarır. Yanma kamerasının divarlarının və qaz turbininin kürəklərinin korroziyasına yanacaqların yanmasından alınan məhsullar da təsir edə bilər.

Yanacağın korroziya aqressivliyi heteroatomlu birləşmələrin təbiəti və miqdarından, materiallarla təmasda olma müddətindən, həmçinin temperaturdan asılıdır. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının korroziya aqressivliyinə (120°C) sərbəst kükürdün və merkaptanların təsiri aşağıda verilmişdir:

Yanacaq	TC-1			T-2
Kükürd/merkaptan, miqdarı %	0,004/0,003	0,001/0,002	0,001/0,003	0,004/0,002
BB-23 NÜ tuncda korroziya, q/m ²	0,5	0,8	7,2	6,5

Merkaptanların təsirindən mis və onun ərintiləri daha çox korroziyaya uğrayır. Temperaturun artması ilə merkaptanların korroziya aqressivliyi daha da artır. Merkaptanların korroziya aqressivliyinin yüksək olması nəzərə alınaraq, onların miqdarına reaktiv mühərrik yanacaqlarında ciddi məhdudiyət qoyulur. Yanacağın tərkibində olan üzvi turşular alü-

minium və duralüminiumdan başqa, bütün metalları (mis və onun ərintiləri, sink, maqnezium, az legirlənmiş polad) korroziyaya uğradır. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının tərkibində az da olsa həll olmamış və emulsiya şəklində su olduğundan materiallarda elektrokimyəvi korroziya gedir. Elektrokimyəvi korroziya nəticəsində çənlərin divar və dibində, yanacaq cihazlarının polad hissələrində pas ləkələri əmələ gəlir. Poladın korroziyası tərkibi əsasən dəmir-hidroksiddən ibarət kiçik dispers qəhvəyi rəngli hissəciklərin alınması ilə nəticələnir. Bu bərk hissəciklər yanacağın tərkibində asılqan şəklində olub, yanacaq sistemindəki süzgəclərdə, nasoslarda çöküntü şəklində toplana bilər.

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

Qaz korroziyası kimyəvi təbiətli olub, yanacağın yanma məhsullarının tərkibində kükürd-oksidin, vanadium-oksidlərin, molibden və natriumun olması nəticəsində baş verir.

Qaz korroziyasının sürəti və başlama temperaturu yanacaqda olan kükürdün miqdarından asılıdır:

Yanacaqda kükürdün miqdarı, %	0,01	0,015	0,07	0,13	0,1
Korroziyanın sürəti, q/(m ² ·saat)	0,75	1,25	2,10	4,90	4,90
Korroziyanın başlama temperaturu, °C	1040	1030	1015	965	960

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlarda vanadiumun olması turbinin kürəklərində qaz korroziyasının getməsinə səbəb olur.

Yanacağın turşuluğunu azaltmaq və ya ondan hidrogen-sulfidi ayırmaq məqsədilə qələvi ilə təmizləmədən sonra su ilə lazımi qədər yuyulma aparılmadıqda onun tərkibində natriumun birləşmələri qala bilər. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının tərkibinə vanadium birləşmələri neftin düz distilləsi zamanı, molibden birləşmələri və həmçinin kobalt, nikel və sink həmin elementləri saxlayan katalizatorlar iştirakı ilə emal zamanı da-

xil ola bilər. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının tərkibində bu elementlərin miqdarına (texniki normaya görə çoxu 10⁻⁵⁰%) spektral analiz vasitəsilə nəzarət edilir.

Yeyilməyə qarşı xassələri. Reaktiv mühərriklərinin istismarı zamanı sürtünən səthlərdə və qovşaqlarda intensiv yeyilmə gedir. Bu isə bir çox xoşagəlməz hadisələrlə nəticələnir. Yeyilmənin qarşısını almaq üçün sürtünən hissələrin və şəbəkələrin yanacağı özünü ilə etibarlı yağlanması təmin edilməlidir. Bununla əlaqədar, yanacaq normal yağlama və ya yeyilmənin qarşısını alma qabiliyyətinə malik olmalıdır.

Yeyilmənin qarşısını alma xassəsi model qurğularda təyin edilir: ЦП-21Ф-2 tənzimləyici-nasos laboratoriya divar cihazında bütün marka yanacaqların, УПС-0,1 və ПСГ-2 cihazlarında isə yalnız hidrotəmizləmədən alınan yanacaqların təyinatı aparılır.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarının yeyilmənin qarşısını alma xassəsi yanacağın özlülüyündən, onun tərkibində olan heteroatomlu birləşmələrdən və səthi-aktiv maddələrdən asılıdır.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarının özlülüyünün 1,26-1,98 mm²/s (20°C-də) intervalında olması onların yeyilməyə qarşı xassələrinə praktiki olaraq təsir göstərmir, özlülük 1,26 mm²/s-dən kiçik (20°C) olduqda isə yanacağın yeyilməyə qarşı xassəsi nəzərə çarpacaq dərəcədə pisləşir. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının tərkibində olan heteroatomlu birləşmələrin bir hissəsi, xüsusən turşu xassəli oksigen saxlayan maddələr səthi-aktiv xassəyə malik olub, yanacağın yeyilməyə qarşı təsir xassəsini xeyli yaxşılaşdırır. Bu nöqtəyi nəzərdən heteroatomlu birləşmələrin yanacağın tərkibindən çıxarılması məqsədəuyğun hesab olunmur. Lakin bu birləşmələr, yüksək temperaturalarda ($\geq 100^\circ\text{C}$) asanlıqla oksidləşərək çöküntü əmələ gətirir, yəni neftin birbaşa distilləsindən alınan reaktiv mühərrik yanacaqlarının termooksidləşməyə qarşı stabilliyinin azalmasına səbəb olur. Buna görə də çox hallarda düz distillə yanacaqları hidrotəmizlənməyə (kükürdsüzləşdirmə üçün) uğradılır. Nəticədə isə yanacağın yeyilməyə qarşı xassəsi və kimyəvi stabilliyi pisləşir.

Ona görə də düz distillədən alınan TC-1 yanacağının yey-

ilməyə qarşı xassəsi, hidrotəmizlənmiş yanacağa nisbətən yaxşı olur (hidrotəmizləmə zamanı heteroatomlu birləşmələrin müəyyən bir hissəsi ayrılır, hətta onların quruluşları da dəyişir, bunun nəticəsində onların səthi-aktivlik xassəsi az hiss olunur). Hidrotəmizlənmiş PT-yanacağının yeyilməyə qarşı xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün ona 0,003% «K» aşqarı qatılır. Yanacaqda həll olmuş oksigenin miqdarı artdıqca, sürtünən səthdə oksidləşmə intensivliyi güclənir, bu isə yeyilmənin artmasına səbəb olur. Uçuş yüksəkliyi artdıqca, yanacaqda həll olan oksigenin miqdarı azalır və buna görə də onun yeyilməyə qarşı xassəsi də yaxşılaşır.

Dünya təcrübəsində xüsusi aşqarlardan istifadə etməklə, yanacağın yeyilməyə qarşı xassəsinin səmərəli artırılmasına nail olunur.

Elektrik xassəsi. İstər MDB, istərsə də başqa ölkələrdə aviasiya texnikasının istismarı zamanı statik elektrik yükündən partlayış və yanğının başvermə halları qeydə alınmışdır.

Reaktiv mühərrik yanacaqları əsas etibarilə qeyri-polyar və ya zəif polyar birləşmələrdən ibarət olduğundan, onlar praktiki olaraq dielektrik hesab olunurlar, yəni elektrik cərəyanını pis keçirirlər.

Yanacağın tərkibində az miqdar polyar birləşmələr və suyun olması yükün yaranmasına səbəb olur. Qurudulmuş və polyar birləşmələrdən təmizlənmiş karbohidrogenlər və yanacaq, praktiki olaraq elektriclənmir. Əslində isə təcrübədə tam təmizlənmiş yanacaq olmur və buna görə də bütün əmtəə yanacaqlarında statik elektrik yükündən qılgılcım əmələgəlmə təhlükəsi gözlənilə bilər.

Yanacağın elektrik xassəsi müəyyən dərəcədə xüsusi elektrik keçiriciliyi ilə təyin edilir. Əmtəə reaktiv mühərrik yanacaqları üçün pikos Simens/metr vahidi ($1\text{pSm/m}=10^{-12}\text{Om}^{-1}\text{m}^{\text{e}-1}$) ilə ifadə olunur.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarının elektrik keçiriciliyi sabit kəmiyyət deyil, ancaq temperaturdan asılıdır və sonuncunun yüksəlməsi ilə artır. O, standart əmtəə yanacağı üçün

10pSm/m-dən yüksək olmur. Müəyyən edilmişdir ki, elektrik-keçiriciliyi 4-7pSm/m olan əmtəə yanacaqlarında statik elektrik yükünün toplanma təhlükəsi daha çoxdur.

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

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

Elektriklənmə, əsasən süzgəclərdə, xüsusilə daha zərif təmizləyici süzgəclərdə gedir. Süzgəclərdə yanacağın elektriklənməsi 200 dəfə artır.

Statik elektrik yükündən müdafiə üçün müxtəlif texniki üsullardan istifadə etmək olar: neytrallaşdırıcılardan, yüksüzləşdirici süzgəclərdən və s. Bunlardan istifadə etməklə, problemin yalnız lokal həllinə, antistatik aşqarlardan istifadə etməklə isə etibarlı həllinə nail olmaq olar.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarına əlavələr. Rusiyada reaktiv mühərrik yanacaqları üçün buraxılan aşqarların sayı məhduddur: antioksidləşdirici (aqidol-1), yeyilməyə qarşı (distillə olunmuş neft turşuları – DNT və «Etil» firması, Xaytek-580), antistatik (Siqbol), su kristallarına qarşı – maye N, TQF, TQF-M. Bu vəziyyət, aşqarlara qarşı daha ciddi tələblərin qoyulması, həddən çox baha başa gəlməsi və müəyyən nəticəyə gəlmək üçün uzun müddət sınağın aparılması ilə əlaqədardır.

Reaktiv mühərrik yanacaqları üçün işlədilən aşqarlara qoyulan əsas tələblər: aşqar yüksək effektivliyə malik olmalıdır, yəni az miqdar əlavə edilməli və o, yanacağın başqa göstəricilərini pisləşdirməməlidir, öz keyfiyyətini təmiz halda və

eləcə də yanacağın tərkibində uzun müddət saxlamalıdır.

Ümumi məqsədli antistatik və su kristallarına qarşı aşqarlar praktiki olaraq, bütün yanacaqlar üçün buraxılır, antioksidləşdirici və yeyilməyə qarşı aşqarlar isə yalnız hidrotəmizlənmədən alınan PT, T-8B, T-6 yanacaqlarının istismar keyfiyyətini yüksək səviyyədə saxlamaq üçün işlədilir.

5.9. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi

Səs sürətindən aşağı sürətlə uçan təyyarələr üçün TC-1, T-1, T-1C, T-2 və PT və səs sürətindən yuxarı sürətlə uçan təyyarələr üçün isə T-6 və T-8B yanacaqları istehsal olunur (cədvəl 5.16).

Hazırda kütləvi sürətdə TC-1 (əla birinci növ), PT (əla keyfiyyət kateqoriyalı) yanacaqları istehsal olunur. Kütləvi reaktiv mühərrik yanacaqlarının istehsalı üçün xammal kimi, əsasən neftin 140-180°C temperatur intervalında qaynayan ortadistillat fraksiyasından istifadə olunur.

Cədvəl 5.16. Reaktiv mühərrik yanacaqları üçün texniki normalar

Göstəricilər	Səs sürətindən aşağı sürətlə uçan təyyarələr üçün GOST 10227-86					Səs sürətindən yüksək sürətlə uçan təyyarələr üçün GOST 10308-89	
	TC-1*	T-1	T-1C	T-2	PT	T-6	T-8B
1	2	3	4	5	6	7	8
20°C-də sıxlıq, kq/m ³ , azı	780 (775)	800	810	755	775	840	800
Fraksiya tərkibi: q.b., °C							
azı;	-	-	-	60	135	195	165
Çoxu	150	150	150	-	155	-	-
Qovulma temperaturu, °C, çoxu: 10%	165	175	175	145	175	220	185
50%	195	225	225	195	225	255	norma- laşdırılmır
90%	230	270	270	250	270	290	norma- laşdırılmır
98%	250	280	280	280	280	315	280
Kinematik özlülük, mm ² /s, temperaturda: 20°C, azı	1,30 (1,25)	1,50	1,50	1,05	1,25	≤4,5	≥1,5

1	2	3	4	5	6	7	8
-40°C, çoxu	8	16	16	6	16	60	16
Aşağı yanma istiliyi, kC/kq, azı	43120 (42900)	42900	42900	43100	43120	42900	42900
Hissiz alovun hündürlüyü, mm, azı	25	20	20	25	25	20	20
Turşuluq, mqKOH/100 sm ³ yanacaq	≤0,7	≤0,7	≤0,7	≤0,7	0,2-0,7	0,4-0,7	0,4-0,7
Yod ədədi, q J ₂ /100q yanacaq, çoxu	2,5 (3,5)	2,0	2,0	3,5	0,5	0,8	0,9
temperatur, °C: bağlı tiqəldə alışma, azı	28	30	30	-	28	62	45
Kristallaşma başlanğıcı, çoxu	-60	-60	-60	-60	-55	-60	-50
150°C-də statik şəraitlərdə termooksidləşdirici davamlılıq, çoxu:							
çöküntünün miqdarı, mq/100 sm ³ yanacaqda	18	35	6	18	6	6	6
Həll olan qatranın miqdarı mq/100 sm ³ yanacaqda	-	-	-	-	30	60	-
Həll olmayan qatranın miqdarı, mq/100 sm ³ yanacaqda	-	-	-				
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100 sm ³ , çoxu	3(5)	6	6	5	4	4	4
Aromatik karbohidrogenlər, kütlə payı, %, çoxu:	22	20	20	22	22	10	22
ümumi kükürd	0,20 (0,25)	0,10	0,10	0,25	0,10	0,05	0,10
merkaptan kükürdü	0,003 (0,005)	-	0,001	0,005	0,001	Olmur	0,001
Naften karbohidrogenləri	-	-	-	-	1,5	0,5	2,0
Külü, %, çoxu	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Lüminometriya ədədi, azı	-	-	-	-	50	45	50
150-180°C-də dinamik metodla termooksidləşməyə qarşı davamlılıq: 5 saatda süzgəc üzərində təzyiqin düşməsi, kPa, çoxu	-	-	-	-	10	10	10
Qızdırıcı üzərində Çöküntü, balla, çoxu	-	-	-	-	2	1	1
Su ilə qarşılıqlı təsir, Balla, çoxu:							
səth sərhədində vəziyyəti	1	-	-	-	1	1	1
Ayrılmış fazaların vəziyyəti	1	-	-	-	1	1	1
Texnikanın doldurulma temperaturunda, azı	50	-	-	50	50	-	50
20°C-də, çoxu	600	-	-	600	600	-	600
Doymuş buxar təzyiqi, hPa, çoxu	-	-	-	133	-	-	

* mətərizədə birinci növ TC-1 üçün göstəricilərin qiymətləri (əla növdən fərqli) verilmişdir.

TC-1 yanacağı. Emal olunan neftin keyfiyyətindən asılı olaraq (distillatda ümumi kükürdün və merkaptanın miqdarı) yanacaq neftin ya birbaşa distilləsindən, ya da hidrotəmizlənmiş və yaxud merkaptansızlaşdırılmış komponentlərlə qarışıqdan alınır (qarışıq yanacaq). Yeyilməyə qarşı xassənin əhəmiyyətli dərəcədə aşağı düşməməsi üçün qarışıqdan hidrotəmizlənmiş komponentlərinin miqdarı 70%-dən yuxarı olmamalıdır. Neftin kerosin distillatında ümumi kükürdün və merkaptan kükürdünün miqdarı dövlət standartına uyğun olmadıqda – hidrotəmizləmə, merkaptan kükürdünün miqdarı standartda uyğun olmadıqda isə – demerkaptanlaşma aparılır. Demerkaptanlaşma proseslərində (MDB-də və digər xarici ölkələrdə) «Meroks» prosesi və yaxud onun modifikasiya olunmuş müxtəlif növləri tətbiqini tapmışdır. «Meroks» prosesində kükürdün ümumi miqdarı azalmır. Lakin xüsusi katalizatorlar iştirak etməklə, havanın oksigeni ilə distillat merkaptanları disulfidlərə oksidləşdirilir. Proses qələvi mühitində aparılır.

T-1 yanacağı – 130-280°C temperatur intervalında qaynayan, naften əsaslı az kükürd saxlayan neftlərin birbaşa qovulma məhsuludur. O, çoxlu miqdar naften turşuları saxladığına görə qələvilərlə yuyulur.

Heteroatomlu birləşmələrin (xüsusən də oksigenli) miqdarının yüksək olması, bir tərəfdən yeyilmə xassəsini və yanacağın kimyəvi sabilliyini nisbətən yaxşılaşdırır, digər tərəfdən isə onun termooksidləşdirici sabilliyini azaldır.

Uzun müddət T-1 yanacağının aviasiyada işlənməsindən əldə edilən təcrübə göstərdi ki, onun termooksidləşdirici sabilliyinin aşağı olması hesabına mülki təyyarələrdə (TY-15, ИЛ-62, ИЛ-76) işləyən HK-8 mühərrikində qatran çöküntüsünün miqdarı artır. Bu isə mühərrikin istismar müddətini demək olar ki, 2 dəfə azaldır. T-1 yanacağının istehsalı çox məhduddur və o, yalnız birinci kateqoriya keyfiyyətində istehsal olunur.

T-2 yanacağı (birinci keyfiyyət kateqoriyalı) – geniş fraksiya tərkibli, 60-280°C temperatur intervalında qaynayan birbaşa distillə məhsuludur; 40% benzin fraksiyası saxlayır, bu da onun doymuş buxar təzyiqinin yüksək, özlülüyünün və sıxlığı-

nın aşağı olmasına səbəb olur.

T-2 yanacağıının doymuş buxar təzyiqinin yüksək olması, təyyarənin yanacaq sistemində buxar tıxacları əmələ gətirmək təhlükəsi yaradır. Bu isə daha yüksəklərdə uçuşu məhdudlaşdırır. Özlülüyün aşağı olması yeyilmənin sürətlənməsinə səbəb olur. Nəticədə yanacaq aqreqlərinin istismar müddəti azalır. Aşağı sıxlıq isə uçuş məsafəsini məhdudlaşdırır. T-2 yanacağı TC-1 və PT yanacaqları üçün ehtiyat yanacağı hesab olunur.

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

Hidrotəmizləmə zamanı neft distillatı kükürd, azot və oksigenli qeyri-stabil və aqressiv birləşmələrdən təmizlənir. Bu zaman əvvəldə göstəriləyi kimi, yanacağın termiki stabilliyi artır və korroziya aqressivliyi azalır.

Hidrotəmizləmə prosesi zamanı yanacağın aşağı düşən keyfiyyətlərini (kimyəvi stabillik, yeyilməyə qarşı xassə) yaxşılaşdırmaq üçün antioksidləşdirici və yeyilməyə qarşı aşqarlardan istifadə olunur.

Az kükürlü Qərbi Sibir neftlərinin emalından alınan birbaşa distillata antioksidləşdirici və yeyilməyə qarşı aşqar daxil etməklə (istismar keyfiyyətini yüksək saxlamaq üçün) PT yanacağı almaq olur.

PT yanacağı əla keyfiyyət kateqoriyasına qoyulan bütün tələblərə cavab verir və bəzi istismar göstəricilərinin üstünlüyünə görə beynəlxalq normalara uyğundur. O, yeyilməyə qarşı yüksək xassəyə, kimyəvi və termooksdləşdirici stabilliyə malikdir. Konstruksiya materiallarına münasibətdə aqressiv deyildir. Praktiki olaraq özündə merkaptan saxlamır. Ümumi kükürdün miqdarı 0,02%-dən aşağıdır. Keyfiyyətini dəyişmədən 10 ilə qədər saxlanıla bilər və mühərrikin işini tam təmin edir.

Səs sürətindən iti sürətlə uçan təyyarələr üçün nəzərdə tu-

tulan – T-6 və T-8B yanacaqlarının xarakteristikası cədvəl 5.16-da verilmişdir.

T-6 yanacağı – dərin hidrogenləşmə prosesindən alınır.

T-8B yanacağı – neftin birbaşa qovulmasından alınan distillatların hidrotəmizlənməsi nəticəsində alınır. Onu az kükürd saxlayan neftlərin birbaşa qovulmasından da almaq olar. T-6 və T-8B yanacaqlarının kimyəvi stabilliyini və yeyilməyə qarşı xassələrini yüksəltmək üçün onlara aşqarlar əlavə olunur: antioksidləşdirici Aqidol-1 – 0,003-0,004% (kütlə payı) və yeyilməyə qarşı «K» – 0,002-0,004% (kütlə payı).

5.10. Qazan, qaz-turbin, gəmi və ocaq yanacaqları

Qazan yanacaqları stasionar buxar qazanlarında, gəmi və lokomotivlərdə, sənaye sobalarında işlədilir. Qazan yanacaqları kimi daha çox krekinq prosesindən alınan qalıq məhsullarından, mazutdan və qatranla zəngin ağır neftlərdən istifadə olunur.

İstismar sahəsindən asılı olaraq, qazan yanacaqları ocaq mazutuna («40» və «100» markalarda), ağır donanma mazutuna (Φ-5 və Φ-12) və sənaye sobalarında işlədilən yanacaqlara bölünür (cədvəl 5.17.).

«40» və «100» markalı ocaq mazutları neftin emal qalıqlarından hazırlanır. «40» markalı mazutun donma temperaturunu 10°C-ə qədər azaltmaq üçün ona 8-10% orta distillat fraksiyası əlavə edilir, «100» markalı mazuta isə əlavə edilmir.

Φ-5 markalı donanma mazutu, neftin birbaşa distillə məhsulları ilə qarışdırılmasından əsasən depressor aşqarı əlavə olunmaqla 60-70% birbaşa distillə mazutu ilə 30-40% dizel yanacağından qarışdırılmasından alınır.

Onun tərkibində 22%-ə qədər ikinci emaldan alınan kerosin-qazoyl fraksiyasından, o cümlədən katalitik və termiki krekinqin yüngül qazoylundan istifadə olunmağa icazə verilir. Az miqdarda Φ-12 markalı donanma mazutu neftin birbaşa distillə qurğusunda alınır. Φ-12 mazutunun Φ-5-dən əsas fərqi kükürdə qoyulan tələbin ciddi (<2,0%-ə qarşı < 0,8%) və 50°C

temperaturda özlülüyə qoyulan tələbin isə bir qədər az ciddi ($< 5\text{ŞÖ}^\circ$ -ya qarşı $< 12\text{ŞÖ}^\circ$) olmasıdır.

Cədvəl 5.17. Qazan yanacaqları üçün texniki normalar (ГОСТ 10585-75)

Göstəricilər	Donanma mazutu		Ocaq mazutu	
	Ф-5	Ф-12	40	100
50°C-də özlülük, çoxu şərti, ŞÖ°	5,0	12,0	-	-
kinematik özlülüyə uyğunluğu, mm ² /s	36,2	89,0	-	-
80°C-də özlülük, çoxu: şərti, ŞÖ°	-	-	8,0	16,0
Kinematik özlülüyə uyğunluğu	-	-	59,0	118,0
Dinamik özlülük, 0°C-də, Pa·s, çoxu	2,7	-	-	-
Küllülük dərəcəsi, % çoxu, mazut üçün:				
az küllü	-	-	0,04	0,05
küllü	0,05	0,10	0,12	0,14
Kütlə payı, %, çoxu: mexaniki qarışıqlar	0,10	0,12	0,5	1,0
Su	0,3	0,3	1,0	1,0
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu, mazut üçün:				
daha az kükürlü	-	-	0,5	0,5
Azkükürlü	-	0,6	1,0	1,0
kükürlü	2	-	2,0	2,0
Çox kükürlü	-	-	3,5	3,5
Koks ədədi, % (kütlə), çoxu	6,0	-	-	-
Alışma temperaturu, °C, azı:				
qapalı tigeldə	80	90	-	-
açıq tigeldə	-	-	90	110
Donma temperaturu, °C, çoxu	-5	-8	10; 25*	25; 42*
Yanma istiliyi (aşağı) quru yanacağa hesablanmış, kC/kq, azı, mazut üçün:				
daha az kükürlü, az kükürlü və kükürlü	41454	41454	40740	40530
çox kükürlü	-	-	39900	39000
Sıxlıq, 20°C-də, kq/m ³ , çoxu	955	960	-	-

*çox kükürlü neftdən alınan mazut üçün

Qeyd: bütün markalardan olan yanacaqlar üçün suda həll olan turşu və qələvi, hidrogen-sulfid – iştirak etmir.

Qazan, donanma və ağır motor yanacaqlarına qoyulan tələblər onların istismar şəraitləri ilə müəyyən edilir, özlülük, kükürdün miqdarı, yanma istiliyi, donma temperaturu, alışma,

suyun miqdarı, mexaniki qarışıqlar və küllülük kimi göstəricilərlə təyin olunur. Özlülük texniki göstəricisi qazan və ağır motor yanacaqları üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu göstərici doldurma-boşaltma əməliyyatlarını və üsullarını, daşınma və verilməni, boru kəmərləri ilə nəql edildikdə hidravlik müqaviməti, forsunkaların səmərəli işləmə şəraitini müəyyən edir. Saxlanma müddətində mexaniki qarışıqların çökmə sürəti və həmçinin yanacağın sudan ayrılma qabiliyyəti də özlülükdən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır.

Təcrübədə əksər hallarda özlülük – temperatur əyrilərindən istifadə olunur. Temperaturun artması ilə özlülüklər arasındakı fərq xeyli azalır. Temperatur 100°C-dən çox olduqda, bütün mazutların özlülüüyü təxminən eyni olur.

Başqa tünd neft məhsulları kimi, mazutlar üçün də özlülüyn temperaturdan asılılığı təxminən Valter düsturu ilə ifadə olunur:

$$\lg \lg(v \cdot 10^{-6} + 0,8) = A - B/T$$

burada, v – kinematik özlülük, mm^2/s ; A və B – əmsallar; T – mütləq temperatur, K .

Özlülük yanacağın additiv xassəsi deyil. Müxtəlif qazan yanacaqları qarışdırıldıqda qarışığın özlülüüyü təcrübi yolla təyin olunur. Belə qarışıqların təxmini özlülüynü məlum nomogramdan tapmaq olur.

Aşağıdakı düsturla hesablama daha yaxşı nəticə verir:

$$\lg \lg(v_{\text{qar}} + 0,8) = x \lg \lg(v_1 + 0,8) + (1-x) \cdot \lg \lg(v_2 + 0,8)$$

burada, v_1 , v_2 , v_{qar} – 1,2 komponentlərinin və qarışığın kinematik özlülüüyü, mm^2/s ; x -komponentlərdən birinin miqdarıdır, %.

Qalıq yanacaqlarının tərkibində olan kükürdün miqdarı neftin emal növündən (kükürlü və ya yüksək kükürlü) və yanacağın alınma texnologiyasından asılıdır. Kükürd qalıq yanacaqlarının tərkibində əlaqəli (birləşmələr) şəkildə olur

(merkaptan kükürdü, hidrogen-sulfid). Orta distillat fraksiyalarına nisbətən qalıq yanacaqlarının tərkibində aqressiv korroziya törədən merkaptan kükürdünün miqdarı az olur. Ona görə də kükürlü açıq rəngli neft məhsullarına nisbətən kükürlü mazutların aqressivliyi aşağı olur.

Kükürlü yanacaqların yanması zamanı kükürd oksidlərə – SO_2 və SO_3 -ə çevrilir. Tüstü qazlarının tərkibində olan kükürd oksidi, yanma zamanı alınan su ilə birləşərək metal səthlərini ciddi korroziyaya uğradır.

Mazutun tərkibində kükürdün olması ətraf mühitə təsir edir. Son illərdə bir sıra inkişaf etmiş ölkələrdə mazutun tərkibində kükürdün miqdarı 0,5-1,0%-ə qədər məhdudlaşdırılmışdır.

Yanma istiliyi yanacaq üçün ən mühüm göstəricilərdən biri olub, onun sərfini (xüsusilə gəmi enerji qurğularında işlədilən yanacaqlar üçün) müəyyən edir. Belə ki, gəminin yanacaq tutumuna doldurulmuş mazutun istilik törətməsi nə qədər yüksək olarsa, gəmi o qədər uzaq məsafəyə üzə bilər. Yanma istiliyi H:C nisbətindən, həmçinin yanacağın element tərkibindən və onun külündən asılıdır. Qazan yanacaqları üçün aşağı yanma istiliyi reqlamentləşdirilir. Sıxlığı $940-970 \text{ kq/m}^3$ olan qazan yanacaqları üçün bu göstərici $39900-41454 \text{ kC/kq}$ intervalında dəyişir, eyni zamanda dizel yanacaqları üçün (sıxlığı $835-855 \text{ kq/m}^3$ olan) isə təxminən 42000 kC/kq olur. Kükürlü və ya az kükürlü yanacaqlara nisbətən yüksək kükürlü neftlərin yanma istiliyi həmişə aşağı olur. Yanacağın sıxlığını və H:C nisbətini bildikdə, məlum nomogram üzrə onun yanma istiliyini tapmaq olar.

Donma temperaturu da özlülük kimi, yanacağın tökülmə və nəql olunma şəraitini xarakterizə edir. Donma temperaturu əsas iki faktordan – emal olunan neftin keyfiyyətindən və yanacağın alınma üsulundan asılıdır. «40» və «100» markalı ocaq mazutları üçün donma temperaturu $22-25^\circ\text{C}$ intervalında olub, saxlanma zamanı praktiki olaraq stabil qalır. Qalıq və distillat fraksiyalarının qarışdırılmasından alınan ağır motor yanacaqları həddən artıq qeyri-stabil olur, saxlanma zamanı onların donma temperaturu $4-15^\circ\text{C}$ arta bilər (soyutma və qız-

dırma sürətinin donma temperaturuna təsiri böyükdür). Qazan yanacağıının donma temperaturuna yanacağa əlavə olunan distillat fraksiyasının donma temperaturu da təsir edir.

Donma temperaturunu aşağı salmaq üçün etilen və vinilasetat əsasında sintez olunmuş sopolimərdən aşqar kimi istifadə olunur. Aşqar kristallaşan parafinin quruluşunu modifikasiya edir və davamlı kristal qəfəsinin əmələ gəlməsinin qarşısını alır.

Alışma temperaturu qalın yanacaqlarının yanığına qarşı təhlükəsizliyini müəyyən edir. Dəniz enerji qurğularında istifadə olunan yanacaq üçün alışma temperaturu bağlı tigdə normalaşdırılır ($>75-80^{\circ}\text{C}$), qazan yanacaqları – açıq tigdə ($90-100^{\circ}\text{C}$) normalaşdırılır; bu normalar dəniz enerji və qazan qurğularının təhlükəsiz işləməsinə təmin edir.

Suyun, mexaniki qarışıqların və mineral komponentlərin qazan yanacaqlarının tərkibində olması xoşagələnlə hesab olunmur. Belə ki, onların yanacağıın tərkibində iştirakı qazan aqreqlərinin iqtisadi göstəricilərini pisləşdirir və korroziyanı sürətləndirir. Dəniz energetika qurğularında çox su saxlayan qazan yanacaqlarından istifadə etdikdə, sonuncunun sürtünən səthləri normal yağlama qabiliyyəti aşağı düşür. Bir qayda olaraq, su qazan yanacağı ilə çox davamlı emulsiya yaradır. Emulsiyanın davamlılığının yüksək olmasına səbəb, mazutun yüksək özlülüyə malik olması və onların tərkibində səthi-aktiv qatran-asfalt birləşmələrinin iştirak etməsidir. Temperaturun artması ilə səthi gərilmə, özlülük azalır və buna görə emulsiya parçalanır.

Digər tərəfdən, bütün həcmdə bərabər paylanmış su yanacağıın istismar xassəsinə müsbət təsir göstərir. Suyun kiçik dispers hissəciklərinin buxarlanması anı olaraq «mikropartlayış» formasında baş verir, yanma prosesi lazımi səviyyədə tam və tədricən gedir. Bu isə yanacağıın xüsusi sərfinin və işlənmiş qazların tüstülənməsinin azalmasına səbəb olur.

Mexaniki qarışıqlar, süzgəc və forsunkaları çirkləndirir, yanacağıın püskürülmə prosesini pozur. Mexaniki qarışıqların miqdarına qoyulan tələblər müəyyən edilmişdir: «40» markalı mazut üçün – çoxu 0,5%, «100» markalı mazut üçün isə – çoxu

1,0%.

Küllülük dərəcəsi göstəricisi – yanacaqda metal duzlarının olması ilə xarakterizə olunur. Yanacaq yandıqda kül qızmış qazanın səthlərinə və qaz-turbin hissələrinin üzərinə çökür. Bu istilikkeçirməni pisləşdirir və ayrılan qazların temperaturunu artırır.

Yanacağın küllülük dərəcəsi başlıca olaraq, neftin tərkibində olan duzların miqdarından asılıdır. Son illərdə neft emalı zavodlarında neftin duzsuzlaşdırılma prosesinin yaxşılaşdırılması duzsuz neftlərin alınmasına (duzun miqdarı çoxu – 3-5 mq/l) imkan vermiş və nəticədə küllülük dərəcəsi göstəricisi yüksək olan qazan yanacağının istehsalına nail olunmuşdur.

5.11. Qaz-turbin yanacaqları

Qaz-turbin qurğularında yanma kamerasına eyni vaxtda arasıkəsilmədən yanacaq və hava (kompresorun köməyi ilə) verilir. Yanma nəticəsində alınan tüstü qazları yüksək təzyiqlə turbinin kürəklərinə püskürülür və beləliklə də, qaz-turbin işə düşür.

Qaz-turbinlərindən neft kimya sənayesində, dizel avtomobillərində, çay və dəniz gəmilərində, stasionar və səyyar elektrik stansiyalarında və s. istifadə olunur.

Qaz-turbin qurğuları üçün neft yanacaqları ikinci emal distillatlarından və neftin birbaşa distilləsindən alınır. Qaz-turbin yanacaqlarına qoyulan tələblər cədvəl 5.18-də verilmişdir. O, küllülük dərəcəsinin 0,01% olması ilə xarakterizə olunur (dizel yanacaqlarındakı səviyyədə). Küllülük dərəcəsinin artması turbinin hissələrində çöküntünün yığılmasına səbəb olur. Yanacaqda vanadium və kükürdün miqdarına ciddi məhdudiyət qoyulur. Vanadiumun iştirakı qaz-turbinin kürəklərində yüksək temperaturlu Vanadium korroziyasının baş verməsinə səbəb olur. Bu zaman aktiv V_2O_5 korroziyanın törədiciyi olur. Vanadium-oksidi $600^{\circ}C$ -dən yüksək temperaturda yarı maye vəziyyətində olur və metal səthinin oksigenlə oksidləşməsində kata-

lizator rolunu oynayır. Yanacağın tərkibində vanadiumun miqdarı artdıqca korroziya sürəti də artır. Kükürd, dəmir ərintilərinin vanadium korroziyasını gücləndirir.

Vanadium neftdə bərabər paylanmır. Onun əsas hissəsi neftin emalı zamanı alınan qalığın tərkibində cəmləşir. Çox az hissəsi isə birbaşa distillat fraksiyalarının tərkibinə daxil olur (İkinci emaldan sonra ayrılan fraksiyaların tərkibində isə daha az olur).

Cədvəl 5.18. Qaz-turbin yanacaqları üçün texniki normalar (ГОСТ 10433-75)

Göstəricilər	Yanacağın markası	
	A	B
Şərti özlülük, 50°C-də, çoxu	1,6	3,0
İstilik törətmə (aşağı), azı	39800	39800
Küllülük, %, çoxu	0,01	0,01
Kütlə payı, %, çoxu:		
Vanadium	0,00005	0,0004
natrium və kaliumun cəmi	0,0002	-
kalsium	0,0004	
kükürd	1,8	2,5
mexaniki qarışıqlar	0,02	0,03
su	0,1	0,5
Koks ədədi, %, çoxu:	0,2	0,5
Temperatur, °C:		
qapalı tiqəldə alışma, azı	65	62
donma, çoxu	5	5
Yod ədədi, qJ ₂ /100q yanacaq, çoxu	-	45
Sıxlıq, 20°C-də, kq/m ³ , çoxu	-	935
Qurğuşunun kütlə payı, %	yoxdur və ya ≤ 0,0001%	-

Qeyd: A və B markalı yanacaqlarda suda həll olan turşu və qələvinin miqdarı – yoxdur.

Vanadiumun hətta az hissəsi də natrium və kaliumun işi-rakı ilə metal səthlərini korroziyaya uğradır. İki növ yanacaq istehsal olunur: A- və B-markalarda. İşlənilmə şəraitindən asılı olaraq, A-markalı (energetik qurğular üçün) yanacaqlara B markalı yanacaqlarla müqayisədə daha ciddi tələblər qoyulur. Qaz-turbin yanacaqları 180-420°C temperatur intervalında qaynayan kokslaşmadan alınan yüngül qazoyulun və katalitik

krekinqin, birbaşa distillədən alınan dizel yanacaqlarının kompaundlaşdırılmasından alınır. Qaz-turbin yanacaqları bəzi hallarda yalnız birbaşa distillə məhsulları əsasında da alınır. Bu halda donma temperaturu (5°C) ilə əlaqədar çətinliklər meydana çıxır. Bu göstərici də dəniz nəqliyyatında işlədilən yanacaqlar üçün çox vacibdir. Donma temperaturunu depressor aşqarlarından istifadə etməklə aşağı salmaq olur.

Ocaq yanacaqları. Ocaq məişət yanacaqları birbaşa distillə olunan dizel fraksiyalarından və ikinci emaldan – termiki, katalitik krekinq və koklaşma distillatlarından alınır. Ocaq məişət yanacaqları üçün normalar cədvəl 5.19-da verilmişdir.

Cədvəl 5.19. Ocaq məişət yanacağı üçün texniki normalar (TŞ 38. 101656-87)

Göstəricilər	Qiymətlər
Fraksiya tərkibi:	
10% qovulan temperatur, °C, azı	160
90% qovulan temperatur, °C, çoxu	360
Kinematik özlülük, 20°C-də, mm ² /s, çoxu	8,0
Donma temperaturu, °C, çoxu:	
Sentyabrın 1-dən aprelin 1-ə qədər	-15
Aprelin 1-dən sentyabrın 1-ə qədər	-5
Alışma temperaturu, qapalı tigeldə, °C, azı	45
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu:	
az kükürlü neftlərdə	0,5
kükürlü neftlərdə	1,1
Mis lövhə üzərində sınaq	Dözüür
Turşuluq, mqKOH/100 sm ³ yanacaq, çoxu	5,0
Küllülük, %, çoxu	0,02
Koks ədədi (10% qalıqda), çoxu	0,35
Suyun miqdarı	İzi
Rəngi	Açıq qəhvəyidən qaraya qədər normalaşdırılmır, təyini vacibdir
Sıxlıq 20°C-də kq/m ³	

Qeyd: Hidrogen-sulfid, suda həll olan turşular və qələvilər, mexaniki qarışıqlar – iştirak etmir.

Soyuq qurşaqlarda qış mövsümündə işlədilən yanacaqlar qızdırıcı qurğularda olan xətlərdə öz axıcılığını itirə bilər, parafinlər iri məsaməli süzgeçləri tutar. İsti generatorun forsun-

kalarından qabaq 0,5 mm ölçülü tor qoyulur. Az miqdar yanacaq (0,5-3 kq/saat) işləyən məişət qızdırıcı qurğusu bağlı yerdə qızır və odluğa yaxın yerləşdirilmiş süzgecdə tutulmur. Bu halda yanacağın nəqli zamanı axıcılığı və yanma kamerasına vurulması təmin olunur. Heyvandarlıq fermalarında açıq havada yerləşdiriləcək 28-70 kq/saat yanacaq işlədən istilik generatorları və ya qazanların istismarı zamanı süzgeclər parafinlə tutula bilər. Bu halda aşağı temperaturda yanacağın nəinki axıcılığını, hətta onun süzgecdən keçməsinə də yaxşılaşdırmaq vacibdir.

Ocaq yanacağının aşağı temperatur xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün sənayedə etilen və vinilasetat sopolimeri əsasında sintez olunan depressor aşqarından istifadə olunur.

Sıxılmış qazlar yanacaq kimi. Məişət üçün işlədilən sıxılmış karbohidrogen qazları – neftin ilkin distilləsi, termiki və katalitik krekinq, katalitik riforminqdən alınan propan və butan əsasında buraxılır. Sənayedə tərkibində C_3 karbohidrogenlərinin miqdarı 75%-dən az olmayan texniki qış propan və butan qarışığı istehsal edilir. Texniki yay propan və butan qarışığında C_4 karbohidrogenlərinin miqdarı 60%-dən artıq olmamalıdır. Texniki butan qarışığının 60%-dən çoxunu butan və butilenlər təşkil edir.

5.12. Motor və reaktiv yanacaqlarının kimyəvi stabilizasiyası

Yanacaqların kimyəvi stabilizasiyası dedikdə onun tərkibini təşkil edən ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlərin oksidləşməsinin qarşısının alınması və ya onların oksidləşmə sürətinin azaldılması nəzərdə tutulur.

Karbohidrogenlərin oksidləşməsi barədə A.M. Məhərrəmov və M.R. Bayramovun birgə tərtib etdikləri «Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez» dərsliyində ətraflı məlumat verilmişdir. Burada isə yalnız müxtəlif sinif karbohidrogenlərin bəzi tipik nümayəndələrinin oksidləşmə istiqamətləri, yanacağın oksidləşmə məhsulları, daha ətraflı isə oksidləşmənin qarşısını almaq

Göstərilən reaksiyalardan aşağıdakı nəticələrə gəlmək olar:

– oksigen karbohidrogenə C-H əlaqəsi üzrə birləşərək ROOH hidroperoksidi əmələ gətirir; oksigen doymuş karbohidrogenlərdən (parafin, izoparafin və naftenlər) üçlü karbon atomuna daha asan, ikili karbon atomuna nisbətən çətin, birli C-H rabitəsinə isə daha çətin birləşir. Dördlü karbon oksidləşmir və onun yanındakı üçlü C-H rabitəsi çətin oksidləşir (məsələn, 2,2,4-trimetilpentan oksidləşməyə qarşı davamlıdır). Normal quruluşlu parafin sırası karbohidrogenlərə oksigen ikinci karbon atomundan birləşməyə başlayır;

– oksigen əvəz olunmamış monotsiklik naften həlqəsinə istənilən metilen qrupuna, əvəz olunmuşlarda isə əvəzədi saxlayan karbon atomuna;

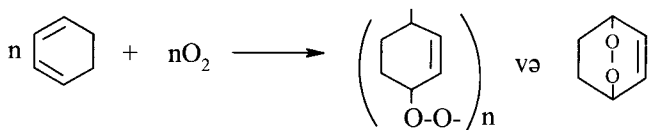
– yan zəncir saxlamayan bitsiklik naftenlərdə müştərək karbon atomuna birləşir;

– aromatik karbohidrogenlərdə oksigen yan zəncirdəki C-H əlaqəsi üzrə birləşir. Aromatik həlqə oksidləşmə prosesini aktivləşdirir. Bunun nəticəsidir ki, oksidləşmə prosesində üçlü, ikili və birli C-H əlaqəsində olan fərqi dəqiqliyi azalır; oksigen həlqədə olan iki qısa yan zəncirdən ilk növbədə həlqədəki daha qısa yan zəncirə – CH₃ qrupuna həmlə edir;

– doymamış karbohidrogenlər (olefin, tsikloolefin) oksidləşmə prosesinə daha asan məruz qalır. Oksigen ikiqat rabitəyə nəzərən α-vəziyyətdəki C-H rabitəsi üzrə birləşir. Oksigenin birbaşa ikiqat rabitə üzrə birləşmə məhsulları və onların parçalanaraq əmələ gətirdiyi
$$\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{R}$$
 peroksidlər

əldə edilməmişdir.

Qoşulmuş ikiqat rabitəli dienlərin və yan zəncirdə ikiqat rabitə saxlayan aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı polimer tipli peroksidlər əmələ gəlir; bu zaman oksigen adətən ikiqat rabitə üzrə birləşir. Məsələn, 1,3-tsikloheksadienə oksigenin birləşməsi nəticəsində polimer peroksidi və az miqdarda 1,4-vəziyyətdə oksigen birləşmiş maddə alınır:



Maye fazada karbohidrogenlərdən ən asan oksidləşəni olefinlərdir. Kimyəvi sabilliklərinin artmasına görə onları aşağıdakı sıra üzrə düzmək olar: tsiklik və açıq zəncirli dienlər (qoşulmuş ikiqat rabitəli), alkenilaromatiklər, tsikloolefin və olefinlər. Olefin sırası karbohidrogenlərində ikiqat rabitə molekulun mərkəzinə yaxınlaşdıqca, sabillikdə azalır, qoşulmamış bir-birindən aralı dien karbohidrogenlərinin sabilliyi təxminən olefinlərin sabilliyi kimidir.

Maye fazada oksidləşməyə qarşı davamlılıq dərəcələrinə görə karbohidrogenləri aşağıdakı ardıcılıqla düzmək olar: olefinlər, yan zəncirli aromatiklər, naften-aromatiklər və doymuşlar. Karbohidrogenlərdən ən davamlısı benzoldur.

Oksidləşmə zamanı əmələgələn peroksid birləşmələri yəni-dən peroksidləşmə qabiliyyətinə malikdir. Hidroperoksidlər daha davamlı birləşmələrə də (spirtlər, karbonilli birləşmələr) və ya aktiv radikallara parçalana bilər, eyni zamanda onlar başqa aralıq oksidləşmə məhsulları ilə də qarşılıqlı təsirdə ola bilər.

Hidroperoksidlərin çevrilmə istiqamətləri onların quruluşundan və oksidləşmə şəraitindən asılıdır (daha çox temperaturdan). Yüksək temperaturlarda peroksidləşmə, sonra isə əmələgələn iki atomlu və çox atomlu hidroperoksidlərin parçalanma reaksiyaları üstünlük təşkil edir. Aşağı temperaturlarda peroksidləşmə sürəti azalır və peroksidlərin parçalanması baş verir. Eyni zamanda göstərilən iki istiqamət, ancaq ən başlıcası, mülayim temperaturda spirtlərin, karbonilli birləşmələrin və turşuların əmələgəlməsi ilə gedir.

Öz-özünə oksidləşmə zamanı gedən reaksiyalar mürəkkəb və çoxmərhələlidir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, oksidləşmə zamanı uzun yan zəncirli aromatik karbohidrogenlər turş məhsullarla yanaşı sıxlaşma məhsullarını da əmələ gətirir;

doymamış karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı isə qatranlaşma prosesində əsas rol oynayan kondensləşmə və polimerləşmə reaksiyaları da gedir.

Öz-özünə oksidləşmə reaksiyası yanacaqlarda həll olan, həmçinin də ətraf mühətdən ona diffuziya etmiş oksigenin iştirakı ilə gedir. Yanacaqda həll olan oksigenin miqdarı azota nisbətən daha çoxdur və bu yanacağın fiziki xassəsindən, atmosfer təzyiqindən, saxlanma şəraitindən və s. asılıdır. 20°C və 760 mm c. st.-da benzində 87 mq/kq həll olmuş oksigen müəyyən edilmişdir. Bu, kerosində 50, aviasiya benzinində – 13-25mq/kq, sürtgü yağlarında isə 7-11% (həcmə) təşkil edir. Yanacağın süzülməsi prosesində hava ilə təmasda olan səthin artması hesabına həll olan oksigenin miqdarı artır. Təzyiq azaldıqda, yanacaqda olan oksigenin miqdarı azalır.

Yanacağın öz-özünə oksidləşmə reaksiyası öyrənilərkən onun real saxlanılma, nəql olunma və istismar şəraiti də nəzərə alınmalıdır. Bu zaman bir çox faktorların, o cümlədən işıq şüalarının, yüksək temperaturun, oksigenin qatılığının və metalların katalitik təsiri nəticəsində, ola bilsin ki, karbohidrogenlərin zəncirvarı radikal çevrilmələri fəallaşsın. Bununla yanaşı, temperaturun aşağı olması, oksigenin sistemə daxil olmasının məhdudlaşdırılması, oksidləşmə prosesinin ləngiməsinə səbəb olur. Yanacağın tərkibinə heteroatomlu (oksigen, azot, kükürd) birləşmələr daxildir (dizel yanacağının tərkibinə daxil olan ümumi kükürdün miqdarının 1% olması, 6-7% kükürdlü birləşmələr deməkdir). Yanacağın tərkibində çox az miqdarda müxtəlif metallar qarışığı da olur. Ümumiyyətlə, qeyri-karbohidrogen birləşmələrdən bəziləri zəncirvarı oksidləşmə prosesini zəiflədir, bəziləri isə, əksinə, yanacağın oksidləşmə prosesini sürətləndirir.

Yanacağın saxlanması zamanı onun tərkibində alınan qatran maddələrin əmələgəlməsində təkcə oksigenli birləşmələrin dərin sıxlaşma məhsulları deyil, başqa oksidləşmə məhsulları da iştirak edir. Təbii şəraitdə saxlanılan krekinq-benzininin tərkibində əmələgələn qatran bütün oksidləşmə məhsullarına görə 15-20% təşkil edir; burada, qatrandakı olan oksigenin təx-

minən 20%-i mürəkkəb efir və laktonların payına düşür.

Y.B.Çertkov və V.N.Zrelov bir başa distillə və termiki krekinqdən alınan liqroin-kerosin fraksiyasının (80-320°C) saxlanması zamanı alınan oksigenli birləşmələrin tərkibini tədqiq etmişlər. Müəyyən etmişlər ki, ilk növbədə, yan zəncirində ikiqat rabitə saxlayan aromatik karbohidrogenlər oksidləşmə prosesinə məruz qalırlar. Oksidləşmə məhsullarının əsasən spirtlərdən ibarət olmasını müəyyən etmişlər, ancaq T-1 yanacağından, həmçinin fenol da ayırmışlar. Müəlliflər kabolnil qrupu saxlayan birləşmələr və turşuların əmələgəlməsini oksidləşmə prosesinin əsas istiqamətinə daxil etməmişlər. Spirtlərin sonrakı çevrilmələri – neytral xarakterli turşular, ke-ton və aldehidlərin çevrilmələri isə – turş xarakterli qatran maddələrinin alınması ilə nəticələnir. Turş qatran neytral qatrandan miqdarca xeyli az olur. Saxlanma zamanı əmələgələn (xromotoqrafik metodla ayrılmış) oksigenli birləşmələrin ümumi miqdarı bir başa distillə yanacaqları üçün 0,1-0,2, krekinq kerosinləri üçün isə 0,5-1,2% təşkil edir.

Neytral qatranlar oksidləşmə prosesini ləngidir (tormozlaşdırır), turş xarakterli birləşmələr (tərkibinə oksiturşular daxil olan) isə prosesi çox ciddi fəallaşdırır.

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

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

Tədqiqatların nəticələri göstərir ki, oksidləşmə prosesinin xarakterinin müxtəlif olması prosesin aparılma şəraiti və yanacağın karbohidrogen tərkibi ilə əlaqədardır.

Motor və reaktiv yanacaqlarının tərkibində gedən oksidləşmə prosesinin qarşısını almaq və yaxud ləngitmək üçün antioksidləşdiricilərdən istifadə olunur.

Antioksidləşdiricilərin təsir mexanizminə gəldikdə isə N.N.Semyonov onların iki istiqamətdə təsirini göstərmişdir:

antioksidləşdiricilərin aktiv peroksid radikalları və ya hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsiri.

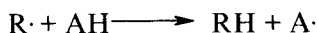
Birinci istiqamətdə zəncirvari reaksiyalarda iştirak edən $R\cdot$ və $ROO\cdot$ radikalları



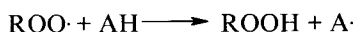
və



ilkin karbohidrogenə nisbətən antioksidləşdirici ilə daha asan reaksiyaya girir



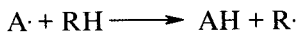
və ya



(AH – antioksidləşdiricini göstərir).

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

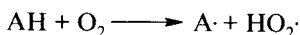
Bəzi inhibitorların $A\cdot$ radikalı başlanğıc karbohidrogenlərlə reaksiyaya daxil olaraq $R\cdot$ radikalı əmələ gətirir



Belə hallarda inhibitor zəncirin davam etməsində iştirak edir və «zəif» inhibitor qrupuna daxil olur; onun iştirakı ilə

zəncirvari reaksiya zəif sürətlə gedir.

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



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

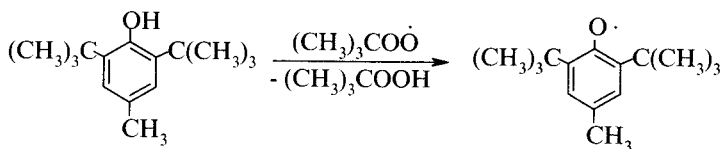
Yoxlanan inhibitorların təsirinin səmərəliliyinin qiyməti yalnız onun xassəsindən deyil, eyni zamanda oksidləşmə prosesinin (tormozlaşdırılacaq) növündən də asılıdır. Bəzən eyni inhibitor bir oksidləşmə reaksiyası üçün effektiv olduğu halda, digər oksidləşmə prosesi üçün isə effektiv olmur. «Qüvvətli»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

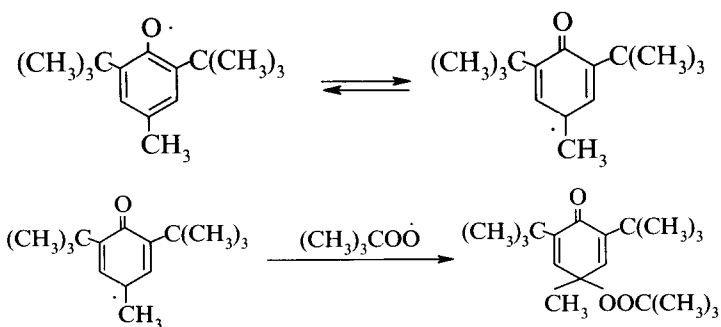
Fenol və alkilfenollardan stabil radikalın əmələgəlməsi ətraflı öyrənilmiş; belə fenoksiradikalın molekulyar birləşmələrə rekombinasiya yolları da tədqiq edilmişdir. Reaksiya məhsullarının identifikasiyası göstərmişdir ki, A· fenoksi radikalı xinoid formaya keçdikdən əvvəl və sonra aşağıda göstərilən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



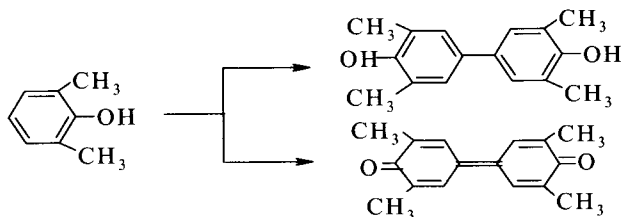
və ya inhibitorun başqa radikalı ilə A-A növ birləşmələr əmələ gətirir. Məsələn, 2,6-di-tret.butil-4-metilfenolun tret. butilperoksid radikalı ilə qarşılıqlı təsirindən ROOA növ birləşmə alınır.

Reaksiyanın aşağıdakı sxem üzrə getməsi təsəvvür olunur:





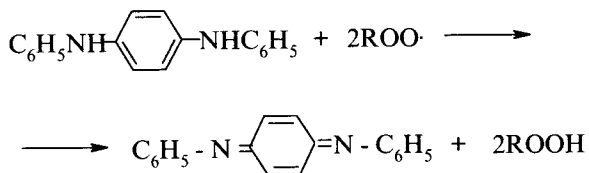
İzopropilbenzolin oksigenlə oksidləşməsi zamanı istifadə olunan 2,6-dimetilfenol növ inhibitorlar A-A kimi çevrilmə məhsulları əmələ gətirirlər:



Xinoid növ birləşmələr həmçinin də bəzi alkilfenol birləşmələrin bilavasitə ərintidə oksigenlə oksidləşməsi zamanı da əmələ gəlir.

Oksidləşən karbohidrogen sisteminə daxil edilmiş bütün alkilfenollar (antioksidləşdiricilər) inhibitor kimi təsir edərək xinon quruluşuna keçdikdən sonra ola bilsin ki, yenə də antioksidləşdirici (inhibitor) kimi təsir etməkdə davam etsin.

Inhibitor kimi istifadə olunan aromatik aminlərin dehidrogenləşmə məhsulları identifikasiya olunmuşdur. Məsələn, N,N¹-difenil-p-xinondiimin ayrılmışdır:

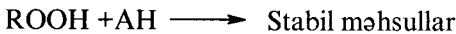


Amin antioksidləşdiriciləri üçün təklif olunmuş mexanizminə, inhibitor və peroksid radikallarından ilkin kompleksin əmələgəlməsi və həmin kompleksin ikinci peroksid radikalı ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları daxildir:



Lakin amin inhibitorlarının hələ də təsir mexanizmi tam öyrənilməmişdir.

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



Dialkilsulfidlər və sulfoksidlər peroksidlərlə reaksiyaya girərək uyğun sulfonlar əmələ gətirir. Əmələ gəlmiş sulfonlar artıq hidroperoksidlərlə reaksiyaya daxil olmur. Beləliklə də, oksidləşmə prosesinin ləngiməsi (tormozlanması) baş vermir.

Bir çox tədqiqatçılar inhibitorların təsir mexanizmini öyrənərkən hidroperoksidlərin və antioksidləşdiricilərin qarşılıqlı təsirinin xarakterini və bu zaman alınan məhsulların quruluşunun müəyyən olunmasına səylər göstərmişlər.

Aparılmış tədqiqatlara əsasən Kennerli və Paterson peroksidləri parçalayan antioksidləşdiriciləri, eləcə də sərbəst radikalları inhibitorlaşdıran maddələri müxtəlif quruluşlu kükrüdlü birləşmələrə, fenollar və aminlər qrupuna bölünməsinə təklif etmişlər.

K.İ.İvanov və Y.D.Vilanskaya antioksidləşdiriciləri üç qrup üzrə təsnif etmişlər. Hidroperoksidlərlə reaksiyaya daxil olmayan və yalnız oksidləşmə başlanana qədər yanacaq əlavə

edildikdə effektiv olan birləşmələr I qrupa daxil edilir. Reaksiyanın istənilən anında oksidləşmə prosesini tormozlaşdıran və hidroperoksidlərin parçalanmasını aktivləşdirən antioksidləşdiricilər II qrupa daxil edilir. Aralıq vəziyyətdə yerləşən antioksidləşdiricilər isə III qrupa daxil edilir: onlar hidroperoksidlərin mülayim parçalanmasına səbəb olur və ilkin məhsula oksidləşmə başlayana qədər və ya onun başlanğıc dövründə əlavə edildikdə effektiv olur; onlar prosesin dərin mərhələlərində daxil edildikdə, tormozlaşdırıcı təsir göstərmirlər. I qrupa daxil olan antioksidləşdiricilər yalnız R· radikalları, II qrup ROO· və RO·, III qrup isə R· və ROO· radikalları ilə reaksiyaya girərək qeyri-aktiv məhsullar əmələ gətirirlər.

5.13. Mühərrik yanacaqlarının alınması üçün neft qalıqlarının emalı texnologiyasının müasir problemləri

Yaşadığımız XXI əsrin aktual iqtisadi problemlərindən biri neft ehtiyatlarının tükənməsidir. Hazırda dünyada neft istehsalının ildə ~3,2 milyard ton, ehtiyatlarının isə ~140 milyard ton olduğunu nəzərə alsaq, təqribən 40-50 ildən sonra bu enerji növünün tükənməsi baş verəcəkdir.

Ona görə də alternativ enerji mənbələrinin işlənilməsi ilə yanaşı, yerin təkindən çıxarılan neftin sona qədər emalı (tullantısız emal) texnologiyasının müasir problemi hesab olunur. Belə ki, çıxarılan neft mühərrik yanacaqları, yüksək indeksli sürtgü yağları, neft-kimyəvi sintez üçün xammal kimi keyfiyyətli və ekoloji təmiz məhsulların alınması yolu ilə tam emal edilməlidir. Son 30 ildə Rusiyada və Azərbaycanda neft emalının dərinliyi 64-65% olaraq qalmaqdadır. Emalı həyata keçirilməyən qalan hissə isə qazan yanağı kimi yandırılır, istilik və elektrik stansiyalarında istifadə olunur və s. Neftin qalıq hissələrinin belə istifadəsi zamanı ətraf mühitə çoxlu miqdar kükürd və azot oksidləri atılır ki, bu da ekoloji problemlərin yaranmasına gətirib çıxarır.

Hazırda istifadə olunan texnologiyanın köməyiylə yalnız

500°C-yə qədər qaynayan fraksiyalardan mühərrik yanacaqları əldə olunur. Yerdə qalan 1/3 hissədən qazan yanacağı, bitum, neft pekləri, koks xammalı və s. istehsal olunur.

Neft qalıqlarında karbonun miqdarının çoxluğu və metalların olması onun dərin emalının qarşısını alan əsas problemlərdir. Belə ki, həm karbon, həm də metal emal zamanı istifadə olunan katalizatorlar üçün dönməyən zəhər rolunu oynayır.

Benzində və dizel yanacağında hidrogenin miqdarı müvafiq olaraq 14:13,3%-dir. Neftin mühərrik yanacağına çevrilməsi və heteroatomların çıxarılması üçün ilkin xammala nəzərən 1% kənardan H₂ verilməsi tələb olunur. Bu zaman mühərrik yanacağının nəzəri çıxımı 98-99% təşkil edir. Lakin neftin ağır fraksiyalarının (qudron, mazut) hidrogenləşdirilməsi ~450° C, 20-30 MPa təzyiqdə həyata keçirildiyindən və metalların təsirindən tez-tez sıradan çıxdığından böyük miqdarda qiymətli katalizatorlar tələb olunur. Bununla yanaşı texniki və iqtisadi aspektlərdən də ağır fraksiyaların katalitik hidrogenləşdirilməsi perspektivli hesab olunmur. Hidrokatalitik proseslərdən biri olan hidrokrekinq, yalnız dərin vakuum qazoylu və vakuum distilyatları, eləcə də deasfaltlaşmış, metalsızlaşdırılmış neft qalıqlarının dərin emalında tətbiq oluna bilər.

Tərkibində qatran-asfaltlı birləşmələr, metallar və heteroatomlu birləşmələr saxlayan neft qudronunun emalı böyük çətinliklər yaradır və böyük kapital qoyuluşu tələb edir. Bu səbəbdən dünyada qudronun dərin olmayan emalı nəticəsində bitum, neft peki və qazan yanacağının alınması hələ də qalmaqdadır.

Dünya praktikasında qudronun (artıq karbonun çıxarılmasına əsasən) tam emalı üçün aşağıdakı proseslər işlənib hazırlanmışdır.

1. Neft koksunun alınması üçün tədrici kokslaşma. Bu zaman əldə olunan koks qrafit elektrodların hazırlanmasında istifadə edilir. Eləcə də proses zamanı aşağı keyfiyyətli mühərrik yanacaqları və karbohidrogen qazları da əmələ gəlir.

2. Qaynar layda həyata keçirilən termokontakt kokslaşma-

si. Bu proses xaricdə «flyuid-krekinq» adını almışdır. Prosesin məqsədi ucuz qiymətli energetik yanacaqların (distilyatlar, qazlar, tozvari koks) alınmasıdır.

3. Termokontakt kokslaşma ilə alınan tozvari koksun so-nradan hava ilə qazlaşdırılması. Bu kombinəolunmuş, yaxud da «fleksikokinq» prosesi adını almışdır. Göstərilən proses zamanı distilyatlarla yanaşı, sintez qaz da əldə edilir.

4. Asfaltsızlaşdırılmış, metalsızlaşdırılmış neft qalıqlarının katalitik və hidrokrekinqi. Göstərilənlərin içərisində ağır neft qalıqlarının yeni nəsil reaktorlarda, təbii adsorbentlər üzərində yüksək temperaturda, aşağı kontakt müddətində termokon-takt emal prosesləri daha səmərəli hesab olunur. Mazut üçün S.A.Axmetov və T.F.Qalimov tərəfindən işlənib hazırlanmış ekspres-termokontakt krekinq (ETKK) prosesinin texnoloji rejimi və material balansı aşağıda verilmişdir.

Reaktorda:

temperatur.....	510-520° C
kontakt müddəti.....	0.05-0.1 s
adsorbentin sirkulyasiyası	7-15kq/kq

Regeneratorada:

Temperatur	650-750° C
------------------	------------

Material balansı, %

Quru qaz + H ₂ S.....	1.5
Qaz C ₃ -C ₄	4
Benzin (q.b. 195° C).....	6.5
Yüngül qazoyl (195-350° C).....	12
Ağır qazoyl (>350° C)	67.5
Koks.....	8
İtki	0.5

5.13.1. Yüksək keyfiyyətli mühərrik yanacaqlarının alın-masında müasir problemlər və əsas istiqamətlər. Hazırda dünya ölkələrində neftin çıxarılma həcminin artırılması ilə yanacağa olan tələbatın ödənilməsi praktiki əhəmiyyətini itirmişdir. Bu

aktual məsələnin həlli üçün aşağıdakı inkişaf istiqamətləri nəzərdə tutulmuşdur.

1. Neft emalının dərinləşdirilməsi və kimyalaşdırılması
2. Daxili yanma mühərriklərində sərfin aşağı salınması üçün mühərrik yanacaqlarının keyfiyyətinin optimallaşdırılması
3. Mühərrikin konstruksiyasının müasirləşdirilməsi
4. Avtomobil parkının dizelləşdirilməsi
5. Alternativ yanacaq mənbələrinin tətbiqi (qazvari, oksigensaxlayan və bərk yanacaqlar).

Yuxarıda göstərilən istiqamətlərdən ən birincisi rahat idarə olunan, ekoloji zərəri olmayan termokatalitik və hidrogenləşmənin dərin emal proseslərinin işlənilib hazırlanmasıdır.

İkinci istiqamət mühərrik yanacaqlarının yüksək keyfiyyətli və iqtisadi səmərəli olmasıdır (bura yanacağın ekoloji effektiv tətbiqi məsələsi də daxildir). Məlum olduğu kimi son zamanlar dünya ölkələrində yanacaqlara qoyulan tələblər sərtləşdirilmişdir. Bunlardan biri də, tetraetilqurquşunun tətbiqinə olan qadağadır. Bu qadağa benzinlərin oktan ədədinin qaldırılması üçün digər alternativ yollarının axtarılıb tapılmasını və daha çox kapital qoyuluşunu tələb edir.

Reaktiv və dizel yanacaqlarının keyfiyyətinin optimallaşdırılmasında da bir sıra problemlər ortaya çıxmışdır. Reaktiv yanacaqları əsasən neftin birbaşa qovulma fraksiyaları əsasında alınır. Bu yanacağın ehtiyatının artırılması prosesi fraksiya tərkibinin genişləndirilməsi, kristallaşmanın başlama temperaturunun, özlülüyn və başqa göstəricilərin optimallaşdırılması yolu ilə aradan qaldırılı bilər.

Mühərrik yanacaqlarına qənaətin əsas yollarından biri, avtomobil nəqliyyatının dizelləşdirilməsidir. Bu zaman yanacağına gedən qənaət 25-30% təşkil edir. Ancaq son zamanlar karbürətor mühərriklərinin modernizasiyası vasitəsilə də 15-20% qənaətə nail olunmuşdur.

Avtomobil benzinin istehsalında əsas istiqamətlər. Dünya üzrə 2000-ci ilin statistikasına görə avtomobil benzinin illik istehsalı 953 milyon tondur. Hər ildə 10 milyon avtomobil isteh-

sal edildiyini nəzərə alsaq hazırda bu rəqəm daha da artmışdır. Yanacağa qənaət edən avtomobillərin istehsalı, avtomobillərin bir hissəsinin alternativ yanacaqlara keçirilməsi, dizelləşmənin artırılması benzinə olan tələbatı müəyyən qədər aşağı salır. Məsələn, görülən tədbirlər nəticəsində Amerikada 1975-ci ildən 1985 ilə qədər avtomobil benzinin sərfi hər 100 km-ə 14,9 litrdən 8,65 litrə qədər aşağı endirilmişdir. Amerikada, Yaponiyada, eləcə də digər inkişaf etmiş ölkələrdə avtomobil mühərriklərinin benzinə qənaət etməsi, əsasən onların çəkisinin azaldılması (yüngül materialların tətbiqi), mühərrikin faydalı iş əmsalının artırılması, damın (kuzanın) aerodinamik müqavimətinin endirilməsi, elektron nəzarət sisteminin tətbiqi, yolların keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması və s. hesabına baş vermişdir.

Son zamanlar əsas götürülən istiqamətlərdən biri də benzinlərin detonasiya davamlığının artırılmasıdır. Məlumdur ki, bu müxtəlif yollarla həyata keçirilir. Bunlara misal olaraq katalitik riforminqi, alkilləşməni, izomerləşməni və s. göstərmək olar. Detonasiya davamlığının optimallaşdırılması gələcəkdə neftin qiymətindən, texnologiyanın və kimyalaşmanın səviyyəsindən asılı olaraq müəyyən olunacaqdır. Məsələn, hazırda Rusiyada A-76 markalı benzin kütləvi istehsal olunur. Yaxın illərdə A-72 markalı benzinin istehsalı tam dayandırılacaqdır. Perspektivdə isə Aİ-93 (Aİ-92) markalı benzinlərin kütləvi istehsalı nəzərdə tutulmuşdur.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi son zamanlar dünya ölkələrində ekoloji tələblərin ödənilməsi üçün benzinin keyfiyyətinə qaydalar qoyulmuş və qanunverici aktlar qəbul edilmişdir. Aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 5.20) mühərrik yanacaqlarına qoyulan tələblər göstərilmişdir.

Hazırda Yaponiyada müntəzəm istifadə olunan benzinin 96%-i etilləşdirilməmiş benzinin payına düşür. Qərbi Avropa ölkələrində və ABŞ-da etilləşməmiş benzinə keçidlə əlaqədar proqramlar həyata keçirilir. İsveçrə, Avstriya və İsveçdə etilləşmiş benzinin satışına ümumiyyətlə qadağa qoyulmuşdur. Rusiyada 2000-ci ildə etilləşməmiş benzinin payına 82%

düşdüyü halda, 2004-cü ildən etilləşmiş benzinin istehsalı tam dayandırılmışdır. Azərbaycanda da Avropa standartlarına keçidlərlə əlaqədar qanunverici aktlar qəbul olunmuşdur.

Cədvəl 5.20. Mühərrik yanacaqlarına qoyulmuş müasir ekoloji tələblər

Göstərici	2005-ci ilin normaları		
	Rusiya	ABŞ	Qərbi Avropa
<i>Avtomobil benzini</i>			
Tərkibində ən çox olefinlər, həcmi %	20	6.5	14
Aromatik k/h-in cəmi, həcmi %	45	25	30
Benzol, həcmi %	3	1	1
Kükürd, kütlə%	0.1/0.03	0.017	0.01
Qurğuşun, q/l	0.25	0.013	-
<i>Dizel yanacağı</i>			
Setan ədədi, ən azı	45/50	51	51
Politsiklik aromatika,ən çoxu	10	10	11
Kükürd,kütlə%	0.2/0.05	0.03	0.005

Yuxarıdakı cədvəldən göründüyü kimi xarici benzinlərə qoyulan tələblərdən biri də onların tərkibində aromatik karbohidrogenlərin (30%-dən az), xüsusən də benzolun (1%-dən az) miqdarının az olmasıdır. Bu problemi həll etmək və oktan ədədini artırmaq üçün dünya ölkələrində benzin fraksiyalarının izomerləşdirilməsi, hidrokrekinqi, oksigenatlı birləşmələrin sintezi həyata keçirilməkdədir.

Dizel yanacaqlarının istehsalında əsas istiqamətlər. Dünya üzrə 2000-ci ildə dizel yanacağının istehsalı 1 milyard ton olmuşdur.

Keçmiş SSRİ ölkələrində dizel yanacağı kimi əsasən birbaşa distilyatlardan istifadə olunur. Bu distilyatlarında yarıdan çoxu hidrotəmizləmə proseslərinə uğradılır. Hidrotəmizləmə zamanı isə neftə təbiətin verdiyi antioksidləşdirici, sıyrılma, yeyilmə, antikorroziya xassələri aradan götürülür. Ona görə də hidrotəmizlənmədən alınmış dizel yanacağına sonradan müxtəlif çeşidli sintetik aşqarların əlavə edilməsi tələb olunur. Qeyd olunduğu kimi, dizel yanacaqlarının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarına da kəskin tələblər irəli sürülmüşdür.

Hazırda aşağı temperaturda donan dizel yanacaqlarının alınması üçün fraksiyanın qaynama sonu 300-320°C-yə (yay dizel sortunda 360°C olduğu halda) qədər azaldılmışdır. Bu isə dizel yanacağının ehtiyatına mənfi təsir göstərir. Aşağı temperaturda donan dizel yanacağının alınma yollarından biri seolit və karbamid deparafinləşməsi üsullarıdır. Seolit deparafinləşməsindən alınan yanacaqlarda bulanma temperaturu – 35-50°C, donma temperaturu isə – 45-50°C təşkil edir. Karbamid deparafinləşməsində isə yüksək ərimə temperaturuna malik parafinlər tam ayrılmadığından bulanma temperaturu – 11°C, donma temperaturu isə – 31°C olur. Məlum olduğu kimi dizel yanacaqlarının deparafinləşməsindən alınan komponentlər zülal-vitamin komplekslərinin alınmasında tətbiq edilirdi. Lakin dünyada, eləcə də keçmiş SSRİ ölkələrində parafinlərdən zülal-vitamin komplekslərinin alınmasına qadağa qoyulduğundan deparafinləşmə proseslərinin həyata keçirilməsi azaldılmışdır.

Aşağı temperaturda donan mühərrik yanacaqlarının (eləcə də yağlarının) alınması üçün universal proses olan katalitik hidroparafinləşmə (KHD) işlənib hazırlanmışdır. Son illər dünyada KHD prosesi aşağı temperaturda alınan reaktiv, dizel yanacaqlarının, eləcə də yağların alınmasında geniş tətbiq olunur. Bu proseslə birlikdə katalitik riforminqin aparılmasından da yüksək oktan ədədli avtomobil benzinləri istehsal edilir. KHD prosesi üçün xammal olaraq birbaşa distillə benzinini, kerosin-qazoyl, eləcə də yay fraksiyası götürülə bilər. Katalitik hidroparafinləşmə (KHD) prosesi n-alkanların darməsaməli seolitlər (erionit, mordenit, ZSM-5 və s.) əsasında alınmış və tərkibində metal saxlayan katalizator iştirakında selektiv hidrokrekinqinə əsaslanmışdır. Prosesin selektivliyi katalizatorun quruluşu ilə əlaqədardır. Belə ki, katalizatorun aktiv mərkəzlərinə yalnız müəyyən ölçülərə malik n-parafinlər daxil ola bilər. Bu yolla istehsal olunan yanacağın donma temperaturu kifayət qədər aşağı düşür və – 25-60°C intervalında dəyişir. KHD prosesinin effektivliyi fraksiyada n-alkanların payı 10%-dən çox olanda artır, qış və arktik ya-

nacaq sortları bazası daha da genişlənir.

Xaricdə qış dizel yanacaqlarının alınma üsullarından biri də yay yanacaqlarına depressor aşqarların əlavəsidir. Ancaq əksər hallarda bu tip aşqarlar donma temperaturunu aşağı salsa da, bulanma temperaturuna təsir etmir və hazırlanan yanacaqların tətbiqi geniş olmur (bu tip yanacaqlar yalnız – 15°C temperaturda istifadəyə yararlı olurlar).

Dizel yanacaqlarının istehsalını katalitik krekinq və kokslaşmanın qazoyllarından istifadə etməklə də artırmaq olar. Ancaq bu zaman yanacağın kimyəvi stabilliyi aşağı düşür. Hazırda xaricdə katalitik krekinqin yüngül qazoylu daha çox tətbiq edilir. Məsələn, ABŞ-da belə qazoyldan istifadə nəticəsində yanacağın tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artmış, setan ədədi isə 41-50-dən 40-42-yə qədər enmişdir. Sənayedə qazan yanacağının istehsalının azaldılması, visbrekinqin və başqa dərin emal proseslərinin genişləndirilməsi yolu ilə dizel yanacaqlarının ehtiyatı daha da artırılmışdır.

Sonda qeyd etmək lazımdır ki, dizel yanacaqlarının istehsalının qarşısında duran əsas tələblər texnoloji, ekoloji, iqtisadi səmərəliyə malik hidrotəmizləmə prosesləri üçün yeni nəsil aktiv, selektiv katalizatorların tətbiqi, eləcə də qış və arktik yanacaqların istehsalının artırılması üçün KHD proseslərinin işlənilməsi hazırlanmasıdır.

5.14. Alternativ mühərrik yanacaqları

Yanacaqlara olan tələbatın artması və neft istehsalının azalması alternativ mühərrik yanacaqlarının işlənilməsi və hazırlanmasını tələb edir. Bu istiqamətdə aparılan işlərə daş kömür, slans, ağır neft, təbii bitum, torf, biokütlə və təbii qazlardan mühərrik yanacaqlarının alınmasını misal göstərmək olar. Bu və ya digər texnologiyanın köməyi ilə benzin, kerosin, dizel yanacağı, yaxud spirtlər, ketonlar, aldehidlər kimi oksigensaxlayan komponentlərindən sintetik yanacaqların istehsalı neft yanacaqlarını əvəzləyicisi kimi istifadə oluna bilər. Hazırda sintetik mühərrik yanacağı istehsalını həyata keçirən bir çox tex-

noloji proseslər işlənib hazırlanmışdır.

Dünya avtomobil parkında qazla işləyən avtomobillərin sayı 5 milyon ədəd kimi qiymətləndirilir. Bu avtomobillərdə 20 MPa təzyiqdə sıxılmış metan qazından istifadə edilir. Təbii qazlar yüksək antidetonasiya ($O\Theta \sim 110$), ekoloji təhlükəsizlik, yanacaq qənaətlə xarakterizə olunurlar. Qazla işləyən avtomobillərdə mühərrikin sıxılma dərəcəsi yüksək olub, benzinlə müqayisədə 2 dəfə artıq qaçırsa, eləcə də yağa qənaətə də malikdirlər. Metandan başqa sıxılmış qaz kimi propan və butandan da istifadə edilir. Qaz yanacaqlarının çatışmayan cəhəti isə balonların qalın divarlı olmaları və ən əsas partlayış təhlükəsi yaratmasıdır.

Tetraetilqurğuşuna qoyulan qadağa, oksigensaxlayan yüksək oktan ədədli komponentlərin istehsalını da genişləndirmişdir. Bunların içərisində metanol, etanol, eləcə də spirtlərin üçlü-butil efiri (xüsusən də MÜBE) daha çox istehsal olunur. Metanolun istehsalı daha səmərəli hesab edilir. Belə ki, metanol qazlardan, kömürdən, biokütlədən, oduncaqdan və müxtəlif tullantılardan asanlıqla əldə olunur. Çatışmayan cəhəti zəhərli və az enerji törətmə qabiliyyətinə malik olmasıdır. Bunlara baxmayaraq metanol gələcəyin yanacağı olaraq qalmaqdadır. Gələcəkdə onun özündən yox, çevrilmə məhsullarından yanacaq alınması nəzərdə tutulur. Hazırda ZSM katalizatoru iştirakında metanoldan benzinin alınma texnologiyası işlənib hazırlanmışdır.

Oksigenatlı birləşmələrdən metil-üçlü-butil efiri (MÜBE) daha çox tətbiq imkanına malikdir. Məsələn, Rusiyada benzinə 11%-ə qədər MÜBE qatılmasına icazə verilmişdir. Benzinə MÜBE qatılan zaman tüstü qazlarında karbon oksidinin, politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı azalır. Efirin ən böyük çatışmayan cəhəti doymuş buxar təzyiqinin çox olması nəticəsində yayda tətbiqinin məhdudlaşmasıdır. Sənayedə MÜBE ilə yanaşı etil-üçlü-butil efiri (EÜBE), üçlü-amilmetil efiri (ÜAME) də istehsal olunur. ÜAME-nin alınması iqtisadi cəhətdən səmərəlidir. Belə ki, katalitik krekinqin C_5 məhsulla-

rının ierisində 20-30% izoamilenlər iştirak edir.

Dimetil efiri (DME). Bu efir son zamanlar ekoloji təmiz qazbalon dizel yanacađı kimi xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Aşađı-da DME-ni bəzi fiziki-kimyəvi xassələri verilmiřdir:

Setan �d�di	55-60
Sıxlıq	0,66
Qaynama temperaturu (1 atm.).....	-23,7
�z-�z�n� alıřma temperaturu	235�C

Hazırda DME-nin geniř sənaye istehsalı həyata keçirilir. Danimarkada avtobuslarda dizel yanacađı kimi DME istifadə edilir. Məlum olduđu kimi DME metanolun katalitik dehidratlařmasından alınır. Yuxarıda göstərilənlərlə yanaşı sənayedə metanolun alınması sintez qaz ($\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2$)  sasında həyata keçirilir.

5.14.1. Dünya neft emalı sənayesinin inkiřaf istiqamətləri və müasir vəziyyəti. Hazırda dünya iqtisadiyyatı qarřısında duran əsas məsələlərdən biri neftdən elektrik, istilik (qazan-soba yanacađı) mənbəyi kimi istifadənin azaldılması, mühərrik yanacađı və neft-kimyəvi sintezdə tətbiqinin artırılmasıdır. Aşađıda dünya iqtisadiyyatında neftdən istifadənin göstəriciləri verilmiřdir, %:

	1980-ci il	2000-ci il
Avtomobil nəqliyyatında	33,6	52
Elektro- və istilik enerji kimi	27,8	40
Neft kimyasında	5,2	8.0
Qeyri-energetik istifad�lər (yađlar, bitum, parafinlər, koks və s.)	4,7	5.0

Göründüyü kimi neft-kimyəvi sintezdə neftin payı 8% t řkil edir. Hazırda bu rəqəm 2-10% intervalında d yiřir. Ancaq XXI əsrin sonlarında neft-kimyəvi sintezin yeganə istiqamət olaraq qalacađı ehtimal olunur.

«Neft bum»unun hökmran olduđu illərdə (1960-1970) bir

çox dünya ölkələrində neftin dərin olmayan emalı həyata keçirirdi. Ancaq sonralar mühərrik yanacaqlarına olan tələbatın artması neftin dərin emalı proseslərini işləyib hazırlamağa təkan verdi. Bu təkan neftin qiymətinin qalxdığı, istehsalının azaldığı 1970-1980-ci illərə təsadüf edir. Dünya ölkələri içərisində dərin emal prosesləri ABŞ-da daha çox inkişaf etmişdir. Məsələn, Amerikada katalitik krekinin payına ~35%, katalitik riforminqə ~15%, hidrotəmizlənməyə ~40%, hidrokrekinqə ~9,3% düşür. Bundan başqa koklaşma, alkilləşmə, izomerləşmə və s. kimi proseslər də geniş tətbiq edilir. ABŞ neft emalı zavodları neftdən 42% miqdarında avtomobil benzini istehsal edir (benzin: dizel nisbəti 2:1-ə bərabərdir). İldə 8% qazan yanacağı əldə olunur. Ümumiyyətlə Amerikada neft emalının dərinliyi 93% təşkil edərək dünya ölkələrini üstələyir. Azərbaycan da daxil olmaqla bir çox neft istehsal edən ölkələrdə (Səudiyyə Ərəbistanı, Meksika, Braziliya, Venesuela, İran) neftin dərin olmayan emalı həyata keçirilir. Bu ölkələrdə işıqlı neft fraksiyalarının çıxımı 45% təşkil edir. Ancaq son illər adları göstərilən ölkələrdə də neftin dərin emalı üçün kapital qoyuluşu artırılmış, yeni neft emalı zavodları tikilmiş, yaxud da tikilmək üzrədir.

Göstərilənlər nəzərə alınaraq keçmiş SSRİ ölkələrində neft emalı sənayesi üçün aşağıdakı problemlər həll olunmalıdır:

–Tullantısız texnologiyanın köməyiylə ağır neft fraksiyalarından mühərrik yanacağı almaq üçün ekoloji təmiz, iqtisadi səmərəli dərin neft emalı proseslərinin işlənib hazırlanması,

–Neft məhsullarının keyfiyyətinin daha da yaxşılaşdırılması,

–Neft emalı zavodlarının yenidən qurulması ilə texnoloji proseslərin səmərəliliyinin artırılması, yeni nəsil selektiv və aktiv katalizatorların işlənib hazırlanması,

–Xammal bazası və neft-kimyəvi sintezin inkişafı,

–Qaz kondensatlarının, təbii qazların çıxarılma həcminin artırılması və mühərrik yanacaqları üçün alternativ mənbələrin hazırlanması.

Bu göstərilən məsələləri kombinə və müasir EHM-lə təchiz edilmiş sənaye prosesləri yaratmaqla həll etmək mümkündür. Göstərilən istiqamətlər hər bir ölkənin neft emalı və neft-kimyəvi sintez siyasətinin əsasını təşkil etməlidir.

Altıncı fəsil

SÜRTGÜ YAĞLARI

Mühərrik, dəzgah və maşınların hərəkət edən müxtəlif mexanizmlərinin bərk səthləri arasında gedən quru sürtünmə nəticəsində həmin hissələr qızır və yeyilməyə başlayır.

Yağlayıcı yağ iştirakı ilə metal səthlərindəki quru sürtünmə özlü maye təbəqələri arasında gedən sürtünmə ilə əvəz olunur. Yağlanan səthin materialı ilə yağ molekulları arasında olan ilişmə qüvvələri, yağın öz molekulları arasındakı ilişmə qüvvələrindən yüksək olur. Buna görə də, metal səthlə yağlayıcı məhsul arasında örtük yaranır. Belə örtüyün yaranması quru sürtünmənin qarşısını alır. Yağlayıcı yağın təbəqələri arasındakı sürtünmə əmsalı, quru sürtünmə əmsalından on dəfələrlə aşağı olur, bu da yeyilmənin və sürtünmə qüvvəsinə sərf olunan enerji itkisinin azalmasına səbəb olur. Buna görə də, sürtgü yağlarından istifadə olunur.

Sürtgü yağlarını iki qrupa bölmək olar: neft və sintetik sürtgü yağları. Neft yağları tətbiq sahəsinə görə sürtgü yağlarına və xüsusi yağlara bölünür. Sürtgü yağları isə öz növbəsində motor, sənaye, yayma dəzgahları üçün, vakuum, silindr, energetika, transmissiya, hidravlik və s. kimi yağlara bölünür.

Neft yağlarını, bir neçə mərhələdə alınan üzvü maddələrdən ibarət sintetik yağlardan fərqləndirmək üçün onlara bəzi hallarda mineral yağlar da deyilir. Neft yağları, yüksək temperaturda qaynayan, tərkibi çox sayda komponentlərdən təşkil olunmuş maye fraksiyadan ibarətdir.

6.1. Motor yağları və onların tərkibi

Porşenli daxili yanma mühərriklərinin yağlanması üçün işlədilən yağlara, motor yağları deyilir. Təyinatına görə motor yağları üç yerə bölünür: benzin mühərrikləri üçün yağlar; dizel mühərrikləri üçün yağlar; hər iki növ mühərrikdə işlənən universal yağlar.

Müxtəlif temperatur intervalında işləmə qabiliyyətinə görə yağlar qış, yay və bütün mövsümlərdə işləyən motor yağlarına bölünür.

Baza yağı kimi, müxtəlif özlülüyə malik distillatlardan, distillat və qalığı komponentlərin qarışığından, həmçinin sintetik məhsullardan (poli-alfa-olefinlər, alkilbenzollar, poliefirlər) istifadə olunur. Bütün mövsümlər üçün yağlar, əsas etibarlı ilə aşağı özlülüklü distillat yağların polimer aşqarlarla qatılaşdırılmasından alınır.

Motor yağları baza yağlarının tərkibinə görə mineral, sintetik və qismən sintetik (yarımsintetik) yağlara bölünür.

Mineral yağlar mürəkkəb qarışıq olub, parafin, naften, aromatik və naften-aromatik karbohidrogenlərdən, həmçinin də onların azotlu, oksigenli və kükürlü törəmələrindən ibarətdir. Müxtəlif neftlərdən alınan yağ fraksiyalarının tərkibində göstərilən birləşmələrin miqdarı müxtəlif olur. Mühərrik işləyərkən yağın tərkibində olan birləşmələr müxtəlif təsirlərə məruz qalaraq, dərin kimyəvi çevrilmələrə uğrayırlar: məsələn, oksidləşmə, polimerləşmə, parçalanma, alkilləşmə və s. Bu zaman koks, qatran-asfalt və başqa maddələr alınır. Alınan bütün arzu olunmaz maddələr mühərrikin normal işini pozur. Ona görə də, yağın tərkibinə daxil olan komponentlərin xassələrinin onların kimyəvi tərkibindən və quruluşundan asılılığı öyrənilməlidir.

Mineral yağ fraksiyalarının tərkibinə uzun və qısa yan zəncirli bir və iki həlqəli (naftalin, difenil və difenilmetanın törəmələri), həmçinin qısa yan zəncirli kondensləşmiş nüvəli aromatik karbohidrogenlər daxildir. Ağır neftlərdən alınan yağ fraksiyalarında çoxlu miqdarda qarışıq naften-aromatik xassəli karbohidrogenlər olur. Parafin əsaslı neftlərin yağ fraksiyalarında tərkibi bir aromatik və dörd naften həlqəsindən ibarət naften-aromatik karbohidrogenlər aşkar edilmişdir. Neftdən ayrılan yüngül, orta və ağır yağ fraksiyalarının tərkibində uyğun olaraq, uzun yan zəncirli, iki və üç həlqəli uzun yan zəncirli, iki, üç və dörd həlqəli naften karbohidrogenlərinə təsadüf edilir.

Parafin əsaslı neftlərdən alınan yağ fraksiyalarının tərkibində sülb parafinlərin miqdarı çox olur, naften və aromatik əsaslı neftlərdə isə onun miqdarı 1-2%-dən artıq olmur. Sülb parafinlər adi temperaturda yağ fraksiyalarında pis həll olur. Məlum olduğu kimi, onların ərimə temperaturları yüksəkdir. Parafinlərin şaxələnmə dərəcəsi artdıqca, ərimə temperaturları aşağı düşür.

Neft yağlarının xassələrinə naften, aromatik və naften-aromatik karbohidrogen molekullarına birləşən parafin radikalının ölçüsü və quruluşu da təsir edir. Neftin təbiətindən asılı olaraq, onun tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərdə bu radikalın nisbi miqdarı 40-80% arasında olur.

Yağ distillatlarının təmizlənməsi zamanı kükürlü birləşmələrin, demək olar ki, əsas hissəsi aromatik və arzu edilməyən maddələrlə birlikdə ayrılır. Bununla yanaşı, yenə də bəzi kükürlü birləşmələr yağ fraksiyalarının tərkibində qalır. Kükürlü neftlərdən alınan yağlarda qalıq kükürdün miqdarı 0,5-1,5% olur və bu miqdar yağların molekul kütləsi nəzərə alındıqda kükürlü birləşmələrin 10-15%-ni təşkil edir. Buna görə də kükürlü neftlərdən alınan yağlarda, kükürlü birləşmələr də yağların komponentlərindən biri (karbohidrogenlərlə yanaşı) hesab olunmalıdır.

Yağ fraksiyalarında (350-400°C və 400-450°C) əsası xassəli azotlu birləşmələrin miqdarı ümumi azotun 24,1-37,3%-ni təşkil edir. Bu birləşmələr yağların təmizlənməsi zamanı onların tərkibindən ayrılır. Əmtəə yağında onların yalnız izi qalır.

Yağ fraksiyalarında olan naften turşuları iki və daha çox həlqəli olub, demək olar ki, öyrənilməmişdir. Yağ fraksiyalarından turşuların çıxarılıb, öyrənilməsi ən vacib məsələlərdən biri hesab olunur.

Karbohidrogenlər içərisində özlülüyü ən aşağı, donma temperaturu yüksək olan parafinlərdir. Ona görə də parafinli neftlərdən alınan yağların özlülüyü aşağı, donma temperaturları isə yüksəkdir. 50°C temperaturda C₂₀-C₂₅ parafinlərin özlülüyü 7-9 mm²/s-dir. Yağ fraksiyalarından parafinlər çıxarıldıqdan sonra onların özlülükləri artır. Şaxəli parafinlər

özlülüyünə görə normal parafinlərdən az fərqlənir. Parafinlərə nisbətən tsikloparafin və aromatik karbohidrogenlərin özlülüyü yüksək olur. Sonuncuların yağ fraksiyalarından çıxarılması özlülüyün azalmasına səbəb olur.

Yağın donma temperaturunun aşağı salınması ilə onun özlülüyünün kəskin artmaması vacib şərtədir, başqa sözlə, özlülüyün temperaturdan asılılığını xarakterizə edən əyri mümkün qədər yataq (yastı) olmalıdır.

n-Parafin karbohidrogenlərinin özlülük indeksi daha yüksək olur. Lakin temperaturun azalması ilə özlülük kəskin artır, yəni asılılıq dik əyri ilə xarakterizə olunur. Şaxəli parafinlərdə bu göstərici aşağı olur, şaxələnmə dərəcəsi artdıqca, özlülük indeksi daha da azalır.

Özlülük indeksi nöqtəyi-nəzərindən tsikloparafin və aromatik birləşmələr aşağıdakı xüsusiyyətlərə malikdir:

–molekulda yan alkil zəncirindəki karbon atomlarının sayının həlqədəki karbon atomlarının sayına olan nisbəti artdıqca, özlülük – temperatur xassəsi yaxşılaşır;

–karbohidrogen molekulunda həlqələrin sayı artdıqca, özlülük indeksi azalır;

–alkiləvəzli benzol, tsikloheksan, naftalin və dekalinin özlülük indeksləri molekuldakı karbon atomlarının sayına mütənasib olaraq artır;

–tsikloparafinlərin özlülük-temperatur xassəsi aromatiklərinkindən yüksəkdir.

Özlülük-temperatur xassəsi yüksək olan yağ almaq üçün, yağ fraksiyasının tərkibindən qatran-asfalt maddələr maksimum, qısa yan zəncirli politsiklik aromatik birləşmələr isə müəyyən dərəcədə (tamamilə yox) ayrılmalıdır.

Yağ fraksiyalarının tərkibində alkiləvəzli tsikloparafin, aromatik və yan zəncirində çox sayda karbon atomu olan tsikloalkanaromatik birləşmələr tam saxlanılmalıdır.

Sülb parafinlər, qısa yan zəncirli politsiklik aromatik və tsikloparafinlər aşağı temperaturlarda yağın axıcılığına (mütəhərriqliyinə) və donma temperaturuna mənfi təsir göstərir. Yəni yağ aşağı temperaturlarda göstərilən maddələrin qatı-

lığından asılı olaraq, hətta öz axıcılığını itirərək, plastik kütlə halına keçə bilər.

Fraksiyaların yağılılığı (yağlama qabiliyyəti) onun tərkibində olan səthi-aktiv maddələrdən (məs., üzvi turşular, bəzi kükürlü metal-üzvi birləşmələr və s.) asılıdır. Yağın tərkibindən səthi-aktiv maddələrin tam çıxarılması onun yağlama qabiliyyətinin azalmasına səbəb olur.

Əvvəldə göstərilən mövcud üsullarla mineral yağların kimyəvi tərkibini dəyişdirərək, onların xassələrini mühərrikin istismar şəraitinə yaxınlaşdırmaq olar. Lakin neft yağlarının kimyəvi tərkibinin (komponentlər nisbətinin) tənzimlənməsi ilə müasir texnikanın tələblərini ödəyən neft yağları almaq mümkün deyil. Belə bir vacib məsələ yalnız funksional aşqarlardan, yaxud sintetik yağlardan istifadə edilməklə həll edilir. Motor yağlarının xassələri və onların yaxşılaşdırılmasına müxtəlif aşqarların təsiri haqqında sonrakı bəhslərdə məlumat verilmişdir.

6.2. Motor yağlarının təsnifi

Motor yağlarının təsnifi onların müxtəlif əlamətlərinə görə aparılır: ayrılma və təmizlənmə üsullarına, istifadə sahələrinə və s.

Mineral yağları neftdən ayrılma üsuluna görə üç yerə bölmək olar: distillat, qalıq və qarışıq (distillat və qalıq komponentlərinin qarışdırılmasından alınan yağ-qarışıq və ya kompaundlaşdırılmış yağ adlanır).

Təmizlənmə üsuluna görə fərqlənən yağlar neftin birbaşa qovulmasından alınan təmizlənməmiş, qələvi, qələvi-turşu, turşu-kontakt, seçici həlledicilərlə və adsorbsion, hidrokrekinq ilə təmizlənməmiş yağlardır. Motor yağları özlülüyünə görə siniflərə, təyinat və istismar xassələrinin səviyyəsinə görə isə qruplara bölünür.

Standart yağ markalarında aşağıdakı işarələr işlədilir: M hərfi – motor, rəqəm və ya kəsr – sinfi və ya özlülüyün sinfini göstərir (sonuncu bütün fəsil yağları üçün), əlifba sırasının ilk

altı hərfinin bir və ya ikisi verilmiş yağın istismar xassəsinin səviyyəsini və istifadə sahəsini göstərir. Universal yağlar indekssiz hərflə və ya iki müxtəlif hərf, müxtəlif indekslərlə göstərilir. Benzin mühərrikləri üçün yağlara 1 indeksi, dizel yağlarına isə 2 indeksi verilir.

Motor yağlarının özlülük sinifləri cədvəl 6.1, təyinatına və istismar xassələri üzrə qrupları isə cədvəl 6.2-də verilmişdir.

Cədvəl 6.1. Motor yağlarının özlülük sinifləri (ГОСТ 17479.1-85)

Özlülük sinfi	Kinematik özlülük, mm ² /c, temperaturda	
	100° C	-18° C, çoxu
3 ₃	≥ 3,8	1250
4 ₃	≥ 4,1	2600
5 ₃	≥ 5,6	600
6 ₃	≥ 5,6	10400
6	5,6 < özlülük ≤ 7,0	
8	7,0 < özlülük ≤ 9,7	
10	9,3 < özlülük ≤ 11,5	
12	11,5 < özlülük ≤ 12,5	
14	12,5 < özlülük ≤ 14,5	
16	14,5 < özlülük ≤ 16,3	
20	16,3 < özlülük ≤ 21,9	
24	21,9 < özlülük ≤ 26,1	
3 ₃ /8	7,0 < özlülük ≤ 9,3	1250
4 ₃ /6	5,6 < özlülük ≤ 7,0	2600
4 ₃ /8	7,0 < özlülük ≤ 9,3	2600
4 ₃ /10	9,3 < özlülük ≤ 11,5	2600
5 ₃ /10	9,3 < özlülük ≤ 11,5	6000
5 ₃ /12	11,5 < özlülük ≤ 12,5	6000
5 ₃ /14	12,5 < özlülük ≤ 14,5	6000
6 ₃ /10	9,3 < özlülük ≤ 11,5	10400
6 ₃ /14	12,5 < özlülük ≤ 14,5	10400
6 ₃ /16	14,5 < özlülük ≤ 16,3	10400

Cədvəllərdə verilmiş rəqəmlərdən istifadə olunmasını asanlaşdırmaq üçün misallar: M-6₃/10B markası, onun bütün fəsillər üçün motor yağı olmasını, orta güclü dizellər üçün uni-

versal və benzin mühərriklərinə (B qrupuna) aid olmasını göstərir; M-4₃/8-B₂Γ, – bütün fəsillərdə işlənən motor yağı, orta güclü dizellər üçün universal (B₂ qrupu) və yüksək güclü benzin mühərrikləri (Γ₁ qrupu); M-14Γ₂ (TS) – özlülük sinfi 14 motor yağı (nadduvsuz və ya orta nadduvlu, yüksək güclü dizellər üçün təyin olunmuş).

Cədvəl 6.2. Təyinatına və istismar xassələrinə görə sürtgü yağlarının qrupları (ГОСТ 17479.1-85)

İstismar xassələrinə görə yağın qrupu		Təklif olunan istifadə sahəsi
A		Gücləndirilməmiş benzin mühərrikləri və dizel mühərrikləri
B	B ₁	Yüksəktemperaturlu çöküntü və diyircəkli yastıqların korroziyasına kömək edən şəraitdə işləyən azgüclü benzin mühərrikləri
	B ₂	Azgüclü dizel mühərrikləri
B	B ₁	Yağın oksidləşməsinə və bütün növ çöküntülərin əmələ gəlməsinə imkan yaradan şəraitdə işləyən ortagüclü benzin mühərrikləri
	B ₂	Korroziyaya, yağın yeyilməyə qarşı xassələrinə və yüksək temperaturlu çöküntü əmələ gəlmənin qarşısını alma qabiliyyətinə yüksək tələblər qoyulmuş ortagüclü dizel mühərrikləri
Γ	Γ ₁	Yağın oksidləşməsinə, bütün növ çöküntü və korroziyanın əmələ gəlməsinə imkan yaradan ağır istismar şəraitində işləyən və yüksəkgüclü benzin mühərrikləri
	Γ ₂	Yüksəktemperaturlu çöküntünün əmələ gəlməsinə imkan yaradan istismar şəraitində nadduvsuz və ya orta nadduvlu işləyən yüksəkgüclü dizellər
D	D ₁	Daha ağır istismar şəraitində (Q ₁ qrup yağlarında da) işləyən yüksəkgüclü benzin mühərrikləri
	D ₂	Ağır istismar şəraitində və ya istifadə olunan yanacaqın yüksək neytrallaşdırıcı, korroziya və yeyilməyə qarşı xassələr daşıyan, bütün növ çöküntülər əmələ gətirməyə az meylli yağı tələb etdikdə işlədilən nadduvlu yüksəkgüclü dizel mühərrikləri
E	E ₁	D və D ₁ qrup yağlarından da ağır istismar şəraitində işləyən yüksək güclü benzin mühərrikləri və dizel mühərrikləri
	E ₂	Yüksək dispersləşdirici qabiliyyəti, yeyilməyə qarşı xassələri ilə fərqlənən yağlar

Bu halda əsas işarələrdən sonra mötərizədə istifadə sahə-

sinə aid əlavə xarakteristika göstərilir («TS» sirkulyasiya edən gəmini göstərir); eynilə M-14D (TJI 20) – motor yağıdır.

6.2.1. Benzin mühərrikləri üçün yağlar. Dördtaktlı benzin mühərriklərindən yüngül avtomobillər, mikroavtobus, yüngül və ortatonnajlı yük maşınlarının mühərrikləri üstünlük təşkil edir. Göstərilən nəqliyyat növləri şəhər kənarında sürətlə hərəkət etdiyindən yüksək termiki gərginlik yaranır. Şəhər daxilində isə qısa məsafələrdə hərəkət etdiyindən, tez-tez dayandığından, iş rejiminin kəskin dəyişməsi baş verdiyindən, mühərrik yağın və soyuducu mayenin optimal temperaturuna qədər qızdırılır. Bu səbəbdən dördtaktlı benzin mühərriklərində işlədilən yağlara xüsusi tələblər qoyulur: bir tərəfdən yüksək temperatur çöküntülərinin (qurum, silindr-gilz sisteminin hissələri üzərində lak) alınmasının qarşısını alma qabiliyyətinə malik, oksidləşməyə qarşı xüsusi davamlılıq; digər tərəfdən aşağı temperatur çöküntülərinin (karterdə çöküntü, yağqəbulədicinin toru və başqa hissələrdə şlamlar) qarşısını alma qabiliyyəti və mühərrikin qızmamış və ya soyumuş hissələrinin yanacağı kondensləşmiş yanma məhsullarının təsiri ilə paslanmadan qoruma xassəsinə malik olması.

Motosikllərdə, motorlu qayıqlarda, benzomışarlarda və s. işlədilən ikitaktlı benzin mühərrikləri əvvəlcədən benzində həll edilmiş yağla yağlanır və yanacaqda birlikdə yanır. İkitaktlı benzin mühərrikləri üçün işlədilən yağlara qarşı xüsusi tələblər qoyulur: benzinlə qarışma və onda tam həll olma, gilzin üzükələrində koklaşma, gilzdə çıxış pəncərələrində çöküntü əmələ gətirməmə, silindr və gilzin sürtünən səthlərində zədələnmənin qarşısını alma və s. qabiliyyətinə malik olmalıdır. Dördtaktlı mühərriklərdə işlədilən yağlar göstərilən xassələrə malik deyil.

Texnikanın müəyyən bir sahəsi üçün yağ seçilərkən istismar üçün yazılmış təlimat əsas kimi götürülməlidir. Orada yağın dəyişilmə vaxtı, yağ süzgəci və texniki xidmət üçün başqa əməliyyatlar göstərilir, ikitaktlı mühərriklər üçün isə – yağ:yanacaq nisbəti təklif olunur.

M-12-III yağı, aşqar kompozisiyası əlavə etməklə distillat

və qalıq komponentlərinin qarışığından alınır, nəqliyyat vasitələrində və mexanikləşdirilmiş alətlərdə qoyulan ikitaklı benzin mühərriklərində yanacağa əlavə edilir.

Γ_1 , B və B_1 qrup yağları. Bu qrup yağlar üçün texniki normalar 6.3 cədvəlində verilmişdir.

Γ_1 qrup yağlar oktan ədədi (tədqiqat üsulu ilə) 90-dan yüksək olan benzinlə işləyən güclü minik maşınlarının mühərrikləri üçün hazırlanmışdır. Bu yağlar öz tərkibində yüksək keyfiyyətə malik aşqar kompozisiyası və ya idxal olunan xarici aşqar toplusu (paket) saxlayır. Onlar distillat komponentləri, qatı makropolimer aşqarı əsasında hazırlanır.

B və B_1 qrup yağları oktan ədədi 80-dən yüksək olmayan benzinlə işləyən güclü minik və yük avtomobillərinin mühərrikləri üçün hazırlanmışdır.

Onlardan bütün fəsillərdə istifadə olunur. Bu yağlar aşqar kompozisiyası və ya idxal olunmuş aşqarlar toplusunda istifadə edilməklə distillat və ya baza yağlarının kompaundlaşdırılmasından (qarışdırılma) alınır.

M-5₃/10 Γ_1 yağı, baza yağı İ-20A-dan hazırlanır. Soyuq qurşaqlarda istifadə olunur.

M-6₃/12 Γ_1 yağı, müxtəlif özlülüyə malik distillat komponentlər qarışığı əsasında yeyilməyə qarşı yüksək xassəni təmin edən aşqar əlavə etməklə hazırlanır. Bundan iqlim şəraiti mülayim, havanın temperaturu mənfi 20°C-dən +45°C-ə qədər olan bölgələrdə bütün fəsillərdə istifadə olunur.

M-4₃/6 B_1 yağı, baza yağının (veretyon AY) polimetakrilat aşqarı ilə qatılaştırılması və yuyucu, antioksidləşdirici və köpüklənməyə qarşı aşqarlar qarışığı əlavə edilməklə hazırlanır. Bu yağ, şimal iqlim qurşağında bütün fəsillər üçün və mülayim iqlimli bölgələrdə yalnız qış yağı kimi istifadə olunur. Mənfi 30°C temperaturda mühərrikin soyuq işə salınmasını təmin edir.

M-6₃/10 B yağı, baza yağlarından alınan yüksək keyfiyyətli qarışıq və yüksək effektivliyə malik aşqar kompozisiyası əsasında hazırlanır. Bütün fəsillərdə orta dərəcədə güclü benzin mühərriklərində və nadduvsuz dizel mühərriklərində istifadə olunur.

Cədvəl 6.3. Г₁, B və Б₁ qrup yağlar üçün texniki normalar

Göstəricilər	M- 6 ₁ /12Г ₁	M- 5 ₃ /10Г ₁	M- 4 ₃ /6Б ₁	M- 8B	M- 6 ₃ /10B
Kinematik özlülük, m ² /s, temperatur: 100° C	≥12	10-11	5,5-6,5	7,5-8,5	9,5-10,5
0° C	-	-	-	≤ 1200	-
-18° C	≤10400	normalaşdırılmır	1100-2600	normalaşdırılmır	≤9000
-30° C	-	-	≤ 11000	-	-
Özlülük indeksi, azı	115	120	125	93	120
Kütlə payı, %, çoxu: mexaniki qarışıqlar	0,015	0,015	0,02	0,015	0,02
Su	İzi				
Temperatur, ° C:					
alışma (açıq tigdə), azı	210	200	165	207	190
donma, çoxu	-30	-38	-42	-25	-30
Korroziya, qurğuşun lövhə üzərində, q/m ³ , çoxu	yoxdur	normalaşdırılmır	5,0	10,0	4,0
Yuma xassəsi PZV üzrə, balla, çoxu	0,5	-	1,0	-	0,5
Qələvi ədədi, mqKOH/q, azı	7,5	5,0	5,5	4,2	5,5
Sulfat külü, %, çoxu	1,3	0,9	1,3	0,95	1,3
Çöküntüəmələgətirmə induksiya dövrünə görə stabillik, saat:					
15	-	-	tab gətirir	-	-
20	-	normalaşdırılmır	-	-	-
30	tab gətirir	-	-	tab gətirir	tab gətirir
Rəngi, TNT, çoxu:					
Durulaşdırılmamış	7,5	5,0	-	-	-
durulaşdırılmış 15 : 85	-	-	3,0	3,5	3,0
Sıxlıq, 20° C -də, kq/m ³ , çoxu	900	900	880	905	890
Aktiv elementlərin kütlə payı, %, azı:					
Kalsium	0,23	0,20	-	0,16	-
Sink	0,10	0,12	-	0,09	-
Fosfor	-	-	-	0,09	-
Dinamiki özlülük, mPa·c, çoxu, temperaturda:					
-18° C	-	2300	-	-	-
-15° C	4500	-	normalaşdırılmır	-	-

Bu, universal yağ olub yüksək işləmə qabiliyyəti ilə fərqlənir. Benzin mühərriki ilə işləyən yük avtomobillərində yağın dəyişilmə müddəti – 18 min km-dən sonra, dizellərdə isə – 500 motosaata qədərdir.

M-8B yağı, effektiv aşqar kompozisiyasından istifadə etməklə distillat və qalıq komponentlər qarışığı və ya dar fraksiya tərkibli distillat komponentləri əsasında hazırlanır. Bütün fəsillərdə orta güclü benzin mühərriklərində minik və yük avtomobillərində, həmçinin orta güclü avtotraktor dizel mühərriklərində qış yağı kimi işlədilir.

6.2.2. Dizel mühərrikləri üçün yağlar. Dizel mühərrikləri qarışıq əmələ gətirmə üsuluna, təyinatına, konstruksiyasının müxtəlifliyinə, istismar şəraitinə və gücünün çox geniş intervalda dəyişməsinə və s. kimi əlamətlərinə görə başqa daxili yanma mühərriklərindən fərqlənir. Ona görə də dizel yağları çeşidi, istismar xassələri və onlara qoyulan tələblərə görə də xeyli fərqli olur. Sürtgü yağının növünü müəyyən etmək üçün bu göstəricilər əsas götürülür: dizel mühərrikinin tipi və təyinatı, onun gücü, istismar şəraitinin sərtlik dərəcəsi, işlədilən yanacağın növü və keyfiyyəti.

Az kükürlü və ya kükürlü neftlərdən alınmış bütün dizel yağlarına (distillat, qarışıq və ya selektiv təmizlənmiş qalıq baza yağları) aşqar əlavə edilir. Dizel yağlarının istismar xassələri bütün təsnifat qruplarını əhatə edir.

A və B₂ qrup yağları. Göstərilən qrup yağların texniki normaları cədvəl 6.4-də verilir. A və B₂ qrup yağları, az kükürlü yanacaq ilə işləyən köhnə model mühərriklərdə işlədilir. Bu qrup yağlar ucuz olduğundan, onlara olan tələb hələ də saxlanılır. Çox nadir hallarda A və B₂ qrup yağları daha keyfiyyətli B₂ qrup yağları ilə əvəz olunur.

MC-20P yağı çoxfunksiyalı aşqar əlavə etməklə alınır. Az kükürlü yanacaq ilə işləyən gəmi və stasionar dizel mühərriklərinin yağlanması üçün işlədilir.

M-16ΠT yağı kükürlü neftlərdən alınır. Onlara depressor və çoxfunksiyalı aşqar əlavə edilir. Az kükürlü yanacaq ilə işləyən V-2, D-6 növlü mühərriklərin yağlanması üçün işlənilir.

Cədvəl 6.4. A və B₂ qrup yağları üçün texniki normalar

Göstəricilər	MC-20П	M-14 Б	MT3-10П	M-16 ПТ	MT-16 П
Kinematik özlülük, mm ² /s, temperaturda:					
100 °C	0	14±0,5	9,5-10,5	15,5-6,5	15,5-16,5
40 °C	-	-	50	-	-
- 30 °C	-	-	15000	-	-
Özlülük indeksi, azı	80	85	125	-	85
Aşqarsız yağın koklaşması, %, çoxu	0,3	0,4	-	-	-
Aşqarsız yağın turşu ədədi, mqKOH/q, çoxu	0,05	0,05	-	-	-
Qələvi ədədi, mqKOH/q, Azı	0,9	-	3,5	0,9	4,0
Yağın kül ədədi, % (kütlə payı):					
aşqarsız, çoxu	0,008	0,005	-	-	-
Aşqarla	0,24	1,0	≤1,15	0,25-0,55	0,6-1,0
Mexaniki qarışıqların kütlə payı, %, çoxu:					
Aşqarla	yoxdur	yoxdur	-	-	-
Aşqarsız	0,01	0,015	0,025	0,015	0,015
Temperatur, °C:					
açıq tigeldə alışma, azı	225	200	165	230	210
donması, çoxu	-18	-15	-43	-25	-25
Korroziya, qurğuşun lövhədə, q/m ² , çoxu	10,0	8,0	5,0	6,0	5,0
Sıxlıq, 20°C-də, kq/m ³ , çoxu	900	910	900	905	905
Rəng, durulaşdırılmaqla 15:85, vah. TNT, çoxu	-	7,0	4,0	7,0	7,0
Aktiv elementlərin kütlə payı, %, azı:					
Kalsium	0,08	-	0,2	-	-
Barium	0,14	-	-	-	-
Yuma xassəsi PZV üzrə, balla, çoxu	-	-	-	1,0	1,0
Təmizlik dərəcəsi, mq/100q yağ, çoxu	-	-	-	400	600
Yağda kükürdün kütlə payı (aşqarsız), %, çoxu	-	1,1	-	-	-

M-14 B yağı az kükürlü və kükürlü neftlərin distillat və qalıq komponentlərinin kompaundlaşdırılması ilə hazırlanır. Çoxfunksiyalı və köpüklənməyə qarşı işlədilən aşqarlardan istifadə olunaraq, iki və dördtaktlı teplovoz dizel mühərriklərində işlədilir.

MT3-10 P yağı aşqar kompozisiya əlavə etməklə və polimer aşqarı ilə qatılaştırılma yolu ilə fraksiya tərkibi normalaşmış aşağı özlülüklü distillat komponentləri əsasında hazırlanır.

MT-16П yağı, az kükürlü neftlərin qalıq və distillat komponentlərinin qarışığının yuyucu, antioksidləşdirici, depressor və köpüklənməyə qarşı aşqar kompozisiyasının kompaundlaşdırılması ilə alınır. Yeni və daha keyfiyyətli aşqar kompozisiyasından istifadə etdikdə MT-16П yağının istismar xassələri B₂ qrup yağlarına qoyulan tələblərdən üstün olur.

B₂ qrup yağları az kükürlü və kükürlü neftlərdən alınır. Onlara, etibarlı yağlamayı təmin edən istismar xassəsi verən aşqar kompozisiyası əlavə olunur. Köhnə model az güclü avto-traktor dizel mühərriklərinin, həmçinin gəmi, lokomotivlərin (teplovoz), gücü orta səviyyədə olan stasionar və nəqliyyat dizel mühərriklərində işlədilir.

Г₂ qrup yağları kükürlü və az kükürlü neftlərdən alınır. Bu qrup yağlarının hamısına, B₂ qrup yağlarına nisbətən nəzərə çarpacaq qədər çox və daha səmərəli aşqarlar əlavə edilir. Yüksək dərəcədə aşqarlanmış Г₂ qrup yağları, onların daha sərt yuyucu-dispersləşdirici, neytrallaşdırıcı, yaxşı antioksidləşdirici, yüksək termiki sabillik və yeyilməyə qarşı davamlı xassələrə malik olması vacib olan şəraitdə işlənməsinə imkan verir. Г₂ qrup yağları ilə yağlanan yüksək sürətli dizel mühərrikləri 0,5%-ə (kütlə payı) qədər kükürd saxlayan distillat, orta- və kiçik sürətli gəmi dizel mühərrikləri isə – 1,5%-ədək (kütlə payı) kükürd saxlayan yanacaqda istismar olunur.

Д₂ qrup yağları kükürlü neftlərdən alınan baza komponentləri əsasında və ya sintetik komponentlərdən istifadə olunmaqla istehsal olunur. Д₂ qrup yağlarının istismar xassələrinin səviyyəsini qaldırmaq üçün onun tərkibində effektiv aşqarın yüksək qatılığından istifadə olunur. Bu isə ağır istismar

şəraitində, xüsusilə yüksək kükürlü yanacaqlarla işlədikdə daha güclü mühərriklərin uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malik olmasına imkan yaradır.

6.2.3. Aviasiya mühərrikləri üçün yağlar. Texnikanın növündən asılı olaraq aviasiya yağları şərti olaraq işlənmə sahəsinə görə porşenli, qaz-turbin mühərrikləri və vertolyotun müxtəlif aqreqatları üçün işlənən yağlara bölünür. Aviasiyada iki növ – qaz-turbin (turboreaktiv) və turbovintli mühərriklərdən istifadə olunur.

Turboreaktiv mühərriklərdə aşağı, turbovintlilərdə isə yüksək özlülüklü yağlardan istifadə olunur.

Porşenli aviasiya mühərrikləri üçün yağlar. Porşenli mühərriklərdə yağ, porşenin daxili hissəsi, porşen üzükleri, klapanlar və başqa hissələrdəki temperaturun yaratdığı sərt şəraitdə işləyir. Yüksək temperatur, təzyiq və yüklənmiş şəraitdə işləyən mühərrikin normal yağlanmasını təmin etmək üçün xüsusi təmizlənmiş, yüksək özlülüyə malik yağlardan istifadə olunur. Bu yağlar aşağıdakı xassələrə malik olmalıdır: metallara qarşı aqressiv olmamalı, yüksək yağlama qabiliyyətinə malik olmalı, yüksək temperaturda oksidləşməyə qarşı və saxlanma şəraitində lazımi qədər stabil olmalıdır. Porşenli mühərriklər üçün yağların xassələri cədvəl 6.5-də verilir.

Cədvəl 6.5. Porşenli mühərriklər üçün yağların xassələri

Göstəricilər	MC-14	MC-20
Kinematik özlülük, mm ² /s, azı	14,0	20,5
Özlülük indeksi, azı	85	80
Koklaşma, %, çoxu	0,45	0,29
Seçici həlledicidə, suda həll olan turşu və qələvinin, mexaniki qarışıqların miqdarı	Yoxdur	Yoxdur
Temperatur, ° C:		
Qapalı tigeldə alışma, azı	215	265
donma, çoxu	-30	-18
250° C-də Papok üsulu ilə termooksidləşmə stabilliyi, dəq., azı	20	18

6.2.4. Turboreaktiv mühərriklər üçün yağlar. Qaz-turbin mühərriklərinin (QTM) konstruktiv xüsusiyyətləri ilə əlaqədar olaraq, onlarda yağların istismar şəraiti porşenli mühərriklərdə işlədilən yağların istismar şəraitindən xeyli fərqlənir. Porşenli mühərriklərdən fərqli olaraq, sürtgü yağları QTM-in yanma kamerası ilə təmasda olmur; bundan başqa, daha çox vacib düyünlərdə sürtünmə əsas çalxalanma sürtünməsi ilə həyata keçir (çalxalanma sürtünmə əmsalı sürüşmə sürtünmə əmsalından bir tərtib aşağı olur).

Müasir QTM çox sərt şəraitdə işləməsi ilə xarakterizə olunur: temperatur – 300°C -ə qədər və daha yüksək, turbinin yüksək fırlanma tezliyi – $12000-20000$ dəq⁻¹. Yağın mühərrikə verilmə sürətilə xarakterizə olunan yağın işinin gərginliyi QTM-in belə sərt iş şəraitində sürtünən hissələrin səthindən daşınması vacib olan istiliyin miqdarı ilə müəyyən olunur.

QTM-ə girişdə yağın temperaturu 20°C -dən 50°C -ə qədər dəyişir, çıxışda isə bu temperatur mühərrikin istilik gərginliyindən asılıdır. Səs sürətinə qədər sürətlə uçan təyyarələrdə temperatur 125°C -dən yuxarı olmur, bundan iti sürətliyərdə isə temperatur 200°C -ə çatır.

QTM-in sürtünən düyünlərinə yağın verilməsində məqsəd, yalnız onları yağlamaq deyil, eyni zamanda həmin düyünlərdən istiliyin daşınmasıdır.

Turboreaktiv mühərriklərdə işlədilən sürtgü yağları aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir: iş temperaturu (-50°C -dən $+200^{\circ}\text{C}$ -ə qədər) intervalında minimum yeyilmə ilə bütün düyünləri və mühərrikin aqreqatlarını etibarlı yağlamalı; yatıq özlülük-temperatur əyrisi ilə xarakterizə olunmalı və aşağı temperaturlarda yaxşı çalxalanmalı (yağın işə salma xassəsi, mənfi 50°C temperatúra qədər mühərrikin qızdırılmadan etibarlı işə düşməsinə təmin etməlidir); mühərrik işlədiyi bütün müddətdə fraksiyanın minimum buxarlanmasına və özlülük xarakteristikalarının saxlanmasına imkan verən bircinsli və stabil fraksiya tərkibinə malik olmalı; mühərrikdə $150-200^{\circ}\text{C}$ və daha yüksək işçi temperaturlarda yüksək antioksidləşdirici və minimum oksidləşmə xassələrinə malik olmalı; yüksək öz-

özünə alışma temperaturuna və minimum köpüklənmə xassəsinə malik olmalı; metallar, ərintilər, rezin-texniki məmulatlar, örtüklər, yapışqan və başqa materiallara qarşı qeyri-aqressiv olmalıdır.

Hazırda aviasiya mühərriklərində mineral və sintetik yağlardan istifadə olunur.

Mineral yağlar MDB ölkələrində geniş tətbiq olunur. Bu, onların yüksək keyfiyyətə malik olmaları və ən başlıcası isə nisbətən ucuz başa gəlməsi ilə əlaqədardır. Mineral aviasiya yağları üçün texniki normalar cədvəl 6.6-da verilir.

Cədvəl 6.6. Turboreaktiv mühərriklər üçün mineral yağların xarakteristikaları

Göstəricilər	MC-8n	MC-8 pk	MK-8n	MK-8
Kinematik özlülük, mm ² /s, temperaturda: 50° C, azı - 40° C, çoxu	8,0 4000	8,0 5000	8,3 6500	8,3 6500
Temperatur, °C: qapalı tigəldə alışma, azı Donma, çoxu	145 -55	145 -55	135 -55	140 -55
Turşu ədədi, mq KOH/q, çoxu	0,05	0,15	0,04	0,04
Suda həll olan turşu, qələvi, su, mexaniki qarışıqların miqdarı	yoxdur	yoxdur	yoxdur	yoxdur
Termooksidləşmə stabilliyi, saat (temperatur, °C)	50 (150)	50 (175)	10 (175)	10 (120)
Oksidləşmədən sonrakı göstəricilər: kinematik özlülük, mm ² /s, çoxu, temperaturda:				
50	10,0	11,0	-	-
-40	5500	6750	-	-
Turşu ədədi, mq KOH/q, çoxu	0,7	0,7	0,6	0,25
İzooktanda həll olmayan çöküntünün kütlə payı, %, çoxu	0,15	0,15	0,10	0,10
Lövə üzərində korroziya, q/m ² , çoxu: polad ŞX 15	Yoxdur		-	-
mis M1 və M2	±0,2	±0,2	-	-
alüminium ərintisi AK 4	Yoxdur			
Sıxlıq, 20°C – də, kq/m ³ , çoxu	875	900	885	885

Sintetik yağlar, karbohidrogenlərdən (doymamış karbohidrogenlərin polimerləşməsindən), etilen-oksid və qlikollar-

dan, pentaeritrit və yağ turşularından, yağ turşuları və spirtlərdən alınır.

Yüksək keyfiyyətli aşqarlardan istifadə etdikdə, sintetik yağlar mənfi 50-60°C +250-280°C temperatur intervalında işləmə qabiliyyətinə malik olur.

6.2.5. Vertolyotlar üçün yağlar. МИ-6 və МИ-10 vertolyotlarının mühərrikləri üçün MS-8n və MS-8rk yağlarından, МИ-2 və МИ-8-də isə Б-3В sintetik yağından istifadə olunur. МИ-26 vertolyotunun turbokompressor hissəsində İPM-10 izoparafin sintetik yağı işlədilir.

Vertolyotun transmissiya reduktorlarının yağlanması üçün keyfiyyət səviyyəsi yüksək olmayan, geniş çeşiddə müxtəlif təyinatlı yağlar tətbiq olunur. Özlülüyü aşağı olan motor yağlarının yağlama qabiliyyəti, yüksək özlülüklü neft yağlarının isə aşağı temperatur xassəsi qənaətbəxş olmadığı üçün, transmissiyanın reduktorlarının yağlanmasında yağların qarışığından geniş istifadə olunur.

МИ-6 və МИ-8 vertolyotlarında yay istismarı üçün -10°C temperatura qədər tərkibi 75% (kütlə payı) MC-20 və 25% (kütlə payı) MC-8n-dən ibarət CM-11,5 yağ qarışığından, qış istismarında isə 50% (kütlə payı) MC-20 və 50% (kütlə payı) MC-8n-dən ibarət MC-8 yağ qarışığından istifadə olunur.

Yay mövsümündə vertolyotun arxa transmissiya reduktorlarında MC-20 və TC transmissiya yağlarından geniş istifadə olunur.

Yağ qarışıqlarından istifadə etdikdə vertolyotların istismarı mürəkkəbləşir və uçuş təhlükəsizliyi təmin olunmur. МИ-2 və МИ-8 vertolyotlarının reduktorlarında, həmçinin ağırçəkili МИ-26 vertolyotunun baş reduktorunda Б-3В sintetik pentaeritrit yağından istifadə olunur.

6.2.6. Transmissiya və hidravlika yağları. Transmissiya yağlarından hidrodinamik və sərhəd yağlama rejimində ağır yüklə işləyən hissələrin yağlanmasında istifadə olunur.

Transmissiya yağları müxtəlif funksional əlavələrlə aşqarlanmış baza yağlarıdır. Baza yağı kimi mineral, qismən və ya tam sintetik yağlardan istifadə olunur.

Baza yağına qarşı qoyulan tələblər. Bu tələbləri, mühərrikin konstruksiya xüsusiyyətləri, təyinatı və transmissiya aqreqatlarının istismar şəraiti müəyyən edir.

Transmissiya yağları yüksək sürətlə sürüşmə və təzyiqdə, geniş temperatur intervalı (-60-dan +150°C-ə qədər) rejimində işləyir. Ona görə də transmissiya yağlarına çox sərt tələblər qoyulur.

Transmissiya yağlarının əsas funksiyaları aşağıdakılardır: sürtünməyə sərf olunan enerjini minimuma çatdırmaq; sürtünən səthdən istiliyi daşımaq; səsi azaltmaq və dişli həlqələrdə titrəməni zəiflətmək; yük zərbələrini azaltmaq; səth zədələnmələrinə imkan verməmək; yağın zəhərli olmaması.

Transmissiya aqreqatlarının etibarlı və uzun müddət işləməsini təmin etmək üçün sürtgü yağlarından tələb olunan xassələr: kifayət qədər yeyilməyə qarşı, siyirməyə qarşı davamlılıq; yüksək antioksidləşdirici stabillik; yaxşı özlülük-temperatur xassəsi; transmissiyanın hissələrini korroziyaya uğratmamaq; su ilə təmasda yaxşı müdafiəedicilik qabiliyyəti; rezin kipləşdiriciləri ilə yaxşı uyuşma; köpüklənmənin qarşı davamlılıq; uzun müddət saxlanma şəraitində yüksək fiziki stabilliyə malik olma.

Transmissiya yağlarının bütün bu xassələrini yalnız baza yağlarına yeyilməyə qarşı, siyirməyə qarşı, depressor, antioksidləşdirici, korroziyaya qarşı, paslanmaya qarşı, köpüklənməyə qarşı və s. müxtəlif funksional aşqarlar əlavə etməklə təmin etmək olar.

6.3. Transmissiya yağlarının əsas xassələri. Termooksidləşmə stabilliyi

Transmissiya yağları dişli ötürmə proseslərində işləyərkən sürtünmə nəticəsində çox kəskin qızır. Yüksək temperaturun, havanın oksigeninin aktiv təsiri və metal səthlərinin birgə katalitik təsirlərindən yağ kəskin oksidləşməyə məruz qalır, nəticədə onda həll olmayan maddələr çöküntü şəklində ayrılır.

Oksidləşmə nəticəsində yağın fiziki-kimyəvi və istismar xas-

sələri xeyli dəyişir: korroziya aqressivliyi yüksəlir, özlülüyü artır, siyirməyə qarşı xassələri pisləşir. Oksidləşmə sürəti və onun dərinliyi yağın temperaturundan, oksidləşmə müddətindən, metalların katalitik təsirindən, oksigenin qatılığından asılıdır. Transmissiya yağlarının oksidləşməsinə baza yağının tərkibinin də təsiri vardır.

Transmissiyada yağ işlənərkən onun bütün komponentləri, o cümlədən onun tərkibindəki aşqarlar da oksidləşir, nəticədə yağın istismar keyfiyyəti pisləşir. Bu zaman siyirməyə qarşı aşqarın miqdarının azalması daha təhlükəlidir, çünki hissələr sıradan çıxıb bilər. Oksidləşmə prosesinin sürətini azaltmaq üçün transmissiya yağına antioksidləşdirici aşqar əlavə edilir. Sonuncunun təsir mexanizmi isə əvvəlki bəhsdə verilmişdir.

Korroziyaya qarşı xassəsi. Avtomobillərin transmissiya aqreqatlarının hissələrinin hazırlanmasında əlvan metallardan və onların ərintilərindən istifadə olunur. Həmin hissələr yağın oksidləşməsindən alınan turşu xassəli maddələrin kimyəvi təsirinə məruz qalaraq asanlıqla korroziyaya uğrayırlar. Yağ nə qədər sürətlə oksidləşsə, o qədər də sürətlə metalı korroziya edir. Metalın səthinin korroziyası suyun iştirakı ilə də artır.

Əlvan metalların turşu xassəli maddələrlə korroziyasının qarşısını almaq üçün transmissiya yağlarına inhibitorlar əlavə edilir. Bu aşqarlar yağda əmələ gələn turşuları neytrallaşdırır, ya da onların aqressiv maddələrlə bilavasitə görüşməsinin qarşısını alan metal səthlərində qoruyucu pərdə əmələ gətirir. Belə örtüyün yaranması həmin metalların yağın katalitik oksidləşməsinə təsirini də zəiflədir. Ona görə də korroziya inhibitorlarının çoxu metal passivləşdiriciləri də adlanırlar.

Yağlayıcılıq qabiliyyəti. Transmissiya yağlarının ən başlıca rolu yeyilməni azaltmaq və siyirmənin qarşısını almaqdır. Bu xassəyə yağın yağlama qabiliyyəti deyilir. Özlülüyün artması ilə yağın yağlama qabiliyyəti də artır.

Baza yağlarının özlülüyü hidrodinamik sürtünmə rejimində yağlama qabiliyyətini təmin edir. Lakin hidrodinamik rejimdə sürtünmə yalnız dişli ötürmədəki kontaktların kənarında

baş verə bilər. Bilavasitə kontakt zonasında qarışıq sürtünmə və sərhəd sürtünməsi müşahidə olunur. Sərhəd sürtünməsi rejimində yüksək temperatur və yükün təsiri ilə transmissiyada baş verən yeyilmə və siyirmədən müdafiə üçün aşqarlardan istifadə olunur. Bu məqsədlə adətən kükürd-fosfor-bor saxlayan maddələr işlədilir.

Sərhəd sürtünməsi şəraitində yağlayıcı materialın yaratdığı örtük çox nazik olur. Bu zaman dişli həlqələrin mikrokontaktlarındakı nöqtələrdə çox yüksək temperatur yaranır. Bu temperatur saniyənin on mində bir hissəsi müddətində metalın ərimə temperaturuna çatır və onu ötür. Bu zaman sürtünməyə qarşı və siyirməyə qarşı aşqarların aktiv elementləri metalla kimyəvi təsirdə olaraq modifikasiya olunmuş, sürüşmə gərginliyi çox aşağı olan təbəqə (metallardan) əmələ gətirir.

Modifikasiya olunmuş bu təbəqələr yağın tərkibinə daxil olan aşqardan asılı olaraq dəmir sulfidlər, oksidlər, fosfatlar və ya fosfidlərdən ibarətdir. Modifikasiya olunmuş təbəqə ani olaraq əmələ gəlir və dişli həlqədə siyirmənin qarşısını alır.

Kontakt-hidravlik yağlama rejimindəki kimi, bu şəraitdə yağın özlülüyü o qədər də prinsipial əhəmiyyət kəsb etmir. Ancaq özlülüyü az olan yağın çox nazik təbəqəsində ola bilər ki, siyirməyə qarşı aşqarın miqdarı lazımı qədər olmasın, bunun nəticəsində isə metal səthlərin bilavasitə görüşmə təhlükəsi yaransın. Ona görə də aşağı özlülüklü transmissiya yağları hazırlanarkən siyirməyə qarşı aşqarın artıq miqdarı götürülür (kükürd-fosfor saxlayan aşqarın qatılığı 1,5 dəfə artırılır).

Özlülükdə və sürtünmədə itən enerji. Transmissiya yağlarının özlülük-temperatur xassəsi onun istismarı üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Sürtünmədə gücün itməsi, həmçinin yağlanan düyünlərdə yağın tutulma qabiliyyəti özlülükdən asılıdır. Özlülüklə avtomobilin transmissiya aqreqlərində gücün itkisi arasında birbaşa asılılıq vardır. Özlülük nə qədər azdırsa, daxili sürtünmədə enerji itkisi də o qədər az olur.

Transmissiyada ümumi enerji itkisi nəzərə çarpacaq dərəcədədir. Əgər avtomobilin faydalı gücünün 25%-i mühərrikdən transmissiyaya daxil olursa, onda transmissiya aqreqlərində

larının ümumi sistemdə gücün itkisi hesabına təkərlərə ötürülən güc 12%-ə qədər azalmış olur.

Ona görə də yanacağıın sərfinin azaldılmasını təmin etmək üçün aşağı özlülüklü yağların hazırlanmasına səy göstərilir. Lakin özlülüyün azalması ilə siyirmənin və sürtülüb yeyilmənin artma təhlükəsi meydana çıxır. Bundan başqa, özlülüyün müəyyən həddən aşağı azaldılması onun sərfinin artmasına səbəb ola bilər (sıxlaşmanın mükəmməl olmaması və ya transmissiyanın kipləşməsinin lazımi səviyyədə olmasından). Buna görə də yağların emalı zamanı onlar üçün ziddiyyətli tələblər meydana çıxır. Yəni müəyyən tələbləri ödəmək üçün yağın özlülüyünün aşağı olması, başqa tələblərin ödənilməsi üçün isə onun özlülüyünün yüksək olması tələb olunur. Lakin transmissiya aqreqlərində aparılan dəyişikliklərlə əlaqədar burada yağın özlülüyü o qədər də rol oynamır. Effektiv funksional aşqarın əlavə edilməsi birinci dərəcəli əhəmiyyət kəsb edir. Transmissiya aqreqlərində özlülüyü aşağı olan yağların işlədilməsinə materialların kipləşdirilməsi də imkan yaradır.

Beləliklə, transmissiya yağının işçi temperaturunda yaxşı aşağı temperatur xassəsi, yol verilən minimal özlülüklə birlikdə yanacağıın sərfinə xeyli qənaət etməyə imkan verir.

Aşağı özlülüklü motor yağları ilə müqayisədə enerji-qənaətli növ transmissiya yağlarından istifadə etdikdə yanacağıın sərfinə qənaət imkanı azalır. Lakin nəqliyyat parkı miqyasında yanacağıa qənaət xeyli çoxdur. Aşağı özlülüklü transmissiya yağlarından istifadə etməklə yanacağıa ildə 2-3% qənaət etmək olar. Ayrıca hallarda (nəqliyyatın soyuq halda kiçik məsafələrdə, şəhər daxilində işləməsi) bu göstərici ola bilər ki, 5-6%-ə qədər artsın.

Müdafiə xassəsi. Avtomobillərin istismarı zamanı sürtgü yağına su düşə bilər. Bu, kipləşdiricilərdə olan məsələlərdən suyun daxil olması və havadakı su buxarının kondensləşməsi hesabına baş verə bilər. Həmin su çox hallarda özündə qeyri-üzvi duzlar və aqressiv korroziya törədən birləşmələr saxlayır. Bütün bunlar elektrokimyəvi korroziyanın yaranmasına şərait yaradır. Burada su elektriki keçirən elektrolit rolunu oynayır.

Elektrokimyəvi korroziyanın qarşısını yağ müdafiə aşqarı (paslanmaya qarşı aşqar) əlavə etməklə qismən almaq olar. Aşqarın təsir mexanizmi belə izah olunur: müdafiə aşqarı metalın səthindən nəmi və başqa elektrolitləri sıxışdıraraq çıxarır və özü orada adsorbsiya olunmuş davamlı pərdə əmələ gətirir. Həmin pərdə səthin aqressiv mühitlə görüşməsinə imkan vermir. Bu pərdə korroziyaya qarşı aşqarın yaratdığı pərdədən fərqli olaraq, nəinki üzvi turşulara, həm də suya qarşı davamlı olur.

Köpüklənməyə qarşı davamlılıq. Mühərrik işləyərkən dişli ötürmə prosesi zamanı yağ intensiv qarışır. Bu zaman yağ ora düşən hava ilə köpük əmələ gətirir. Yağın köpüklənməyə qarşı davamlılığı əhəmiyyətli dərəcədə onun karbohidrogen tərkibindən, təmizlənmə dərinliyi və üsulundan, funksional aşqarın təbiətindən, təzyiq və temperaturdan asılıdır.

Hava, parafin yağlarına nisbətən naften yağlarında daha yaxşı həll olur. Temperatur və təzyiqin azalması ilə havanın yağda həll olması da azalır. Temperaturun artması ilə köpüklənmə prosesi də intensivləşir.

Yağın tərkibinə düşən çirkab qarışıqlar və bəzi hallarda funksional aşqarlar köpüyün davamlılıq dərəcəsini yüksəldərək örtüyün səthi gərilməsini artırır və nəticədə dişli həlqə yalnız hava-yağ qarışığı ilə yağlanır, bu da dişli ötürmənin qısa vaxt müddətində yararsız hala düşməsinə gətirib çıxarır.

Köpüklənməyə qarşı aşqarın əsas funksiyası – aqreqatda işləyən yağın davamlı köpük əmələ gətirməsinin qarşısını almaqdır. Köpüklənməyə qarşı aşqar kiçik hava qabarcığını ayıran təbəqənin səthi gərilməsini azaldır. Bunun nəticəsində qabarcıqlar birləşərək böyüyür, asanlıqla sistemdən çıxır və beləliklə köpük sönür.

6.3.1. Transmissiya yağlarının təsnifatı. İstehsalı müxtəlif texnikalar üçün nəzərdə tutulmuş transmissiya yağlarının müxtəlifliyi yağların təsnifatının işlənilib hazırlanmasının vacibliyini tələb edir. Bu isə verilmiş transmissiya konstruksiyaları üçün yağın növünün seçilməsinə imkan verir. Transmissiya yağları kinematik özlülüyün (100°C temperaturda) səviyyəsindən asılı olaraq dörd sinfə bölünür (cədvəl 6.7).

Cədvəl 6.7. Transmissiya yağlarının sinifləri (ГОСТ 17479.2-85 üzrə)

Özlülük sinfi	Kinematik özlülük, 100°C-də, mm ² /s	Dinamik özlülük 150 Pa-s-dən yuxarı qalxmayan, temperatur, °C, çoxu
9	6,00-10,99	-35
12	11,00-13,99	-26
18	14,00-24,99	-18
34	25,00-41,00	-

Cədvəldə göstərilən özlülükdə transmissiya aqreqlarının etibarlı işləməsi təmin olunur.

İstismar xassəsindən və mümkün sahələrdə istifadəsindən asılı olaraq, avtomobil, traktor və başqa mobil texnikanın transmissiyaları üçün yağlar cədvəl 6.8-də göstərilən 5 qrupa: TM-1-TM-5 daxildir.

Cədvəl 6.8. Transmissiya yağlarının qrupları (ГОСТ 17479.2-85 üzrə)

İstismar xassəsinə görə qruplar	Yağın tərkibi	Təklif olunmuş istifadə sahəsi
1	Aşqarsız mineral yağ	Yağın həcmində temperatur 90°C-ədək və 900-1600 MPa kontakt gərginliyində işləyən silindrik, konusvari və spiral ötürmə
2	Yeyilməyə qarşı aşqarla mineral yağ	Yağın həcmində temperatur 130°C-ədək, həmçinin kontakt gərginliyi 2100 MPa-ədək
3	Orta keyfiyyətli siyirməyə qarşı aşqarlı mineral yağ	Yağın həcmində temperatur 150°C-ədək, və 2500 MPa kontakt gərginliyində işləyən silindrik, konusvari, spiral-konusvari və hipoid ötürmə
4	Yüksək keyfiyyətli siyirməyə qarşı aşqar saxlayan mineral yağ	Yağın həcmində temperatur 150°C-ədək, 3000 MPa kontakt gərginliyində işləyən, silindrik, spiral-konusvari və hipoid ötürmə
5	Yüksək keyfiyyətli siyirməyə qarşı, çoxfunksiyalı, həmçinin universal yağ saxlayan mineral yağ	Həcmdə yağın temperaturu 150°C-ədək, 3000MPa kontakt gərginliyindən yüksəkdə zərbə yükü ilə işləyən, hipoid ötürmə

6.4. Transmissiya yağlarının çeşidi

Transmissiya yağları son illərdə çox nadir hallarda aşqar-sız istehsal olunur və köhnə növ texnika üçün işlədilir, belə yağlar alıcının sifarişi ilə buraxılır. Bəzi neft emalı zavodlarında naften əsaslı neftlərin birbaşa distilləsindən yüksək özlüliyə malik qalıqların buraxılması davam edir. Məhsul köhnə Niqrol satış adı altında reallaşdırılır. Öz aralarında özlülük səviyyəsinə, alışma və donma temperaturlarına görə fərqlənən iki növ Niqrol buraxılır – qış və yay.

Hər bir özlülük sinfinə aid müxtəlif markalarda transmissiya yağları istehsal olunur. Onların xassələri müxtəlif monoqrafiyalarda cədvəl şəklində verilmişdir. Burada isə yalnız sinfi 9-a aid transmissiya yağlarının özlülük xarakteristikası verilir (cədvəl 6.9).

Cədvəl 6.9. Özlülük sinfi 9 transmissiya yağlarının xarakteristikası

Göstəricilər	TS _{3n-8}	TS _{3-9 qip}	TS _{n-10}	MT-8 _n
Özlülük:				
kinematik, mm ² /s, 100°C-də, azı	7,5-8,5	9,0	10,0	8,0-9,0
Dinamik, Pa·s, -45°C-də	-	150	(300)	-
(-35) °C, çoxu	140	140	90	90
Özlülük indeksi, azı				
Temperatur, °C:				
alışma açıq qabda, azı	164	160	128	180
Donma, çoxu	-50	-50	-40	-30
Kütlə payı, %:				
mexaniki qarışıqlar, çoxu	0,025	0,05	0,02	0,015
Göstəricilər	TS _{3n-8}	TS _{3-9 qip}	TS _{n-10}	MT-8 _n
su		izləri		
Kükürd, azı	0,7	(2,8)	1,6	-
Fosfor, azı	0,08	-	-	-
Turşu ədədi, mq KOH/q, çoxu	-	1,0	-	
Polad və mis lövhələrinin korroziya sınağı	Dözür	Dözür	-	
Yağlama qabiliyyəti:				
siyirmə indeksi, H, azı	392	490	470	343
yeyilmə göstəricisi (20°C-də), 1 saat və				
392 H yük, mm, çoxu	0,50	0,90	-	-
Qaynaq olma yükü, H, azı	2764	2283	2479	-
Böhran yükü, H, azı	823	1235	-	-

6.4.1. Hidravlik yağlar. Hidravlik yağlar (hidravlik sistemlər üçün işçi maye) neft, sintetik və su-qlikol yağlara ayrılır.

Onları işlənmə sahələrinə görə üç yerə bölmək olar: uçan aparatlar, yer mobilləri, çay və dəniz texnikası üçün; müxtəlif maşınların amortizatorları və hidrotormozlar üçün; hidroötürmələr və müxtəlif aqreqatların yağ sistemləri üçün.

Hidravlik yağların əsas növləri müasir texnoloji proseslərlə təmizlənmiş baza yağları (neft fraksiyaları) əsasında alınır.

Müasir hidravlik yağların fiziki-kimyəvi və istismar xassələri funksional aşqarlardan (antioksidləşdirici, korroziyaya, yeyilməyə, köpüklənməyə qarşı və s.) istifadə etməklə yaxşılaşdırılır.

6.4.2. Energetik yağlar. Turbin, elektroizolyasiya və kompressor yağları energetik yağlar qrupuna daxildir.

Turbin yağları buxar və qaz-turbinləri, hidroturbin və turbokompressor maşınlarının diyircəkli yastıqlarını yağlamaq və soyutmaq üçündür. Bu yağlar turboaqreqatlar və həmçinin müxtəlif sənaye mexanizmlərin də sirkulyasiya və hidravlik mexanizmlərin nizamlanma sistemlərində işçi maye kimi işlədilir.

T_H-22Б, T_H-22Б, T_H-30, T_H-46, T₂₂, T₃₀, T₄₄ və T₅₇ turbin yağları kükürlü parafimli, parafimli, az kükürlü parafinsiz neftlərdən selektiv həlledicilərdən istifadə etməklə alınır. Bu yağların da istismar keyfiyyətini müasir tələblərə çatdırmaq üçün müxtəlif aşqarlardan istifadə olunur.

Elektroizolyasiya yağları dielektrik mayeləri olub – transformator, kondensator və kabellərdə istidaşıyıcı olmaqla, həm də elektrik açarlarında qığılcımın tez sönməsinə kömək edir.

Neft emalı sənayesində bir neçə növ transformator yağı buraxılır. Bunlar istifadə olunan məhsula və alınma üsuluna görə fərqlənirlər.

Transformator yağları (TK_n-, T-1500U, ГК, ВГ və АГК) az kükürlü naftenli, kükürlü parafimli, parafimli neftlərin müxtəlif mövcud üsullarla təmizlənməsindən alınır.

Kondensator yağları elektro- və radiotexnikada istifadə olunan kondensatorlarda işlədilir. Kondensator yağları iki

markada istehsal olunur: az kükürlü parafinsiz neftlərdən sulfat turşusu ilə təmizləmə və kükürlü parafinli neftlərdən fenolla təmizləmə üsulu ilə.

Kabel yağları (KM-22, MNK-4V) yağla doldurulmuş kablələrdə hopdurucu və izolə edici mühit kimi işlədilir.

6.4.3. Kompresor yağları. İşlənmə sahəsindən asılı olaraq və onlara qoyulan tələblərə görə kompresor yağları aşağıdakı siniflərə bölünür: porşenli və rotasion kompresorlar üçün; turbokompresor maşınları üçün; soyuducu kompresorlar üçün.

Birinci sinif yağlar sənayenin müxtəlif sahələrində və nəqliyyatda istifadə olunan kompresorların yağlanması işlədilir. Porşenli və rotasion kompresorlarda yağ, sıxılmış yüksək temperaturlu qazla bilavasitə təmasda olur. Qazın tərkib və xassələri işlədilən yağa qoyulan tələbləri müəyyən edir. Burada yağın oksidləşməyə qarşı stabilliyi və özlülüyü əsas şərtlərdən biri hesab olunur.

Bu yağların bir qrupu (K-19, KC-19) aşqarsız işlədilir. Göstərilən yağlar az kükürlü, kükürlü parafinli neftlərdən selektiv təmizlənmə üsulu ilə alınır.

Digər qrupu (KC-19_n, K3-10, K3-10H, K₂-24, K3-20, K₄-20, K₂-220) isə aşqardan (antioksidləşdirici – ionol), aşqar kompozisiyasından istifadə etməklə işlədilir.

Kompresor yağları az kükürlü neftlərdən selektiv təmizləmə üsulu ilə alınır.

Turbokompresor yağları mərkəzdənqaçma və turbokompresor maşınlarının yağlanması işlədilir. Bu yağlar içərisində T_n-22C və T_n-22B daha geniş yayılmışdır.

Soyuducu kompresor yağlarına qarşı xüsusi tələblər qoyulur. Çünki bu maşınlarda, temperatur və təzyiq daim dəyişir və eləcə də yağlayıcı ilə soyuducu agentin görüşməsi arası kəsilmədən davam edir. Bu sistemlərdə kimyəvi stabilliyi yüksək və donma temperaturu çox aşağı olan mineral və sintetik yağlardan istifadə olunması məsləhət görülür.

Soyuducu kompresor maşınlarında XA-30 (distillat və qalıq yağların qarışığı), XF12-16 (neft yağları antioksidləşdi-

rici ilə), XF 22-24 (qatılaşıdırılmış neft yağları) və XF22C-16 (sintetik yağ antioksidləşdirici ilə) markalı yağlardan istifadə olunur.

6.4.4. Sənaye yağları. Hazırda neft emalı sənayesində çox çeşiddə yüksək istismar xassələrinə malik müasir sənaye yağları istehsal olunur. Aşqarlaşmış sənaye yağlarından istifadə etdikdə (aşqar əlavə olunmamış yağla müqayisədə) avadanlığın normal və etibarlı işi təmin olunmaqla bərabər, onun məhsuldarlığı, yağın işləmə müddəti 2-4 dəfə artır.

Sənaye yağları iki yerə bölünür: *ümumi və xüsusi məqsədli.*

Ümumi məqsədli sənaye yağları, aşqarsız və aşqarlanmış şəkildə kükürlü və az kükürlü neftlərdən alınır. Bu yağlardan sənayenin müxtəlif sahələrində işlənən avadanlıqların düyün və mexanizmlərinin yağlanması üçün istifadə olunur. Ümumi məqsədli yağlara aiddir: İ-5A, İ-12A, İ-L-S-5, İQP-5 və s.

Xüsusi məqsədli sənaye yağlarına aşqar əlavə olunmuş neft və sintetik yağlar aiddir. Bu yağlar xüsusi şəraitdə və ya dar sahədə işlədilir. Xüsusi məqsədli yağlara aiddir: İ-68SX, İ-T-S-320(mt), İMS_n-32, İ-L-D(vr), MKM-110, TM-3-18(çrk) və s.

6.5. Yağların yuyucu-dispersləşdirici xassələri və onların yaxşılaşdırılması

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

Mühərrikin porşen sistemində ayrılan çöküntünün miqdarına yuyucu-dispersləşdirici aşqarın və işlənən yanacağın tərkibində olan kükürdün miqdarının, aşqarın keyfiyyətinin, aşqar kompozisiyasının komponentlərinin uyğun seçilməsi və

baza yağının kompozisiyanı qəbul etməsinin təsiri vardır. Motor yağı kompozisiyasında yuyucu aşqar kimi sulfonatlar, alkilsalisilatlar, alkilfenolyatlar, kalsium- və maqnezium-fosfonatlar və daha çox (ekoloji baxımdan) barium və həmçinin küllü aşqarların bir-biri ilə və külsüz dispersləşdirici aşqarla qarışıqlarından istifadə olunur. Bu aşqarlar əsas etibarilə aşağı temperaturda çöküntünün əmələ gəlməsinə meyilliliyi və yağı təmizləyən zərif süzgəcin çirklənmə sürətini azaldır. Modifikasiya olunmuş, istiyə davamlı, külsüz dispersləşdirici aşqar porşendə lak və quruməmələgəlmənin azalmasına kömək edir.

Sulfonatların neft məhsullarından istehsalı ilk dəfə Bakıda, Petrovun işləri əsasında həyata keçirilmişdir. Petrov hələ 1911-ci ildə alkilarilsulfonat tipli səthi-aktiv maddələrin alınma üsulunu işləmiş və patentləşdirmişdir. Ucuz başa gələn neft sulfonatları yüksək səthi-aktivliyinə görə geniş miqyasda tətbiq olunmuşdur (yağlarda yuyucu aşqar, plastifikator, köpükləndirici, deemulqator və s. kimi).

Neft məhsullarından alınan sulfonatlar suda, suda-yağda və yağda həll olmalarına görə üç qrupa bölünür. Suda həll olan sulfonatlar xalq təsərrüfatında çox geniş əhəmiyyət kəsb edir. Onların yuyucu maddələr kimi tətbiqi yüz min tonlarla qida piyinə və yağlara qənaət olunmasına səbəb oldu. Suda-yağda həll olan sulfonatlar su və yağ emulsiyalarının alınmasında geniş tətbiq olunur. Yağda həll olan sulfonatlar isə motor yağlarına yuyucu və dispersləşdirici aşqar kimi əlavə edilir.

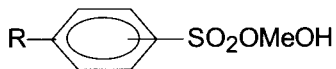
Göstərilən aşqarlar, hissələr üzərində çöküntünün yığılmasının qarşısını almaqla bərabər, neytrallaşdırıcı kimi də təsir göstərilir.

Sulfonat aşqarlarının əsas göstəricilərindən biri, onların tərkibində detergent – dispersləşdirici xassə ilə xarakterizə olunan metal sulfonat saxlaması hesab olunur. Sulfonat aşqarlarına qoyulan müasir tələblərə görə aktiv maddənin miqdarı 28-30%-dən (kütlə) az olmamalıdır.

Yağda həll olan sulfonatlar özləri də üç qrupa bölünür: *orta, əsasi və yüksəkəsasi*. Ortasulfonatlar $(R-Ar-SO_3)_nMe$ sulfo-

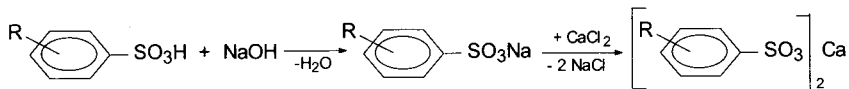
laşmış yağların və ya uyğun sulfoturşuların metal hidrokisdləri ilə neytrallaşmasından alınır.

Daha geniş yayılmış əsasisulfonatların kimyəvi quruluşu ümumi şəkildə aşağıdakı kimidir:



Artıq miqdarda qələvi saxlayan sulfonatlara yüksək əsasi sulfonatlar deyilir (çox küllü). Sonuncu, mühərrik işləyərkən yağın tərkibində əmələ gələn turşu xassəli birləşmələri neytrallaşdırma qabiliyyətinə malikdir. Sulfonatların alınması üçün işlədilən sulfoturşular, mineral yağların oleum və ya kükürd anhidridi ilə sulfolaşmasından alınır.

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



Korroziyaya qarşı komponent isə 160-170°C-də motor yağının sərbəst kükürlə (2%) işlənməsindən alınır. Bu aşqar dizel və avtotraktor yağlarına əlavə edilir. Bu üsulla AZNİİ-5 aşqarı da (sulfoturşuların barium və ya kalsium duzları) alınmışdır. O, yağın yuyuculuq və korroziyaya qarşı xassələrini yaxşılaşdırır. Bu aşqarlardan istifadə etməklə, bir sıra əmtəə kompozisiyaları hazırlanmışdır. Bu kompozisiyalardan karbüratör və dizel mühərrikləri üçün işlədilən müxtəlif qrup yağlara əlavə etmək olar.

Sintetik alkilbenzollardan, həmçinin də alkil zəncirində 12-18 karbon atomu saxlayan mono- və dialkilnaftalinlərdən

İXP-215 sulfonat aşqarı alınmışdır. Neft fraksiyalarının oleumla (müxtəlif qatılıqlı) sulfolaşma üsulu ilə sulfonat aşqarlarının alınması hazırda öz əhəmiyyətini itirmişdir. Çünki bu üsulla sulfonatları aldıqda, aşqardan çox turş qudron alınır. Bu isə indiki dövr üçün nə iqtisadi, nə də ekoloji cəhətdən səmərəli deyil.

Buna görə də oleumun kükürd anhidridi ilə əvəz edilməsinin mümkünlüyü tədqiq edildi. İlk dəfə sənaye miqyasında kükürd anhidridindən buxar halında (hava ilə durulaşdırılmış) istifadə olundu. Hazırda prosesin buxar fazada aparılması daha geniş yayılmışdır. Sulfat anhidridindən istifadə olunmasının aşağıdakı üstünlükləri vardır: proses tez başa çatır, turş qudronun miqdarı minimum, sulfonatın miqdarı maksimuma çatır. Turş qudronda turşunun miqdarı az olmaqla yanaşı sulfolaşdırıcı agentdə az sərf olunur.

Keçmiş SSRİ-də sulfat anhidridindən (qaz halında) istifadə etməklə yağda həll olan sulfonatların alınması ilə əlaqədar ilk qurğu 1949-cu ildə Bakıda istismara verildi. Hazırda suda və yağda həll olan sulfonatların istehsalında qaz halında kükürd anhidridindən geniş istifadə olunur. Ondan adətən hava, azot və ya ocaq qazları ilə qarışıq şəkildə istifadə olunur. Yağların oleumla sulfolaşmasından fərqli olaraq sulfat anhidridi ilə sulfolaşması asan və əlverişli proses hesab olunur, eyni zamanda texnoloji cəhətdən də çox sadədir. Ancaq bu proses də qüsursuz deyil. Yağ karbohidrogenlərinə qaz halında sulfat anhidridi ilə təsir etdikdə, xüsusilə hava iştirakında sulfolaşma ilə yanaşı, oksidləşmə, qatranlaşma, persulfolaşma reaksiyaları da gedir və nəticədə turş qudron alınır. Sonuncu bərkliyinə görə oleumla sulfolaşma zamanı alınan qudrondan yüksək olur, sulfolaşmış yağdan çətin ayrılır və çox pis nəql olunur. Bununla əlaqədar, reaksiyanın müxtəlif həlledicilərdə (dixlore-tan, tri- və tetraxloretilen, dördxlorkarbon, sulfat anhidridi) aparılması təklif olunur. Həlledicilərdən sulfat anhidridinin daha əlverişli olması göstərilmişdir.

Sulfolaşma maye sulfat anhidridi ilə sulfit anhidridi mühtində aparıldıqda, proses ani olaraq gedir və turş qudron da

alınmır.

Suda və yağda həll olan sulfonatların istehsalında bu üsul istər keçmiş SSRİ-də, istərsə də xarici ölkələrdə geniş yayılmışdır. Lakin sulfat anhidridi çox qüvvətli reagent olduğundan alkilaromatik karbohidrogenlərdən uzun alkil zəncirini qoparma qabiliyyətinə malikdir. Bir çox tədqiqatçılar yağda həll olan sulfonatların alınmasında sulfolaşdırıcı kimi qaz halında sulfat anhidridindən istifadə olunmasına üstünlük verirlər.

Sulfonat aşqarlarının təsir effekti, onun alındığı yağ fraksiyasının molekul çəkisi və kimyəvi tərkibindən, alınma şəraitindən, birləşən sulfoqrupdan, metaldan və başqa amillərdən asılıdır. Aparılmış tədqiqatlara əsasən aşağıdakı nəticələr əldə edilmişdir: uzun yan zəncirli mono- və bitsiklik aromatik (yüngül) birləşmələr əsasında alınmış sulfoduzlar mineral yağlarda daha yaxşı həll olurlar; ağır aromatik karbohidrogenlərinin sulfoduzları pis həll olur, orta aromatik karbohidrogenlər əsasında alınan sulfonatlar isə aralıq yer tutur; bariüm-sulfonatlar mineral yağlarda həll olmalarına görə uyğun kalsium-sulfonatları ötüb keçir.

Müxtəlif sinif aromatik (yüngül, orta və ağır) karbohidrogenlər əsasında alınmış sulfonatların yağın keyfiyyətinə təsiri də öyrənilmişdir. Nəticədə selektiv həlledicilərlə təmizlənmiş fraksiyaların (30%-ə qədər uzun yan zəncirli, yüngül və orta aromatik karbohidrogen saxlayan) sulfolaşmasından alınan sulfonatların daha yüksək keyfiyyətə malik olması aşkar edilmişdir. Alınan sulfonatların daha yüksək səthi-aktivliyə malik olmaları selektiv təmizləmə zamanı xoşa gəlməyən maddələrin, o cümlədən qatranların kənarlaşdırılması ilə izah olunur.

Alkil qrupunda karbon atomlarının müəyyən həddə qədər artması ilə sulfonatların yuyucu və dispersləşdirici xassələri də artır.

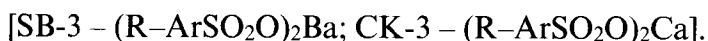
Neft məhsulları əsasında alınan sulfonat aşqarlarının xassələri bəzi göstəricilərinə, xüsusilə aktiv maddənin miqdarına görə müasir tələbləri ödəmir. Neft məhsullarının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı az olduğundan alınan

sulfonatların qatılığını yalnız ekstraksiya yolu ilə artırmaq olar. Bu işə prosesi texnoloji cəhətdən xeyli çətinləşdirir.

Sintetik karbohidrogenlər əsasında alınan sulfonat aşqarları yüksək özlülüyə malikdirlər. Buna görə də onlar mineral yağlarla durulaşdırılır.

Əldə olunan nailiyyətlərə əsasən Azərbaycan MEA Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda sulfonat aşqarlarının alınması üçün neft məhsullarının səmərəli seçilməsinin elmi əsasları işlənib hazırlanmışdır. Seçilmiş məhsul əsasında akademik Ə.M.Quliyev və akademik K.İ.Sadıxov AzNİİ-5, SB-3, SK-3 aşqarlarını sintez etmiş və sənaye üçün onların istehsal texnologiyasını işləmişlər.

Kül və qələviliyi aşağı olan sulfonatlar. Bunlara orta və əsasi sulfonatları (CB-3 və SK-3) aid etmək olar. CB-3 selektiv təmizlənmiş M-11 dizel yağının sulfolaşmasından alınan sulfoturşunun barium, SK-3 isə onun kalsium duzudur:



Bu aşqarlar, yağın yuma və dispersləşdirici xassələrindən başqa yeyilməyə və qurum əmələ gətirməyə qarşı xassələrini də yaxşılaşdırır.

Kül və qələviliyi yüksək olan sulfonatlar. Qələvilik, hazırda aşqarın istismar xassəsini xarakterizə edən ən vacib göstərici hesab olunur. B və Q qrup yağlarının alınma imkanı qələvilik göstəricisi ilə müəyyən edilir. Yüksək qələvilik metal-oksidin və metal-hidroksidin artığı hesabına yaranır.

Kül və qələviliyi yüksək aşqarlar yağ turşularının promotor iştirakı ilə maqnezium-oksiddə və ya yağda həll olan alkilsalisilatların kalsium-hidroksidlə işlənməsindən alınır. Fenolsulfid və alkilfenollar əsasında daha yüksək keyfiyyətə malik aşqarlar alınır. Qələvi və yüksək küllü aşqarlar içərisində əsasi və yüksək əsasi sulfonatlar daha geniş yayılmışdır.

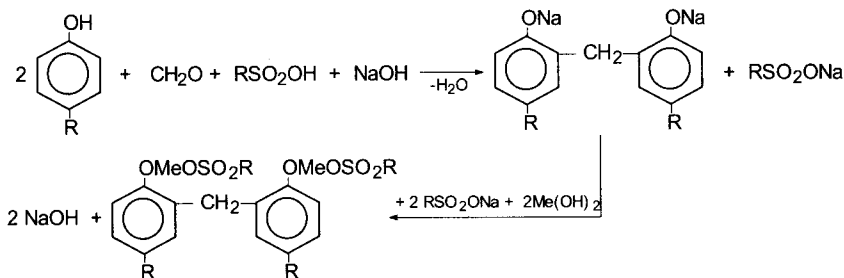
Bəzi tədqiqatçıların fikrincə əsasi sulfonatlar qələvi metalların hidroksidinin yağda həll olan sulfonatda kolloid suspenziyasından ibarətdir. Yüksək qələviliyə malik sulfonatlar isə

tərkibində çoxlu miqdarda qeyri-üzvi polyar əsas $\text{Me}(\text{OH})_2 \cdot \text{MeO} \cdot \text{MeCO}_3$ saxlayır. Buna görə də yüksək qələviliyə malik aşqarlar yüksək neytrallaşdırıcı qabiliyyətlə yanaşı, dispersləşdirici təsir də göstərir. Beləliklə, yüksək əsasi sulfonatların ümumi formulu: $(\text{R} \text{Ar} \text{SO}_3)_2 \text{Me} \cdot \text{MeO} \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$ kimi təsvir olunur. Burada, M – ikivalentli metaldır; $\text{Me}(\text{OH})_2$ -in yerinə MeCO_3 da ola bilər.

Bir sıra müəlliflərin fikrincə, qələviliyi yüksək olan aşqarlar, SAM-larla sabitləşmiş qələvi-torpaq metalların karbonatlarının yağda kolloid məhluludur. Yağdakı kalsium-karbonat kolloid hissəciklərinin ölçüləri 5-50 nm intervalında olur. Sulfonat aşqarlarının qələvilik dərəcəsi artdıqca onun keyfiyyəti də artır.

Qələvi-torpaq metalların kolloid dispers karbonatlarını almaq üçün müxtəlif üsullarla yağın karbonatlaşması aparılır: məsələn, yağ mühitində (metil spirti və su iştirakı ilə) qızdırmaqla metal hidroksidin karbon qazı və ya karbamidlə işlənməsi nəticəsində karbonatlaşma və s.

Ə.M.Quliyev və onun əməkdaşları tərəfindən yüksək qələviliyə, korroziyaya qarşı və yuma xassəsinə malik (İXP-136) çoxfunksiyalı aşqarının alınması işlənmişdir: aşqar, sulfolaşmış dizel yağı və natrium-hidroksid iştirakı ilə alkilfenolun formaldehidlə kondensləşməsi və sonra isə kalsium-hidroksidlə neytrallaşmasından alınır:



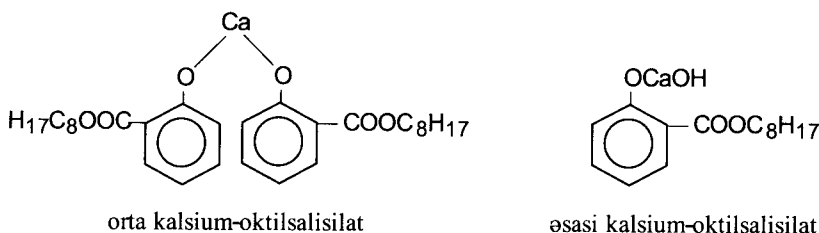
Naften və yağ turşularının, oksii-aromatik və s. turşuların duzları yuyucu aşqar kimi istifadə olunur. Naftenatların yuyucu-dispersləşdirici xassələri və həmçinin stabilliyi yüksək ol-

duğundan onları aşqar kimi yağa əlavə etdikdə sonuncunun istismar xassələri xeyli yaxşılaşır; barium- və kobalt-naftenatlar bu nöqtəyi-nəzərdən daha keyfiyyətli hesab olunur.

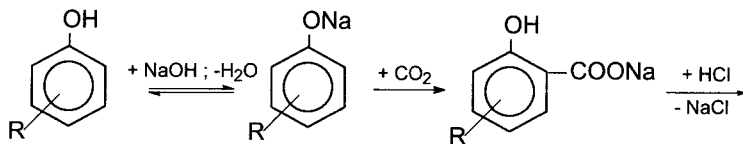
Sənaye miqyasında başqa birləşmələr əsasında külsüz dispersləşdirici aşqar istehsal olunur. Bu məqsədlə dispersləşdirici aşqar kimi, poliaminin uzun zəncirli dikarbon turşularının (məsələn, poliizobutilen, yantar) anhidridi ilə qarşılıqlı təsir məhsulundan istifadə olunur.

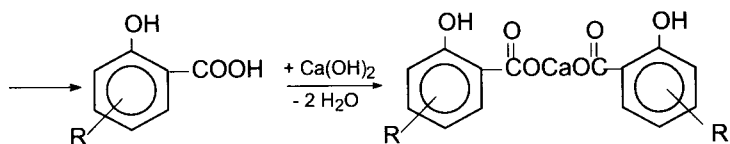
Son dövrlərdə naftenat və stearatlara olan maraq xeyli azalmışdır. Çünki onlar çox yüksək keyfiyyətli detergent xassəyə malik olmaqla yanaşı, yağın korroziya aktivliyini və oksidləşməni sürətləndirmək kimi xassələrə də malikdirlər.

Salisil turşusunun oktil efininin kalsium duzu yuyucu aşqar olmaqla yanaşı korroziyaya qarşı da təsir göstərir:



Alkilsalisilat növ (ASK) aşqarlar da alınmışdır. ASK aşqarı fenolun C_{14} - C_{18} a-olefinləri ilə alkilləşməsi, sonra alkilfenolun natrium-hidroksid ilə neytrallaşması, karbon qazı ilə karboksilləşməsi və alınan alkilsalisilat-natriumun mineral turşularla parçalanması və nəhayət alkilsalisil turşusunun M-6 yağı ilə durulaşdırılaraq (1:1) kalsium-hidroksidlə işlənməsi nəticəsində alınır:

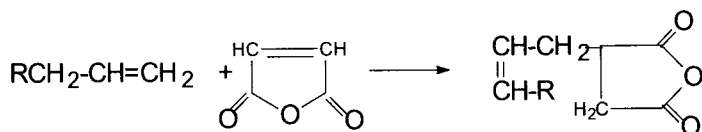




Müxtəlif quruluşlu karbon turşuları əsasında çoxlu sayda yuyucu aşqarlar sintez edilmişdir.

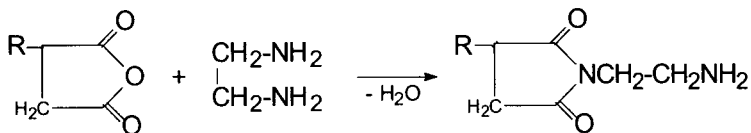
Son vaxtlar külsüz polimer aşqarlar, yantar turşusunun imiditörəmələri – alkenilsuksinimidlər adlanan aşqarlar çox geniş yayılmışdır. Suksinimid aşqarlarının başqa yuyucu aşqarlardan fərqləndirici əlamətləri, onların daha yüksək yuyucu və dispersləşdirici xassəyə malik olmasıdır.

Suksinimid aşqarları, əsas etibarilə a-olefinlərin və ya onların oliqomerlərinin malein anhidridi ilə qarşılıqlı təsiri və sonra alınmış kəhrəba anhidridinin törəmələrinin müxtəlif aminlərlə işlənməsi nəticəsində alınır. Alderinin fikrincə malein anhidridi olefinə ikiqat rabitənin yanındakı karbona birləşir və bu zaman ikiqat rabitə olefin molekulunda mərkəz istiqamətində miqrasiya edir:



Sonralar bu reaksiyadan yağ və yanacaqlara külsüz yuyucu aşqarların alınmasında bir üsul kimi istifadə olunmağa başlandı.

Birinci mərhələdə alınan kəhrəba anhidridinin törəmələrinin aminlərlə (alifatik və ya aromatik, poliaminlər və s.) qarşılıqlı təsir reaksiyası aparılır:



Göstərilən reaksiya üzrə çoxlu sayda külsüz yuyucu və dispersləşdirici aşqarlar alınmışdır. Bu aşqarlar yağın korroziyaya qarşı xassələrini yaxşılaşdırmır. Ona görə də bu aşqardan korroziyaya qarşı aşqarla kompozisiya hazırlanaraq yağa əlavə edilir.

Son illər suksinimid aşqarlarından C-5A aşqarı alınaraq geniş miqyasda tətbiq edilmişdir.

Əvvəldə qeyd olundu ki, yuyucu və dispersləşdirici aşqarların funksiyası karbonlu çöküntülər, qatran-asfalt maddələr, karben və karboidlər, turşular və s., qurum, lak və şlam şəklində mühərrikin hissələri üzərinə çökməsinin qarşısını almaqdır.

Yuyucu və dispersləşdirici aşqarların təsir mexanizmi onların yağda həll olmayan hissəciklər üzərində adsorbsiya olunması və həmçinin həmin hissəcikləri mantar halına salması ilə izah olunur. Nəticədə hər bir hissəcik üzərində yağın həcminə yönəlmiş, karbohidrogen radikalları ilə əhatə olunmuş örtük əmələ gəlir. Həmin örtük çirk hissəciklərinin bir-biri ilə təmasda olaraq kaoqulyasiya etməsinin qarşısını alır. Aşqarların polyar molekulları, adsorbsiya olunduqları səthdə hissəcikləri eyni adlı yüklə yükləndirən ikiqat elektrik təbəqəsi əmələ gətirir. Bu səbəbdən hissəciklər bir-birini dəf edir və onların iri hissələr halında birləşmə ehtimalı azalır. Buna görə də həmin kiçik dispers hissəciklər yağın içərisində asılqan halında qalır, çöküntü şəklində ayrılmır.

Ümumiyyətlə yuyucu və dispersləşdirici aşqarların təsir mexanizmi ilə əlaqədar başqa bir çox fikirlər də vardır.

6.6. Yağların oksidləşməyə və korroziyaya qarşı xassələri, onların yaxşılaşdırılması

Sürtgü yağlarının oksidləşməyə qarşı xassəsi, onun yüksək temperaturda mühərrikdə işləmə müddətində stabil qalma vaxtı (induksiya dövrü) ilə xarakterizə olunur. İstismar prosesi zamanı yağın keyfiyyətinin dəyişməsi birinci növbədə onun kimyəvi tərkibindən müəyyən qədər də metalın səthinin və re-

aksiya məhsullarının təsirinə qarşı davamlılığından, həmçinin mühərrikin iş şəraiti və konstruksiyasından asılıdır. Müasir mühərriklərdə sərt şərait olduğundan, yağların işləmə müddəti daha məhdud olur.

Neft yağlarının kimyəvi tərkibi haqqında əvvəldə də məlumat verilmişdir. Yağlar istismar şəraitində dərin kimyəvi çevrilmələrə uğrayır (məsələn, oksidləşmə, oliqomerləşmə, parçalanma və s.). Bu zaman əmələ gələn arzu edilməz maddələr (qurum, qatran-asfalt və s.) mühərrikin müxtəlif hissələrində çöküntü halında yığılır və nəticədə nəinki mühərrikin normal işi pozulur, hətta hissələrin yeyilməsi və sınıması hallarına da təsadüf edilir. Göstərilən yararsız maddələr yağın keyfiyyətini aşağı salır, bu işə mühərrikdə yeyilmənin artmasına və mühərrikin gücünün azalmasına səbəb olur. Oksidləşmə məhsulları mühərrikin hissələrini korroziyaya da uğradır. Çünki karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı aqressiv üzvi turşular əmələ gəlir ki, bunlar da metallarla, xüsusilə əlvan metallarla qarşılıqlı təsirdə olur.

İstismar şəraitində yağın oksidləşmə sürətinə bir çox amillərin, o cümlədən mühərrikin hissələrinin hazırlandığı metalın təbiətinin, temperaturun, yağın tərkibini təşkil edən maddələrin quruluş və xassələrinin, onların nisbətlərinin təsiri vardır. Metalların katalitik təsirinin qarşısını yağa xüsusi maddələr əlavə etməklə almaq olar. Həmin maddələr, metalın səthində yağın oksidləşmə məhsulu olan turşuların təsirinin qarşısını ala bilən müdafiə pərdəsi yaradır.

Müxtəlif sinif və quruluşlu birləşmələr stabilliklərinə görə bir-birindən çox kəskin fərqlənirlər; bundan başqa fərdi birləşmələrin təmiz halda oksidləşməsi onların müxtəlif qarışıqlarda oksidləşməsindən fərqlənir. Əvəz olunmamış aromatik karbohidrogenlər (benzol, difenil, naftalin, fenantren, antrasen və s.) havanın oksigeninə qarşı çox davamlıdırlar. Onlar yüksək temperatur və təzyiqdə az dəyişirlər. Alifatik zəncirli aromatik və politsiklik aromatik karbohidrogenlərə nisbətən mono- və bit-sikliklərin davamlılığı yüksəkdir. Yan zəncirin sayı və uzunluğu artdıqca aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməyə qarşı da-

vamlılığ^ı azalır. Naftenlərin oksidləşməyə qarşı davamlılığ^ı aromatik karbohidrogenlərdən aşağı olur. Molekul kütləsi və yan zəncirlərin sayı artdıqca, naftenlərin stabilliyi də azalır.

Naften və parafin sırası karbohidrogenlərin qarışığında müəyyən miqdar aromatik karbohidrogenlər olduqda, sonunculardan alınan fenol birləşmələri hesabına qarışığın oksidləşməsi öz-özünə zəifləyir. Burada rəqabətdə olan iki reaksiya gedir: biri, naften və parafin karbohidrogenlərinin oksidləşmə prosesi üçün katalizator rolunu oynayan maddələrə çevrilməsi; digəri isə parafin və naftenlərin oksidləşməsini zəiflədən maddələrin alınması, yəni aromatiklərin fenol birləşmələrinə çevrilməsidir.

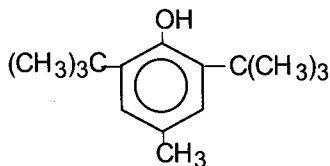
Təbii, həmçinin xüsusi əlavə olunmuş və ya proses zamanı əmələ gələn antioksidləşdiricilər çox güman ki, zəncirvarı prosesə mane olur, bu isə öz növbəsində karbohidrogenlər qarışığının sürətlə oksidləşməsinin qarşısını alır. Antioksidləşdiricilər quruluşlarından asılı olaraq iki istiqamətdə təsir edir: bir qrupu oksidləşmənin induksiya dövrünün böyüməsini təmin edir, digərləri isə metalın üzərində qoruyucu pərdə yaradır, bu da öz növbəsində metalın səthinin katalitik təsirinə imkan vermir.

Oksidləşməyə qarşı davamlı yağların hazırlanmasında yalnız yüksək effektiv antioksidləşdiricilərin seçilməsi ilə məsələ bitmir. Burada ən vacib məsələlərdən biri də hazırlanmış yağın antioksidləşdiricilərə qarşı həssaslığıdır. Təmizlənməmiş yağa antioksidləşdirici əlavə etdikdə heç bir müsbət nəticə alınmır. Belə yağlarda olan ziyanverici maddələr ən güclü antioksidləşdiricini belə iflic edir. Buna görə də yağların təmizlənməsi ən vacib məsələlərdən biridir. Yağların təmizlənməsi ilə əlaqədar ətraflı məlumat AMEA müxbir üzvü, prof. F.İ.Səmədovanın monoqrafiyasında verilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, yağlara əlavə edilən bir qrup birləşmələr eyni vaxtda yağların bir neçə xassəsini (məs., oksidləşməyə və korroziyaya qarşı) yaxşılaşdırır.

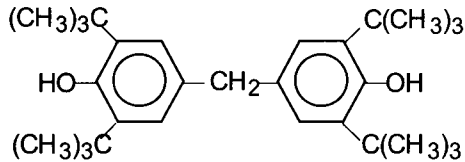
Antioksidləşdirici və korroziyaya qarşı aşqarlar kimi, əsasən kükürlü, azotlu, fosforlu və metalüzvi birləşmələrdən,

həmçinin də müxtəlif alkilfenollardan istifadə olunur. Bundan başqa molekulunda eyni zamanda kükürd və fosfor, yaxud azot və kükürd, həmçinin müxtəlif funksional qruplar saxlayan fenol birləşmələrindən istifadə olunur. Bunların alınma üsulları və xassələri haqqında müxtəlif monoqrafiyalarda ətraflı məlumat verilmişdir. Bununla belə, onların bəzi nümayəndələrinin kimyəvi quruluşu və təyinatı ilə əlaqədar aşağıda qısa da olsa məlumat verilir: alkil radikalları saxlamayan mono- və çox atomlu fenol və naftolların antioksidləşdirici kimi effekti aşağı olur. Lakin alkil qrupları daxil etdikdə fenol birləşmələrinin antioksidləşdirici fəallığı artır. Dialkilfenollar monoalkilfenollardan daha aktiv olur. Alkilfenolların antioksidləşdirici effekti, əsasən oksidləşmə zamanı əmələ gələn fenoksidradikalın stabilliyindən və hidrosil qrupunun polyarlıq dərəcəsindən asılıdır. Fenoksidradikalın stabilliyi isə öz növbəsində fenol molekulunda olan 2 və 6 vəziyyətlərindəki alkil radikalları ilə ekranlaşma dərəcəsindən asılıdır. Alkil qruplarının həcmi böyüdükcə ekranlaşma dərəcəsi də artır (metildən üçlü butil qrupu istiqamətində). Alkilfenollarda hidrosil qrupunun polyarlığı para- vəziyyətdə olan əvəzedicinin təbiətindən asılıdır. Belə ki, elektrodonor əvəzedici polyarlığı azaldır, elektroakseptor əvəzedici isə, əksinə, artırır. Müəyyən edilmişdir ki, alkilfenollarda hidrosil qrupuna nəzərən para- vəziyyətdə metil qrupu olduqda, alkil fenollar daha çox stabilləşdirici aktivliyə malik olurlar. Yuxarıda göstərilənlərdən aydın olur ki, üçəvəzli fenollardan 4 vəziyyətində metil qrupu, 2 və 6 vəziyyətlərdə isə üçlübutil radikalları saxlayan alkilfenol (ionol) ən yaxşı antioksidləşdirici xassəyə malik olmalıdır:



4-metil-2,6-ditret.butilfenol
(ionol)

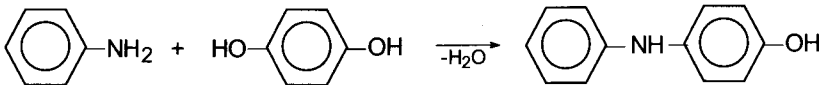
İonol sənaye miqyasında geniş tətbiq olunur. Antioksidləşdirici kimi Etil-702 adı ilə tanınan 4,4-metilenbis (2,6-ditertbutilfenol) praktiki əhəmiyyət kəsb edir:



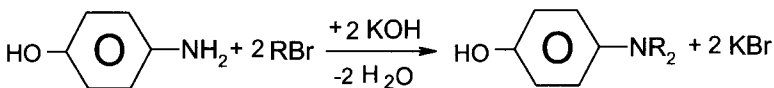
Çoxlu sayda bu tip fenol sırası birləşmələri sintez edilərək antioksidləşdirici kimi yoxlanılmışdır.

Antioksidləşdirici kimi azot saxlayan birləşmələr də böyük əhəmiyyət kəsb edir. Onlardan alifatik, aromatik və heterot-siklik aminlər və onların törəmələrindən daha geniş istifadə olunur.

Azot və fenol hidroksidi saxlayan üzvi birləşmələrdən, sürtgü yağlarına antioksidləşdirici aşqar kimi geniş istifadə olunur: məsələn, p-hidroksidifenilamin. Bu birləşmə anilin və hidroxinonun qarşılıqlı təsirindən asanlıqla alınır:



Antioksidləşdirici xassəsinə görə N-alkiləvəzli p-aminofenollar da xüsusi əhəmiyyət kəsb edir:



N-dialkil-p-aminofenollar
R-alkil C₄ - C₈

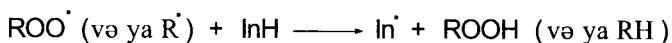
Yağın istismar xassəsinə yaxşılaşdırıcı kükürd saxlayan üzvi birləşmələr aşqar kimi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Belə birləşmələrin antioksidləşdirici kimi effekti, onların karbohid-

rogen hidropereksoidləri ilə reaksiyaya girmə qabiliyyətindən və sulfoksidlər əmələ gətirməsindən asılıdır. Bunun nəticəsində zəncirin qırılması baş verir və avtooksidləşmə reaksiyası dayanır. Korroziyanın qarşısını almaq üçün işlədilən kükürlü birləşmələr praktiki olaraq antioksidləşdirici xassəyə malik olurlar. Onların təsiri oksidləşmə nəticəsində alınan turşu xarakterli məhsulların metallarla qarşılıqlı təsirinin qarşısını alan metalüstü müdafiə pərdəsi əmələ gətirməsinə əsaslanır.

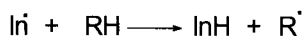
Alkilfenolların mono- və disulfidləri oksidləşmə və korroziyaya qarşı faydalı xassələrə malikdir.

Aşqarın antioksidləşdirici təsirini izah etmək üçün yağın tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin oksidləşmə mexanizmini yada salmaq lazımdır. Karbohidrogenlərin oksidləşmə mexanizmi əvvəldə ətraflı verilmişdir. Ona görə də burada yalnız antioksidləşdirici və korroziyanın qarşısını alan aşqarların yağın tərkibində olan karbohidrogenlərin oksidləşmə prosesinə təsir mexanizmi araşdırılır.

Yağa əlavə edilmiş antioksidləşdirici (inhibitor) əmələ gələn R^\bullet və ya ROO^\bullet radikalı və ya hidropereksoidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, oksidləşmə zəncirini qırmaqla karbohidrogenlərin oksidləşməsini zəiflədə və dayandıra bilər. İnhibitor R^\bullet və ROO^\bullet ilə qarşılıqlı təsirdə olur, bunun nəticəsində həmin radikalın qatılığı azalır:



İnhibitorun tormozlaşdırıcı təsiri In^\bullet radikalının aktivliyi və karbohidrogenlərin inhibitorla qarşılıqlı təsir sürəti ilə müəyyən olunur: In^\bullet radikalı nə qədər az aktiv olarsa, tormozlaşdırıcı effekt o qədər güclü olur; əgər zəncirvarı reaksiyanın aşağıdakı reaksiya üzrə davam etməsində In^\bullet radikalı lazımi qədər aktiv olarsa, onda oksidləşmə prosesi inhibitorun iştirakı ilə davam edəcək:

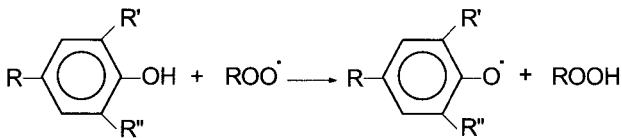


Karbohidrogen radikalı ilə inhibitor molekulu arasında qarşılıqlı təsir reaksiyasının sürətinin yüksək olması inhibitorun effektivliyinin yüksək olması deməkdir.

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

Birinci qrup antioksidləşdiricilərin (inhibitorların) aşqar kimi effektivliyi daha yüksəkdir və bunlardan geniş istifadə olunur. Ona görə də bu qrup antioksidləşdiricilərin nümayəndələrinin hər birinin ayrılıqda təsir mexanizminə baxılır. Yağların oksidləşməsinə qarşı antioksidləşdirici kimi alkilfenollar, aminlər, fosfor, kükürd və s. saxlayan birləşmələrdən istifadə olunur; bu birləşmələr təsir mexanizmlərinə görə bir-birindən fərqlənirlər.

Alkilfenollar peroksid radikalları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq oksidləşmə zəncirinin qırılmasına səbəb olur. Prosesdə əvvəlcə O-H əlaqəsinin homolitik qırılması ilə fenoksiradikal alınır:



Fenoksiradikalın stabilliyi və az aktivliyi artıq məlumdur. Bu radikal göstərilən səbəblərdən oksidləşmə zəncirinin davam etməsində iştirak etmir.

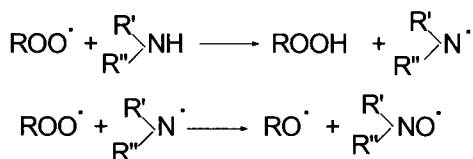
Alkilfenol inhibitorunun oksidləşməyə qarşı təsirinə molekulda olan R, R', R'' əvəzedicilərinin vəziyyətinin və quruluşunun təsiri yuxarıda verilmişdir. Antioksidləşdiricinin effektivliyi, hidrosil qrupundakı oksigenin elektron sıxlığından da asılıdır: elektron sıxlığı artdıqca O-H əlaqəsinin homolitik qırılması asanlaşır, bu isə alkilfenolun antioksidləşdirici qabiliyyətinin yüksək olmasını göstərir.

Son vaxtlar ROO[•] radikalının inhibitor molekulu ilə qarşı-

lıqlı təsirinə başqa mexanizmi verilmişdir. Bu, «yapışma» mexanizmi adlanır. Bu mexanizmə görə peroksid radikalı əvvəlcə inhibitor molekuluna «yapışır», sonra isə əmələ gələn radikal kompleksi sonrakı hidroperoksid radikalı ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

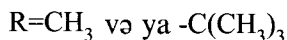
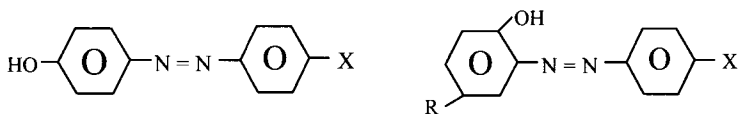


Mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan birli və ikili aminlərin inhibitor kimi təsir mexanizmi zəncirin xətti qırılması və nəticədə imin radikalının alınması ilə izah edilir. İmin radikalı da öz növbəsində hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsirdə olur və bunun nəticəsində alkoksil və azot-oksit radikalı əmələ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



Antioksidləşdirici xassəyə malik olan üçlü aminlərin təsiri də radikal kompleksinin aralıq birləşmə şəklində əmələ gələn «yapışma» mexanizmi ilə izah olunur. Çox ehtimal ki, mütəhərrik hidrogen atomu saxlamayan aromatik hidrozinlərin təsiri də eyni qayda ilə olacaq.

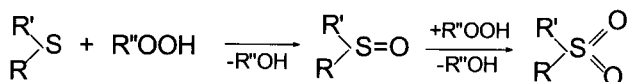
Azobirləşmələrin inhibitor təsirinə tədqiqindən daha maraqlı nəticələr əldə edilmişdir:



Bu növ birləşmələr, karbohidrogenlərin oksidləşmə prosesində uzun müddət istifadə olunmadan antioksidləşdirici kimi qalma əlamətlərinə görə fərqlənirlər.

Müəyyən olunmuşdur ki, azobirləşmələr oksidləşmənin ilk mərhələlərində (fəallaşma və zəncirin davamı) iştirak etmədən, aktiv hidroperoxid radikallarının rekombinasiyası (zəncirin qırılması) üçün katalizator rolunu oynayır.

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

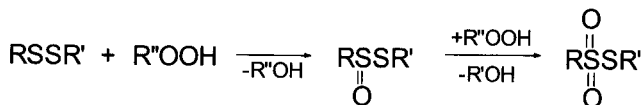


Proses zamanı sulfidlər zənciri qırmadan qismən peroksid radikalları ilə də oksidləşirlər:



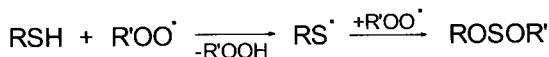
Sulfidlərin bu əlavə reaksiyaya sərf olunması, onun inhibitor kimi effektini azaldır.

Disulfidlər də hidroperoxidləri parçalayır, bu zaman əvvəl aralıq tiosulfoksid alınır, sonuncu isə sonra tiosulfona oksidləşir:

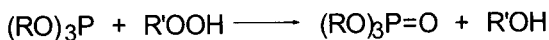


Bir qayda olaraq, aromatik disulfidlər aromatik sulfidlərdən daha effektiv olur.

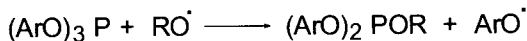
Sulfid və disulfidlərdən fərqli olaraq merkaptanlar peroksid radikalları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq etil radikalına çevrilməklə oksidləşmə prosesini tormozlaşdırır.



Sulfidlər antioksidləşdirici təsir etdikləri kimi, alkilfosfitlər də praktiki olaraq sərbəst radikallar əmələ gətirmədən peroksidləri parçalayır:



Ancaq aromatik fosfitlər ola bilsin ki, alkoksiradikallarla əvəzolma reaksiyasına da daxil olsun və nəticədə daha stabil fenoksi radikal əmələ gəlsin:



Yuxarıda göstəriləndiyi kimi, başqa antioksidləşdirici aşqarlar qrupuna daxil olan dezaktivatorlar və passivatorların təsir mexanizmi, oksidləşməyə qarşı inhibitorların təsir mexanizmindən fərqlənir. Dezaktivatorlar, metalların yağda həll olan birləşmələrinin katalitik təsirini sıxacşəkili kompleks əmələ gətirmə hesabına azaldır (metal atomunu güclü ekranlaşdırması) və ya dayandırır. Passivatorun təsir mexanizmi yağda metalın katalitik təsirini qoruyan metal səthi üzərində xemosorbsiya olunmuş örtük əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır.

Korroziyaya qarşı aşqarlara gəlincə, belə hesab etmək olar ki, onların təsiri korroziya törədici aktiv maddələrin bilavasitə metal səthinə təsirinin qarşısını alan, metalüstü müdafiə pərdəsi yaratması ilə əlaqədardır. Bu örtük metalı oksidləşmə katalizatoru kimi də dezaktivləşdirir. Örtüyün əmələ gəlməsi mürəkkəb və uzun müddətli bir prosesdir; bu prosesin xarakteri, sürəti və dərinliyi aşqarın kimyəvi tərkibindən, metaldan və onların qarşılıqlı təsir şəraitindən asılıdır.

Yağ mühərrikdə uzun müddət işlədikdə, onun tərkibindəki antioksidləşdirici aşqar qurtarır və buna görə də oksidləşmə hesabına yağın özlülüyü artır. Motor yağlarının oksidləşməyə qarşı davamlılığı induksiya dövrü (çöküntü əmələgəlmə) ilə xarakterizə olunur.

6.7. Sürtgü yağlarının yağlama xassələri və onların yaxşılaşdırılması

Sürtgü yağlarını xarakterizə edən əsas istismar xassələrindən biri də onların yağlama qabiliyyətidir. Yağlama qabiliyyəti – sürtgü yağlarının sürtünən səthlər üzərində davamlı yağ pərdəsi əmələ gətirməklə quru sürtünməni aradan qaldırma xassəsidir.

Yağların yağlama qabiliyyəti onların səthi aktivliyindən, özlülüyündən, mühərrikin iş rejimindən və s. asılıdır. Əgər maye yağlamada yağın yağlama qabiliyyəti özlülüklə müəyyən olunursa, sərhəd yağlamada isə özlülük həll edici rol oynamır, yağlama qabiliyyəti əsas yağın səthi-aktivlik xassəsi ilə müəyyən olunur. Sərhəd örtüyünün yağlama qabiliyyəti yağlıqla xarakterizə olunur (yəni sürtünmə əmsalının azalmasını təmin edən yağlama).

Yağın səthi-aktiv maddələrinin bərk səthin aktiv mərkəzlərində adsorbsiya olunması nəticəsində metalın səthində sərhəd pərdəsi yaranır. Yaranmış pərdə, sərhəd sürtünməsi zamanı sürtünən səthlərin bilavasitə təmasda olmasına imkan vermir. Belə adsorbsiya pərdəsi metal səthini yeyilmə və sürtünmədən yalnız çox da yüksək olmayan temperaturda və yükdə müdafiə edə bilər; temperatur və yükün artması ilə pərdə desorbsiyaya məruz qala bilər, beləliklə də yağ yağlama qabiliyyətini itirmiş olur.

Ümumiyyətlə yağların təmizlənməsi prosesində səthi-aktiv polyar maddələrin onun tərkibindən çıxarılması yağlama qabiliyyətinin xeyli azalmasına səbəb olur. Qalıq yağlarında isə polyar fəal maddələrin miqdarının çox olması ilə əlaqədar onların yağlama qabiliyyəti distillat yağlarından yüksək olur.

Yuxarıda göstərilən şəraitdə qalıq yağları da öz yağlama qabiliyyətini itirir. Ona görə də, sürtünən səthlərdə, yüksək xüsusi yükdə və yerlərdə (yüksək temperaturlu) sürtünməni azaltmaq və səthin yeyilmədən qorunması üçün kimyəvi aktiv maddələrdən – aşqarlardan istifadə etməklə, davamlı sərhəd pərdəsi yaratmaq tələb olunur.

Əgər mineral yağın tərkibində olan polyar aktiv maddələr metal səthində sadəcə olaraq adsorbsiya olunursa, yağa əlavə olunan aşqar, əsasən sürtünən səthlərlə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olaraq, daha davamlı sərhəd pərdəsi əmələ gətirir.

Yağların yağlama xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün istifadə olunan aşqarlar təsir xüsusiyyətlərinə görə üç yerə bölünür: antifriksion, yeyilməyə və siyirməyə qarşı.

Antifriksion aşqarlar sürtünmə əmsalını azaldır və ya stabiləşdirir, yəni yağlılığı artırır. Antifriksion aşqar kimi, səthi-aktivliyə malik olan maddələrdən istifadə olunur. Məsələn, təbii piylər, yağ turşuları, onların efirləri, duzları və s. Bu birləşmələr metalın səthində adsorbsiya olunaraq sürtünən səthlərin bilavasitə təmasda olmasını çətinləşdirir.

Yeyilməyə qarşı aşqar, sürtünən səthlərin normal sürtünmə şəraitində intensiv yeyilməsinin qarşısını alır. Orta yük və temperaturlarda əksər səthi-aktiv maddələr yeyilmənin qarşısını alan aşqar kimi yararlı ola bilər. Lakin daha sərt şəraitlərdə bir çox səthi-aktiv maddələr adsorbsiya qabiliyyətini itirir. Ona görə də bu məqsəd üçün yalnız yüksək temperaturlarda metal səthi ilə qarşılıqlı təsirdə olma qabiliyyətinə malik olan səthi-aktiv maddələrdən istifadə olunur. Qeyri-aktiv kükürd saxlayan birləşmələr, fosfor turşusunun efirləri belə birləşmələrdəndir.

Yeyilməyə qarşı aşqarlar metal səthi ilə kimyəvi reaksiya nəticəsində sürtünən səthlərdə səmərəli və davamlı sərhəd pərdəsi yaradır ki, bu da ağır iş şəraitində yeyilmənin qarşısını alır. Müasir təsəvvürlərə görə ağır rejimdə sərhəd sürtünməsi zamanı dəmirin kristal qəfəsində atomların çılpaqlaşması baş verir, yəni əlavə enerjiyə malik olurlar. Dəmirin səthinin yüksək adsorbsiya etmə qabiliyyətinə malik olması da səthdə

yerləşən atomların xeyli potensial enerjiyə malik olmaları ilə əlaqədardır.

Xemosorbsiyadan fərqli olaraq, kimyəvi reaksiya zamanı yeni quruluş yaranır. Yeni quruluşun əmələ gəlməsi üçün metal atomları öz kristal qəfəsini tərk edir. Xemosorbsiya ilə kimyəvi reaksiya arasındakı fərqi belə izah etmək olar: xemosorbsiya nəticəsində əmələ gələn təbəqə biratomlu və ya monomolekulyar olur, kimyəvi reaksiya nəticəsində əmələ gələn stexiometrik tərkibli təbəqə isə qeyri-məhdud qalınlıqda ola bilər. Səthdə yaranan təbəqənin (örtük) stabilliyinə və uzun ömürlülyünə görə onları aşağıdakı sıra üzrə düzmək olar: kimyəvi reaksiya nəticəsində əmələ gələn təbəqə > xemosorbsiyadan yaranan təbəqə > fiziki adsorbsiya zamanı yaranan təbəqə.

Yeyilməyə qarşı aşqarların təsir mexanizmi üç mərhələdə gedən prosesin nəticəsi kimi qəbul olunur: yeyilməyə qarşı aşqarın metal səthlərində sərhəd təbəqə əmələ gətirməsi; otaq temperaturunda və ya nisbətən aşağı temperaturlarda aşqar molekullarının sürtünən səthlərdə xemosorbsiyası; daha yüksək temperaturda aşqarın aktiv elementlərinin metal səthi ilə kimyəvi qarşılıqlı təsiri. Sürtünmə zamanı metalların bilavasitə görüşdüyü yerlərdə ayrılan istiliyin təsiri ilə aşqar molekulları parçalanır, parçalanma məhsulları sürtünən səthlə qarşılıqlı təsirdə olur və onun üzərində yeni maddələrin örtüyü yaranır (yəni xemosorbsiya baş verir), sonra isə lazımi qədər yüksək temperatur yarandıqda xemosorbsiya olunmuş molekullar metalla reaksiyaya daxil olur. Beləliklə həmin yerlərdə yeyilmənin qarşısı alınmış olur.

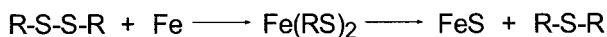
Bu sahədə çox geniş tədqiqat işləri aparılmasına baxmayaraq, hələ də yeyilməyə qarşı aşqarların təsir mexanizminə aid vahid bir fikrə gəlinməmişdir. Bununla belə, müəyyən edilmişdir ki, yeyilməyə qarşı aşqarın aktivliyi onun quruluşundan, ən başlıcası isə onun tərkibinə daxil olan «aktiv» elementlərdən (kükürd, fosfor, xlor) asılıdır.

Kükürd saxlayan aşqarların yeyilməyə qarşı təsiri sərhəd sürtünməsi sahələrində, temperatur yüksələn müəyyən yerlərdə

(lokal) aşqar molekullarından sərbəst şəkildə ayrılan kükürdün metalın sürtünən səthi ilə reaksiyaya daxil olması ilə izah olunur. Disulfidlərdə sərbəst kükürdün ayrılması mümkün deyil, çünki molekulda kükürd-radikal (S-R) arasındakı əlaqə davamlıdır.

Disulfid aşqarlarının iki mümkün təsir mexanizmi təsvir olunur: a) sınaq şəraitində disulfidlər asanlıqla S-S əlaqəsi üzrə sərbəst R-S[•] radikallarına parçalanır. Sonuncu isə metalın səthində olan aktiv hissələrlə qarşılıqlı təsirdə olur; b) kükürd atomunda bölünməmiş 3SP² - cüt elektronun və metal atomunda sərbəst metal orbitalının olması metal və aşqar arasında donor-akseptor növlü kompleksin əmələ gəlməsinə kömək edir.

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



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



Kükürd saxlayan oksigenli birləşmələrin yeyilməyə qarşı xassələri, onun oxşar oksigen saxlamayan birləşmələrindən yüksək olur. Sulfon və ya sulfoksid növ birləşmələrin metal səthi ilə əmələ gətirdiyi müdafiə pərdəsi daha davamlı olur. Belə birləşmələrin dipol momentləri uyğun sulfidlərdən daha yüksəkdir.

Kükürd saxlayan aşqarların yeyilməyə qarşı təsir mexanizmi ilə əlaqədar başqa fikirlər də mövcuddur.

Fosfor saxlayan üzvi maddələr orta sürtünmə rejimində və o qədər də yüksək olmayan temperaturda səthdə gedən yeyil-

məni azaltma qabiliyyətinə malikdir.

Fosfor saxlayan aşqarların yeyilməyə qarşı təsir mexanizmi ilə əlaqədar da müxtəlif fikirlər söylənmişdir.

Bununla bağlı fosfid nəzəriyyəsi adlandırılmış nəzəriyyə daha geniş yayılmışdır. Bik tritolilfosfitin sərhəd sürtünməsinə təsirini öyrənərək, belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, sürtünmədə yüksək kontakt temperaturunun təsiri ilə səthin «kimyəvi cillanma»sına imkan verən, metal səthində asan əriyən metalsulfidlərin effektiv qarışığı əmələ gəlir. Bu nəticə, trialkilfosfitlərin 250-260°C temperaturda termiki parçalanmasını öyrənməklə təsdiq edilmişdir. Əvvəlcə sürtünən səthdə adsorbsiya olunmuş trialkilfosfitlər böyük yük və yüksək kontakt temperaturunun təsiri ilə daha sadə birləşmələrə – fosfat turşusu, fosfin və doymamış karbohidrogenlərə parçalanır. Əmələ gələn fosfin, metallik səthlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, onunla metal fosfidlər təbəqəsi əmələ gətirir.

Son zamanlar, sürtünən səthdə aşqarın əmələ gətirdiyi pərdənin tərkibi, təbiəti və xassələrini öyrənmək üçün çox geniş axtarış işləri aparılır. Yeyilmə məhsullarının kimyəvi tərkibinin öyrənilməsi həmin pərdənin təbiəti haqqında fikir söyləməyə imkan vermişdir. Əvvəla, yeyilmə məhsulunun tərkibi yeyilmənin intensivliyindən asılıdır. Çox yeyilmə zamanı qeyri-üzvi maddələr, o cümlədən dəmir-karbid, oksidlər və sürtünmə polimerləri (dəmir kompleksləri saxlayan), az yeyilmə zamanı isə polimer təbiətli üzvi məhsullar, karbon turşuları, efirlər əmələ gəlir.

Siyrilməyə qarşı işlədilən aşqarlar daha sərt şəraitdə (daha çox yükdə) yeyilmə intensivliyini azaldan pərdənin alınmasına kömək edir. Siyirilməyə qarşı aşqarların təsiri, yüksək temperaturlarda onların parçalanma məhsullarının metal səthi ilə kimyəvi reaksiyaya daxil olmasına əsaslanır. Siyirilməyə qarşı aşqar kimi, fosfor və halogen, kükürd və fosfor, xlor və fosfor, xlor, fosfor və ya üç element saxlayan birləşmələrdən istifadə olunur.

Siyirilməyə qarşı aşqarların səmərəli təsiri daha çox metal sulfidlərin və xloridlərin və həmçinin fosforun metallarla

müxtəlif birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə təmin olunur.

Kükürd saxlayan aşqarların siyirməyə qarşı səmərəli təsiri yalnız yüksək temperaturalarda baş verir. Kükürd qara metallara nəzərə çarpacaq qədər təsir etmir, lakin əlvan metallara, xüsusilə mis və onun ərintilərinə qarşı çox aktivdir. Ona görə də zəif əlaqəli kükürd saxlayan aşqarlar ola bilsin ki, mis və onun ərintilərini korroziyaya uğratsın və metal səthində qara təbəqə əmələ gətirsin. Kükürd saxlayan aşqarlar siyirməyə qarşı yüksək təsirə malikdir; sürtünən səthdə yüksək davamlılığı və möhkəmliyi ilə fərqlənən sulfid təbəqəsi əmələ gətirir.

Kükürd saxlayan aşqarların müasir fiziki analiz üsulları ilə tədqiqi aşqarların təsir mexanizmi haqqında aşağıdakı mühüm nəticələrə gəlməyə imkan verir:

a) siyirməyə qarşı qüvvətli aşqarlar (dibenzil- və ditretbutildisulfid) yumşaq təbəqə şəklində qalın dəmir-sulfid pərdəsi əmələ gətirir. Bu isə nəinki siyirməyə qarşı faydalıdır, həm də metalın geniş intervalda dəyişməsinin qarşısını da alır; zəif aşqarlar (məsələn difenildisulfid) isə reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin aşağı olmasından dəmir-sulfid pərdəsi əmələ gətirmir;

b) aşqarın yeyilmə və siyirməyə qarşı təsirində müxtəliflik müşahidə olunmuşdur: yeyilməyə qarşı təsir sahəsində disulfidlər nazik bütöv pərdə ilə örtülmüş hamar sahələr, lakin siyirməyə qarşı təsir sahəsində isə qalın dəmir (II) sulfid və az miqdarda Fe_2O_3 və Fe_3O_4 oksid təbəqələri əmələ gətirir;

c) aşqarın siyirməyə qarşı təsiri onun termiki stabilliyi ilə əlaqədardır: aşqarın termiki stabilliyi nə qədər aşağı olarsa, onun siyirməyə qarşı xassələri bir o qədər yüksək olar.

Xlor saxlayan aşqarlardan sürtünmə zamanı və ya onların parçalanmasından ayrılan hidrogen-xloridin metalla qarşılıqlı təsirindən sürtünmə sahəsində dəmir-xlorid pərdəsi əmələ gəlir. Əmələ gələn dəmir-xlorid ($FeCl_2$) pərdəsi plastik quruluşa malik olub, 670-690°C-də əriyir. Xlorid pərdəsinin ərimə temperaturunun çox da yüksək olmaması sürtünmə əmsalının aşağı olmasını təmin edir. Bu örtük 300°C temperaturadək qalır, ona görə də davamlılığı 200°C temperaturadək olan sulfid pərdəsindən fərqli olaraq, sürtünməni yüksək dərəcədə azaldır.

Lakin dəmir-xlorid pərdəsi mühitdə nəm olmadığı halda səmərəlidir. Nəm iştirak etdikdə dəmir-xlorid hidroliz edir və nəticədə ayrılan hidrogen-xlorid korroziyanı artırır və yağlama qabiliyyəti aşağı düşür.

Kükürd və xlor saxlayan üzvi maddələrin siyirməyə qarşı aşqar kimi, tədqiqindən müəyyən olunmuşdur ki, az miqdar kükürd saxlayan aşqarın xlor saxlayan aşqara əlavə edilməsi sonuncuya katalitik təsir göstərir, yəni xlor saxlayan komponentin siyirməyə qarşı təsirini yüksəldir. Beləliklə, 70% xlor və 30% kükürd saxlayan maddələrdən hazırlanmış kompozisiya yüksək təsir effektivə malik olur.

Son illər kükürd, fosfor və xlor saxlayan aşqarlardan daha çox istifadə olunur.

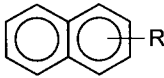
Yuxarıda aparılan bölgü tamamilə şərtidir, bu aşqarlar arasında ciddi sərhəd qoymaq çox çətindir. Yeyilməyə və siyirməyə qarşı aşqarlar bir çox hallarda antifriksion xassəyə də malik olurlar.

6.8. Motor yağlarının aşağı temperatur xassələri və onların yaxşılaşdırılması

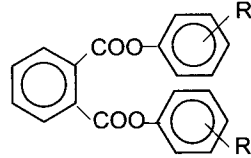
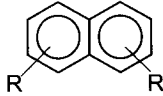
Sürtgü yağları üçün ən vacib problemlərdən biri də onun aşağı temperatur göstəricisidir. Aşağı temperatur göstəricisinə yağın donma temperaturu (dartılma qüvvəsi altında yağın axmaması, yəni axıcılığını itirməsi) aiddir. Donma temperaturu yağın çalxalanması təmin olunan temperaturdan 5-7°C aşağı olmalıdır. Belə yağların istehsalı üçün ən yaxşı ilkin xammal yağ fraksiyalarında bərk karbohidrogenlər saxlayan parafin əsaslı neftlər hesab olunur. Lakin dərin deparafinləmə zamanı bu karbohidrogenlərin çox hissəsi itirilir, bu da yağın istismar xassəsinin pisləşməsinə səbəb olur. Ona görə də yağın donma temperaturunu aşağı salan depressor-aşqarlardan istifadə olunması məqsədəuyğun hesab olunur. Belə aşqarlar, yağ istehsalında müxtəlif mənşəli məhsullardan istifadə etməyə imkan verir. Bundan başqa deparafinləmə prosesi depressor aşqarı iştirakı ilə aparıldıqda, süzülmə sürə-

tinin artması hesabına əmtəə yağının çıxımı da artır.

Donma temperaturunu aşağı salan aşqarların alınması sahəsində tədqiqatlara hələ XIX əsrin birinci yarısından başlanılmışdır. O vaxtdan bu günədək çoxlu sayda depressor aşqarlar sintez olunmuşdur. Bunların bəzi nümayəndələri aşağıda verilir:

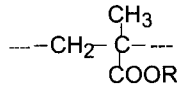


alkilnaftalinlər (parafrou)



ftal turşusunun efirləri
(santapur)

R= alkil C₂₄ - C₃₀



polialkilmetakrilatlar
R= alkil C₁₂-C₁₆

Bu birləşmələr nə qədər müxtəlif olsa da, bəzi əlamətlərinə görə bir-birinə oxşardır: polyar qruplar və ya aromatik həlqə və uzun parafin zənciri saxlamaları, molekul kütlələrinin yüksək (800–1000) olması və mineral yağlarda yaxşı həll olmaları.

AzNİİ aşqarı 1947-ci ildən sənayedə istehsal olunur. Bu aşqar əsas üç mərhələdə sintez edilir: parafinin xlorlaşması, alüminium-xlorid iştirakı ilə naftalinin xlorlanmış parafinlə alkilləşməsi və reaksiya məhsulunun distilləsi. AzNİİ aşqarından yağa 1% əlavə etməklə, onun donma temperaturunu ~50-55°C aşağı salmaq olur (korroziyaya və termooksidləşməyə qarşı xassələri pisləşdirmədən).

ABŞ-da sənaye miqyasında etilenin vinilasetatla sopolimeri (molekul kütləsi 23000-27000) Evaks markası ilə istehsal edilir. Parafinli neftlərdən alınan yağa bu sopolimerdən 0,15%

əlavə etdikdə onun donma temperaturu 30°C aşağı düşür.

Ədəbiyyat məlumatlarından belə məlum olur ki, donma temperaturunu aşağı salan polifunksional aşqarların da sintezinə meyl xeyli artmışdır. Belə aşqarlardan istifadə etdikdə, kompozisiyanın tərkibində aşqarın sayı azalır. Eyni zamanda, ayrıca aşqar növünün alınması üçün əlavə xərclər olmur.

Depressor aşqarlarından çoxdan istifadə olunmasına baxmayaraq, onların təsir mexanizmi hələ də lazımı qədər öyrənilməmişdir. Sintetik depressorlar mövcud olana qədər, uzun müddət neftin tərkibində olan bəzi təbii səthi-aktiv maddələrin (qatran növü) donma temperaturuna mane olması qeyd olunmuşdur. Müyyən edilmişdir ki, qatran-asfalt maddələr quruluşundan asılı olaraq, parafinlərin kristallaşma prosesinə iqiqat təsir edir: fenollarda həll olmayan, molekulunda uzun yan zəncir saxlayan qatranlar həcmi təsir göstərir; fenolda həll olan qatranlar isə səthi təsir göstərir – onlar ayrılan kristalların üzərində adsorbsiya olunaraq, onların stabil qalmasına kömək edir.

Sintetik depressorların təsir mexanizmi bu günə qədər də tədqiq və müzakirə olunur. Xeyli əvvəl söylənmiş təsəvvürlərə görə parafin aşqarı parafin kristalları üzərində adsorbsiya olunaraq onun böyüməsinə mane olur. Sonralar söylənmiş təsəvvürlərə görə böyük həcmi və şaxəli quruluşa malik olan aşqarın səthi-aktiv molekulları bu kristalların əmələ gəlməsi və böyüməsi prosesində iştirak edərək kristalların üzərində adsorbsiya olunur və kaoqulyasiya olunmuş quruluşun yaranması üçün vacib olan kristalların yaxınlaşmasına fəza çətinliyi törədir.

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

Polialkilmetakrilat D-nin depressor kimi təsir mexanizmi

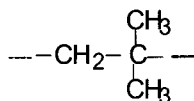
az öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polyar qrup saxlayan makromolekul parafin kristalları üzərində adsorbsiya olunaraq, bütöv kristal qəfəsinin yaranmasına mane olan çox yağcam konformasiya əmələ gətirir.

6.9. Yağların özlülük xassələri və onların yaxşılaşdırılması

Motor yağlarının ən vacib göstəricilərindən biri də onların özlülük-temperatur xassəsidir. Ətraf mühitdəki temperatur dairəsində götürülmüş yağı qızdırmadan mühərrikin işə düşməsinin təmin olunması, nasos vasitəsilə yağın maneəsiz bütün yağlama sisteminə verilməsi, icazə verilmiş ən böyük yükdə mühərrikin istismarı yağın bu xassəsindən asılıdır. Hətta mülayim iqlim şəraitində dirsəkli valın diyircəkli yastıqlarında və ya porşen-həlqə sistemində yağın temperaturu qışda soyuq işə salmadan 180-190°C-ə qədər arta bilər. Mineral yağların özlülüyü mənfi 30°C-dən müsbət 150°C-ə qədər temperatur intervalında min dəfə dəyişir. Yüksək temperaturda lazımı qədər özlülüyə malik yay yağları, ətraf mühitin temperaturu 0°C olan şəraitdə mühərrikin işə düşməsinə təmin edir. Mənfi temperaturlarda mühərrikin işə düşməsi zamanı qış yağlarının yüksək temperaturda özlülüyü lazımı qədər olmur. Beləliklə, bir fəsil üçün yağlar işlədilmə müddətindən (avtomobilin sürülmə müddəti) asılı olmayaraq ildə iki dəfə dəyişdirilməlidir. Bu işə iqtisadi cəhətdən əlverişli hesab olunur. Belə bir vacib problem, yəni bütün fəsillərdə işlədilə bilən qatılaştırılmış yağların alınması, polimer aşqarların baza yağlarına əlavə edilməsi ilə həll edildi. Yüksək molekullu birləşmələrin distillat yağlarında məhlulu qatılaştırılmış yağlar hesab olunur. Polimerin molekul ölçüsü yağın molekul ölçüsündən yüz dəfə yüksəkdir. Ona görə də onun yağda həll edilməsi özlülüynün artmasına səbəb olur. Qatılaştırıcı polimer aşqarları kimi, polimetakrilatlar, olefinlərin sopolimerləri, polizobutilenlər, hidrogenləşdirilmiş divinil-stirol sopolimeri və s. işlədilir.

Özlülüyü artıran aşqarlarla əlaqədar daha geniş məlumat Ə.İ.Əhmədov, V.M.Fərzəliyev, R.M.Əliquliyevin «*Полимерные присадки и масла*» (B., 2002) monoqrafiyasında verilmişdir. Bu dərslikdə isə bunların bəzi nümayəndələri haqqında qısa məlumat verilir.

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

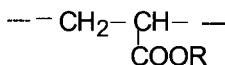


Sənaye miqyasında poliizobutilen aşağı temperaturda BF_3 və ya AlCl_3 katalizatoru iştirakı ilə izobutilenin polimerləşməsindən alınır.

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

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

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

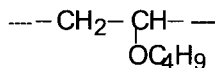


polialkilakrilatlar

$\text{R}=\text{C}_6\text{---C}_{16}$

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

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



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

Butenlərin polimerlərindən və stirolun a-olefinlərlə (C₈-C₁₂) sopolimerlərindən də aşqar kimi geniş istifadə olunur. Polimer aşqarların termiki və mexaniki destruksiyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün onların stirol və onun alkil-, xlorötörəmələri, a-metilstirolla modifikasiyasından istifadə edilir.

Beləliklə, ədəbiyyat məlumatlarından aydın olur ki, özlülüyü artıran aşqarlar içərisində poliizobutilendən və xüsusilə polialkilmetakrilatlardan daha geniş istifadə olunur.

Polimer aşqarların yağlara əlavə edilməsi ilə onların müxtəlif temperaturlarda özlülüyünün dəyişməsi və özlülük indeksinin artması belə izah olunur: polimer aşqar əlavə edilmiş yağ adi yağla (aşqarsız) müqayisədə yüksək temperaturda daha yüksək, mənfi temperaturlarda isə daha aşağı özlülüyə malik olur, yəni yay və qış yağlarının xassələrini özündə cəmləşdirir. Bu, onunla izah olunur ki, makrozəncirlər aşağı temperaturda «yumaq» şəklində olduğundan onun özlülüyü dəyişmir, lakin yüksək temperaturlarda isə makrozəncirlərin həcmnin böyüməsi və ya açılmış xətti formalara keçməsi nəticəsində məhlulun (yağın) qatılığı artır; müxtəlif təsirlərdən (zəncirin rəqsi-fırlanma) polimer makrozəncirləri məhlulda müxtəlif formalarda yerləşə bilər. Durulaşdırılmış məhlullarda makromolekullar istilik hərəkətləri ilə bir-birindən az fərqlənir, ona görə də onların konformasiya yığınları tamamilə müxtəlif formalarda olur. Bu zaman özlülüyü artıran aşqarın durulaşmış məhlulun özlülüyü temperaturdan az asılı olur və qatılaşdırılmış yağın özlülük indeksi də yüksək qiymət alır. Yağda aşqarın qatılığı artdıqda makromolekullar arasında məsafə kəskin azalır, molekullararası təsir yaranır və makromolekullar iştirak edən konformasiya yığınları birləşir. Ona

görə də özlülük indeksinin maksimum qiyməti polimer aşqarının müəyyən qatılığına uyğun gəlir. Özlülüüyü artıran aşqarın qatılığının sonrakı artımı qatılaşıdırılmış yağın özlülük indeksinin azalmasına səbəb olur.

Polimer aşqarın qatılaşıdırma qabiliyyəti onun molekul kütləsindən və həmçinin də yağın təbiətindən asılıdır.

6.10. Sintetik yağlar

Müasir mühərriklərin yaradılması ilə əlaqədar daha sərt şəraitdə uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malik keyfiyyəti yaxşılaşdırılmış ənənəvi neft yağları ilə yanaşı yeni növ – sintetik və yarım sintetik yağların da istehsalı işlənib hazırlandı. Belə bir vacib məsələnin həllində yanacağa və yağlayıcı materiallara qənaət, ətraf mühitin qorunması və s. böyük əhəmiyyət kəsb edir. Sintetik əsaslı yağlar, mineral yağlarla müqayisədə bir çox üstünlüklərə malikdir: donma temperaturu aşağıdır, özlülük indeksi yüksəkdir, uçuculuğu aşağıdır, termooksidləşmə stabilliyi yüksəkdir və s. Sintetik əsaslı yağların bu xassələri onlardan müxtəlif növ müasir mühərriklərin istismarında geniş miqyasda istifadə etməyə imkan verir.

İkinci dünya müharibəsindən sonra reaktiv aviasiyanın sürətlə inkişafı sintetik – yeni növ sürtgü yağlarının yaradılmasına və istehsalına gətirib çıxartdı. 1950-ci ilin başlanğıcından onun istehsalı hər il ~ 8000 ton təşkil etmişdir. Bu dövrdə yaradılan sintetik yağlar xarici texniki ədəbiyyatda «birinci nəsil yağlar» adı almışdır.

Alifatik spirtlər və dikarbon turşuları əsasında alınan diefirlər birinci nəsil yağların əsasını təşkil edirdi. Əsas kimi dioktilsebosinat və 2-etilheksilsebasinatdan daha geniş istifadə olunurdu. İşlənib hazırlanmış bu növ yağlara antioksidləşdirici, yeyilmə və köpüklənməyə qarşı aşqarlar əlavə olunur. Bu yağlar 100°C-də nisbətən aşağı özlülüyə (3 mm²/s-yə yaxın) malik olur. ABŞ-ın МИЛ-L-7808G spesifikasiyasında yağın termooksidləşməyə qarşı yüksək stabilliyə malik və yüksək temperaturlarda çöküntü əmələgətirməyə az meyilli olmasına

xüsusi əhəmiyyət verilir. Bundan başqa yağın kipləşdirici kimi işlədilən materiallarla (rezin) uyğunlaşmasına və korroziya aqressivliyinə də xüsusi nəzarət edilir.

İngiltərədə reaktiv mühərrikləri (TRM və THM) üçün özlülüyü 100°C -də $7,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ olan universal yağlarda işlənilib hazırlanmışdır.

Belə yağlara qarşı qoyulan tələblər DERD. 2487 spesifikasiyasında verilmişdir. İkiəsaslı turşuların müxtəlif spirtlər qarışığı ilə və ya iki-, üç-, dörd- və ya dördatomlu spirtlərin müxtəlif turşuların qarışığı ilə eterifikasiyasından alınmış efirlər qarışığının dikarbon turşularının efirləri ilə qarışığından yağın özlülüyünün artırılmasına nail olunmuşdur.

Qabaqcıl xarici firmaların DERD. 2487 spesifikasiyası üzrə buraxdığı yağlar aşağı temperatur xassələrinə, termoksidləşməyə qarşı stabilliyə və əlvan metallara qarşı az korroziya aqressivliyinə malikdirlər.

Dikarbon turşularının efirləri əsasında alınan birinci nəsil yağlardan 175°C temperaturda, yəni sürəti səs sürətindən az (2M) olan aviasiya mühərriklərində istifadə oluna bilər. 200°C -də isə bu yağlar az müddətdə işləyir. Birinci nəsil yağlar hələ də hərbi və kommersiya aviasiyasında işlədilən bütün aviasiya sintetik yağlarının əsas hissəsini təşkil edir.

Reaktiv aviasiyada uçuş sürətinin artırılma fikirlərinin inkişafı ilə əlaqədar ABŞ-da ilk dəfə 1950-ci ilin axırlarında ikinci nəsil yağlar üzərində işlənilməyə başlandı. Bu zaman uçuşun uzunmüddətli və səs sürətindən yüksək sürətli olması nəzərdə tutulurdu. Belə şəraitdə diefir yağlarına yeni antioksidləşdirici aşqar əlavə edilməsinə baxmayaraq, sərt tələbləri ödəyə bilmirdi. İkinci nəsil yağların əsasını «neopentil» efirləri adlanan məhsullar təşkil edir. Bunlar pentaeritritol və dipentaeritritolun monokarbon yağ turşuları ($\text{C}_5\text{-C}_{12}$) ilə eterifikasiyasından alınır. Alınmış efirlər yüksək termiki davamlılığa malikdir və aşağı temperatur xassələrini tam ödəyir. Belə ki, özlülük 100°C -də $5\text{-}5,5 \text{ mm}^2/\text{s}$, -40°C -də isə çoxu $13000 \text{ mm}^2/\text{s}$ olur.

Hazırda praktiki olaraq bütün qabaqcıl firmalar ikinci nə-

sil yağları bir neçə dəfə yenidən baxılmış və əlavələr olmuş МИЛ-L-23699B spesifikasiyası üzrə buraxır. 1978-ci ildə bu spesifikasiya yenisi – МИЛ-L-23699C ilə əvəz olundu. Neopentil yağları МИЛ-L-23699B spesifikasiyası üzrə 200°C-də termooksidləşməyə qarşı yüksək stabilliyə, az buxarlanmaya və qurğuşuna qarşı zəif korroziya aqressivliyinə malikdir. Yüksək istismar xassələrinə malik olması onların sərt şəraitdə işləyən mühərriklərdə işlədilməsinə imkan verir.

Hazırda xaricdə 250-260°C-də işləmə qabiliyyətinə malik 3M və daha yüksək sürətlə uçan təyyarələrin mühərriklərinin təhlükəsiz işləməsinə təmin edən üçüncü nəsəl sintetik yağların yaradılması ilə əlaqədar intensiv işlər aparılır.

Belə yağlara qarşı qoyulan tələblər 1970-ci ildə qəbul olunan МИЛ-L-27502 spesifikasiyasında verilmişdir. Burada daha sərt tələblər qoyulur. Termooksidləşməyə qarşı stabillik və korroziya aqressivliyi daha yüksək temperaturlarda (220 və 240°C) qiymətləndirilir. Özlülüyə ilk dəfə 260°C-də, buxarlanmaya 20°C-də, xüsusi istilik tutumuna 60, 160 və 260°C-də nəzarət olunur.

МИЛ-L-27502 spesifikasiyası ilə üçüncü nəsəl yağlara qoyulan tələblər aşağıda verilmişdir.

Kinematik özlülük, mm ² /s	
100°C-də.....	5,24
-40°C-də.....	10300
Temperatur, °C	
açıq tigeldə alışıma.....	255
donma.....	-60
Turşuluq ədədi, mq KOH/q.....	0,31
Sıxlıq 20°C-də, kq/m ³	987
Külü,%.....	0,009
Termooksidləşməyə qarşı stabillik	
həcmdə 200°C, 10 saat	
oksidləşmədən sonra çöküntü, %.....	0,01
turşuluq ədədinin artması, mq KOH/q.....	0,47
həcmdə 225°C, 50 saat	
oksidləşmədən sonra çöküntü,%.....	0,02
turşuluq ədədinin artması, mq KOH/q.....	1,52

nazik təbəqədə 250°C-də, dəq	150-dən çox
Təmizlik dərəcəsi, çirkin kütləsi, mq/100 q	74
Yuma potensialı 210°C-də, %	80
Buxarlanma 175°C-də, 3 saat	0,6
Buxarlanmada itkilər, %	0,6
buxarlanmadan sonra kinematik özlülük	
-40°C, mm ² /s	10700
PPZ qurğusunda korroziya 200°C,	
q/sm ²	
qurğuşunda	+0,07
misdə	0,06

Verilmiş rəqəmlərdən aydın olur ki, termooksidləşməyə qarşı davamlılığa görə üçüncü nəsil yağlar ikinci nəsil yağlardan üstündür.

Castrol firması MIJI-JI-27502 spesifikasiyası üzrə Castrol 567 yağı istehsal edir.

1976-cı ildə ABŞ-da əsasi polifenil efirlərindən təşkil olunmuş yağlar üçün MIJI-JI-87100 spesifikasiyası qəbul olunmuşdur. Bu yağlar üçüncü nəsəl yağlar qrupuna daxil edilir. Onların termooksidləşməyə qarşı davamlılığının ən yaxşı mineral yağları səviyyəsində olması məlumdur. Hətta onlar 450°C-də yaxşı termiki stabilliyə malikdirlər. Ancaq yağlama qabiliyyətinə görə tələbləri ödəmir.

Xarici patentlərdə (keçmiş Sovetlər Birliyindən kənar) reaktiv mühərrikləri üçün sintetik yağların polipropilenqlikolların efirlərindən, difenilin tioefirlərindən, polimetilfenilsiloksanlardan, tetraalkilsiloksanlardan və başqa birləşmələrdən alınması təklif olunmuşdur. Həmçinin izobutilenkəhraba turşusunun və ortosilikat turşusunun efirləri əsasında yağların işlənilib hazırlanmasına daha çox fikir verilir. Reaktiv aviasiya mühərrikləri üçün yağların hazırlanmasında xarakterik əlamət, fərdi aşqarın yağı 200-250°C-qədər qızdırıldıqda keyfiyyətini saxlayan aşqar kompozisiyası (iki və ya üç) ilə əvəzlənməsidir. Bu, xüsusilə antioksidləşdirici aşqarlara aiddir.

Yağlara müxtəlif funksional təyinatlı 7-8 aşqardan ibarət kompozisiya əlavə olunmasından daha geniş istifadə edilir. Son vaxtlar sintetik yağlara indiyə qədər əlavə olunmayan aş-

qarlar daxil edilir: dispersləşdirici aşqarlar, yağın buxarlanmasının qarşısını alan aşqarlar və s. yüksək temperaturlu yağlara funksional aşqar kimi daha çox metal (K, Li, Sn, Cu, Co, Mn, Zn) saxlayan birləşmələrdən istifadə olunması təklif olunmuşdur. Əvvəllər isə belə birləşmələrdən istifadə etmək mümkün hesab olunmurdu.

Yaxın gələcəkdə uçuş sürəti səs sürətindən yüksək olan (4M) təyyarələrin də yaranmasını gözləmək olar. Belə təyyarələrin mühərriklərinin hissələrində temperatur 600°C -ə çatır. Belə temperaturlarda sürtgü yağlarından istifadə etmək mümkün deyil. Bununla əlaqədar dördüncü nəsil sürtgü materiallarının işlənilib hazırlanması problemi meydana çıxır.

Bu məqsədlə qrafit və ya molibden disulfid, silikat və bor turşularının törəmələri, mis və dəmirin ftalsionit birləşmələri, CF_2Br_2 , CF_3Br , CF_2Cl_2 və s. tipli karbohidrogenlərin halooid törəmələri və s., yaxud da Cs, K, Na kimi metalların ərintiləri əsasında bərk yağlayıcı materialından istifadə oluna bilər.

Son vaxtlar sintetik və ya yarımsintetik yağların müxtəlif funksional təyinatlı aşqar kompozisiyası ilə qarışığından sinergetik təsirə malik olan, bütün mövsümlərdə işlənilə bilən universal yağların alınma fikri meydana çıxmışdır. Belə universal yağlar mineral yağlardan fərqlənir.

Poliolefinlər, dialkilaromatik karbohidrogenlər, ikiəsaslı turşuların efirləri, neopentil poliolların efirləri əsasında alınan sintetik yağlar istehsalı gündən-günə artır. Sintetik yağlar motor yağı kimi geniş işlənməklə yanaşı, hidravlik, transmissiya, turbin və s. mexanizmlərin yağlanması işlədilir. Sintetik və mineral yağlar əsasında yarımsintetik yağların istehsalı da genişlənməkdədir.

Bir qayda olaraq sintetik yağların istehsalında ilkin xammal kimi daha çox üstünlük neft-kimyəvi sintezdən alınan məhsullara verilir: məsələn, aşağı molekullu olefinlərə, $\text{C}_2\text{-C}_4$, alkilaromatik karbohidrogenlərə, karbon turşularına və spirtlərə.

6.10.1. Karbohidrogen sintetik yağları. Karbohidrogen sintetik motor yağlarının alınmasında aşağı molekullu olefinlərin

(C₂-C₄) oliqomerləşmə məhsullarından geniş istifadə olunur. Xətti α -olefinlərin oliqomerləşməsində katalizator kimi əsasən Siqler-Natta katalitik sistemlərindən, alümosilikatlardan, BF₃·NH₃, BF₃·H₂O, AlCl₃ və s. istifadə olunur. Yatıq özlülük-temperatur əyrisi ilə xarakterizə olunan poliolefin yağlarının donma temperaturu aşağı olur və əla işə düşmə xassəsinə malikdir. Alınan oliqomerlər sonra katalitik hidrogenləşmə prosesinə uğradılır.

Sintetik yağların alınmasında baza yağı kimi molekul kütləsi 125-700 olan hidrogenləşmiş poliizobutiləndən istifadə oluna bilər.

Etilenin iki mərhələdə oliqomerləşməsindən sintetik yağların alınması böyük əhəmiyyət kəsb edir: etilenin C₆-C₁₀ tərkibli α -olefinlərə oliqomerləşməsi və alınan oliqomerin di- və trimərləşməsi. ABŞ-da bu texnologiya ilə donma temperaturu aşağı olan Mobil SHC adı altında motor yağı istehsal olunur.

Etilenin oliqomeri ilə müqayisədə propilenin oliqomerinin özlülük-temperatur xassələri və termiki sabilliyi yüksək olur. Bu şəxəli quruluşlu makrozəncirlərin alınması ilə izah olunur. Buna görə də steriospesifik katalizatorların iştirakı ilə propilenin etilənlə sooliqomerləşməsi, sonra isə alınan sooliqomerin hidrogenləşməsi üsulu ilə sintetik yağların alınması məqsədəuyğun hesab edilir. Fridel-Krafts katalizatoru iştirakı ilə C₄ alkenlərin və ya piroliz qazlarının buten fraksiyasının butadien-1,3-lə sooliqomerləşməsindən sintetik sürtgü yağları alınır.

Alkilaromatik karbohidrogenlər əsasında sintetik yağların alınmasına son zamanlar maraq artmışdır. Uzun yan zəncirli alkilaromatik karbohidrogenlər əsasında sintetik yağların alınmasına maraq çoxtonnajlı alkilaromatiksulfonatların istehsalından sonra daha da güclənmişdir. Benzolun α -olefinlərlə alkilləşməsi zamanı çoxlu miqdarda əlavə məhsul kimi dialkilbenzol da alınır. Sonuncunun sintetik yağların alınması üçün səmərəli istifadəsinin tapılması böyük əhəmiyyət kəsb edir.

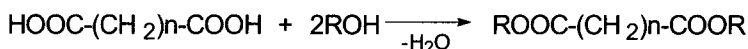
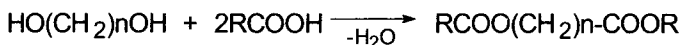
Aromatik karbohidrogenlərin (benzol, toluol və ksilollar) yüksək α -olefinlərlə alkilləşməsindən alınan monotörəməli al-

kilaromatik birləşmələr çox az hallarda sürtgü yağları kimi işlədilir. Benzolun α -olefinlərlə, xlorparafinlərlə alkilləşməsindən və ya monoalkilbenzolların disproporsionlaşmasından alınması mümkün olan dialkilləşmə məhsullarının yağ əsası kimi işlədilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Son illərdə α -olefinlərlə aromatik karbohidrogenlərin alkilləşməsi zamanı alkilləşmə ilə yanaşı, α -olefinlərin oliqomerləşməsini də aparan katalitik sistemlərdən istifadə olunması ilə əlaqədar axtarış işləri çoxalmışdır. Bu cür alınan məhsullar olefin oliqomeri ilə alkilaromatik karbohidrogenlərin qarışığından ibarət olub, iki oliqomerin xassələrini özündə cəmləşdirir və sintetik yağlar üçün yaxşı əsas hesab olunur. Belə tərkibdə sintetik yağın alınması üçün əvvəlcə xətti α -olefinlərin oliqomerləşməsi, sonra isə benzolun həmin oliqomerlə alkilləşməsi təklif olunmuşdur.

Sintetik yağların əsası kimi dialkilbenzollar və trialkiləvəzli tetrahidronaftalin qarışığından istifadə etmək olar. Bu qarışıq, $AlCl_3$ və ya $AlBr_3$ iştirakı ilə sərt şəraitdə monoəvəzli benzol və tetrahidronaftalinin alkilləşməsi ilə alınır.

6.10.2. Sintetik mürəkkəb efir yağları. Mürəkkəb efir yağları termiki stabilliyi və əla aşağı temperatur xassələrinə görə sintetik yağlar içərisində ən yüksək yer tutur. Bütün mürəkkəb efir yağları vahid texnologiya üzrə turşu katalizatorların iştirakı ilə spirtlərlə turşuların qarşılıqlı təsirindən (100-200°C) alınır:



İkiəsəslı turşular və iki- və ya çoxatomlu ali spirtlərdən alınan mürəkkəb efirlər (xüsusilə diefirlər) çox qiymətli xassələr kəsb edir və sintetik yağlar üçün yaxşı əsas hesab olunur. Müxtəlif adla buraxılan sintetik diefir yağları bütün fəsillərdə işlənən yağlar üçün əsas kimi istifadə olunur. Onlar çox aşağı

temperaturalarda (-60°C və daha aşağı) donur və buxarlanması cüzidir. Ona görə də bu yağlardan yüksək temperatur və təzyiqdə işləyən maşınların mühərriklərinin yağlanması istifadə olunur. Sebasin, adipin və azelain turşularının efirlərinin xassələri daha yüksək olur. Son vaxtlar aviasiya yağlarının əsası kimi, dioktilsebasionat və 2-etilheksilsebasionatlardan (aşqar kompozisiyası ilə) geniş istifadə olunur.

Lakin diefir yağlarının çatışmazlıqları da var. Məsələn, onların su ilə qismən hidrolizi, həmçinin aşağı özlülüyə malik olmasına görə yüksək keçiriciliyi. Bu yağlardan istifadə etdikdə yağda şişməyən xüsusi kipləşdiricilərdən istifadə olunmalıdır. Buna görə də çox hallarda bu yağların başqa qarışıqından yağlarla birgə istifadə olunur.

Səs sürətindən yüksək sürətli aviasiyanın inkişafı ilə əlaqədar, neopentil efirləri əsasında yüksək keyfiyyətli sintetik yağların alınmasının işlənməsi ortaya çıxdı. «Neopentil efirləri», pentaeritrit, dipentaeritrit və ya trimetilolpropanın yağ turşuları ilə eterləşməsindən alınır. «Neopentil efirləri» əsasında alınan sintetik yağlar yüksək termiki davamlılığa, az buxarlanmaya, yaxşı yağlama və əla aşağı temperatur xassələrinə malikdir.

Son illərdə 250°C -dən yüksək temperaturda işləmə qabiliyyətinə malik sintetik yağların alınması istiqamətində intensiv işlər aparılır. Bu baxımdan silisium-üzvi birləşmələr əsasında yağların işlənilib hazırlanması böyük təcrübi əhəmiyyət kəsb edir.

6.10.3. Silisium-üzvi birləşmələr əsasında sintetik yağlar.

Mühərriklərdə motor yağlarının bəzən intensiv köpüklənməsi aqreqatın normal işləməsinə təsir göstərir. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, köpükəmələgəlmə yağın hava ilə intensiv qarışması nəticəsində yaranır. Köpükəmələgəlməyə bir çox faktorların təsiri vardır. Bu hadisənin qarşısını almaq üçün ən səmərəli mübarizə üsulu onlara uyğun aşqarların əlavə edilməsidir. Belə aşqar kimi, polisiloksanlar daha geniş yayılmışdır. Polisiloksanların ən vacib xassələrindən biri odur ki, o nəinki köpüklənmənin qarşısını alır, hətta əmələ gəlmiş köpüyü dağıtma

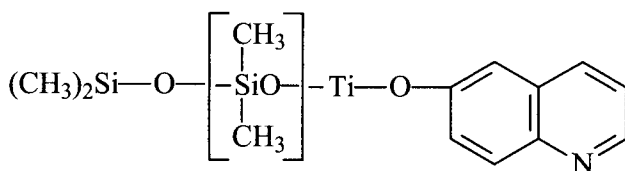
qabiliyyətinə malikdir. Köpüklənməyə qarşı polimetilsiloksan (PMS-200A), polidimetilsiloksan, polietilsiloksan və s. aşqarları işlədilir. Köpüklənməyə qarşı başqa sinif silisium-üzvi birləşmələrdən də istifadə olunur. Məsələn, etilenqlikol və ditret.butoksidiaminosiloksanın polikondensləşmə məhsulu.

Son illər polisiloksanlar təkcə yağlara aşqar kimi deyil, eyni zamanda xalis üzvi yağlayıcılardan daha çox əhəmiyyət kəsb edən termiki yağlayıcı kimi də tətbiq tapmışdır. Siloksan yağları termiki stabilliyi ilə yanaşı, yaxşı özlülük-temperatur xassəsinə, çox aşağı uçuculuğa (hətta ən yüksək işçi temperaturunda) malikdir və konstruksiya materiallarına qarşı demək olar ki, tamamilə kimyəvi inertdir. Ancaq siloksanların yüksək termiki və termooksidləşmə stabilliyinə malik olmasına baxmayaraq, müasir yüksəktemperaturlu yağların sərt şəraitdə işləməsi, üzvipolisiloksan mayələrinin destruksiyaya qarşı davamlılığının yüksək olmasının vacibliyini tələb edir.

Polisiloksanların 250-300°C temperaturlarda termiki parçalanmağa məruz qalmaları (Si-O əlaqəsi üzrə) məlumdur. Parçalanma zamanı aşağı molekullu tsiklik məhsullar alınır. Bu isə özlülüyn azalmasına və polisiloksanların uçuculuğunun artmasına səbəb olur.

Siloksan yağlarına müəyyən aşqarlar əlavə etməklə onların termooksidləşməyə qarşı davamlılığını artırmaq olar. Bu məqsədlə mineral yağlar üçün işlədilən aşqarlar siloksanlarda müsbət nəticə vermir. Polisiloksan mayələrinin stabilləşdirilməsi problemi antioksidləşdirici aşqar kimi, metalsilisiumüzvi birləşmələrdən istifadə etməklə müvəffəqiyyətlə həll olunur.

Poliüzvisiloksanların termiki stabilliyini artırmaq məqsədi ilə onların əsas makrozəncirlərinə titan daxil edilməsi təklif olunmuşdur:



Titan saxlayan bu oliqomer, polidimetilsiloksanlar üçün çox effektiv inhibitor və stabilizator hesab olunur. Bundan əlavə külli miqdarda müxtəlif tərkibli silisiumüzvi birləşmələr alınaraq yağlayıcı maye kimi yoxlanılmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. *Ахметов С.А., Ишимьяров М.Х., Веревкин А.П., Е.С.Докучаев, Мальшиев Ю.М.* Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа. Учеб. пособие. М.:Химия, 2005, 736 с.
2. *Магарил Р.З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1985, 280 с.
3. *Богомолов А.М., Гайле А.А., Громов В.В., Дробкин А.Е., Неручев С.Г., Проскураков В.А., Розенталь Д.А., Рудин М.Г., Сыроежко А.М.* Химия нефти и газа. Учеб. для вузов. М., 3-е из-во, «Химия», 1995, 448с.
4. *Рустамов М.И.* Концепция развития нефтеперерабатывающей, газоперерабатывающей и нефтехимической промышленности Азербайджана. Баку, из-во АН Азерб. ИНХП, 2001, 14с.
5. *Рустамов М.И.* Каталитические процессы получения высококачественных моторных топлив, Монография, Баку «Елм», 2006, I том – 475 с., II том – 512 с.
6. *Rüstəmov M.İ., Abbasov V.M., Məhərrəmov A.M., Səlimova N.Ə., Seyidov Z.C., Abbasov M.M.* Əsas üzvi və neft kimya sintezi. Bakınəşr, 2003, 256s.
7. *Əhmədov E.İ., Rzayeva N.A.* Kimyəvi kinetika və kataliz. Bakı, 2005, 165s.
8. *Əhmədov E.İ., Məmmədov S.E.* Seolit katalizatorları neft kimyasında. Bakı, 2005, 165s.
9. *Кулиев А.М.* Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л., из-во «Химия», 1985, 311с.
10. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник (под редакцией Школьниковова). М., 2-е из-во, Издательский центр «Техинформ» Международной Академии Информатизации, 1999, 596с.
11. *Səfərov Q.İ., Məmmədov A.S.* Neft və qaz emalının texnologiyası. Ali texniki məktəblərin kimya texnologiya fakültələri üçün dərs vəsaiti. Bakı, «Maarif» nəşriyyatı, 2000, 464s.
12. *Сергиенко С.Р.* Очерк развития химии и переработки нефти. Из-во АН СССР, 1955, 309с.
13. *Səmədova F.İ.* Neft yağlarının istehsalı proseslərinin nəzəri əsasları. Ba-

кі, «Elm» nəşriyyatı, 1990, 180s.

14. *Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Аликулиев Р.М.* Полимерные присадки и масла (монография). Баку, из-во «Элм», 2000, 174с.
15. *Мамедъяров М.А.* Химия синтетических масел. Л.: Химия, 1989, 240 с.
16. *Большаков Г.Ф.* Сераорганические соединения нефти. Новосибирск, из-во «Наука», Сибир. отд., 1986, 243с.
17. *Вольф М.Б.* Химическая стабилизация моторных и реактивных топлив. М., из-во «Химия», 1970, 370с.
18. *Rüstəmov M.İ., Həsənov A.H., Sultanov S.Ə.* Raket və reaktiv yanacaq-ları. Bakı, «Elm», 2005, 228s.
19. *Скарченко В.К.* Дегидрирование углеводородов. Киев, из-во «Наукова думка», 1981, 327с.
20. *Самедова Ф.И.* Азербайджанские нефти и их компонентный состав. Баку, Изд-во «Элм», 2002, 252 с.
21. *Мəһррəmov А.М., Байрамov М.Р.* Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez. Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2006, 604 s.
22. *Мəһррəmov А.М., Байрамov М.Р., Мəммədov İ.Q.* Ümumi kimya texnologiyası. Dərslik. Bakı, «Çaşıoğlu» nəşriyyatı, 2011, 308 s.

M Ü N D Ə R İ C A T

ÖN SÖZ.....	3
I fəsil. Neft xammalının termiki emalı proseslərinin elmi əsasları	4
1.1. Termiki proseslərin növləri və təyinatı.....	4
1.2. Neft karbohidrogenlərinin termiki çevrilmələrinin kimyəvi termodinamikasının əsasları.....	6
1.3. Radikalların mono- və bimolekulyar əmələgəlməsi (və ya zəncirin başlanması).....	9
1.4. Radikalların reaksiyaları (zəncirin davamı).....	13
1.5. Qaz fazasında karbohidrogenlərin termiki çevrilmələri.....	19
1.5.1. Alkanların çevrilmələri.....	19
1.5.2. Tsikloalkanların çevrilmələri.....	24
1.5.3. Alkenlərin çevrilmələri.....	26
1.5.4. Alkadien və alkinlərin çevrilmələri.....	31
1.6. Karbohidrogen qarışığının termiki çevrilmələri.....	38
1.7. Neft karbohidrogenlərinin termiki emalı zamanı pirokarbonun əmələgəlməsi.....	41
1.8. Piroliz.....	42
1.9. Karbohidrogenlərin maye fazada termiki parçalanmasının xüsusiyyətləri.....	56
1.10. Neft koksunun əmələ gəlməsinin nəzəri əsasları.....	58
1.10.1. Tədrici koklaşma.....	66
1.10.2. İstilik daşıyıcısı koks olan qaynar layda fasiləsiz koklaşma.....	69
1.10.3. Dövri işləyən kublarda koklaşma prosesi.....	70
1.11. Ağır neft qalıqlarından pekin alınması.....	71
1.12. Termiki krekinq.....	74
1.13. Oksidləmiş bitum istehsalı.....	74
1.13.1. Bitumun oksidləşməsi prosesinin mexanizmi.....	75

II fəsil. Neft və qaz karbohidrogenlərinin termokatalitik çevrilmələri	79
2.1. Kataliz və katalizatorlar haqqında ümumi məlumat	79
2.1.1. Oksidləşdirici-reduksiyaedici növ katalizatorların təsir mexanizmi	82
2.1.2. Turşu kataliz	84
2.1.3. Karbkationun reaksiyaları	85
2.2. Katalitik krekinq	89
2.2.1. Prosesin kimyəvi əsasları	90
2.2.2. Krekinq katalizatorları.....	101
2.2.3. Katalitik krekinqin makrokinetikası	109
2.2.4. Sənayedə katalitik krekinq	111
III fəsil. Katalitik krekinq qazlarından benzinin yüksək oktanlı komponentlərinin alınması	113
3.1. C₄-C₆-alkanların izomerləşməsi	114
3.1.1. Prosesin termodinamikası, kinetika və mexanizmi.....	114
3.1.2. İzomerləşmə katalizatorları	117
3.2. İzalkanların alkenlərlə C-alkilləşməsi	118
3.3. Metanolun izobutilenlə katalitik O-alkilləşməsi	125
3.3.1. O-alkilləşmənin nəzəri əsasları.....	126
3.4. Alkenlərin polimerləşməsilə yüksək oktanlı benzin komponentlərinin alınması.....	130
3.4.1. Prosesin termodinamikası və mexanizmi	130
3.4.2. Prosesin idarə olunmasının əsasları	134
IV fəsil. Neft məhsullarının emalında hidrokatalitik proseslər	138
4.1. Katalitik riforminq.....	138
4.1.1. Tsikloalkanların kimyəvi çevrilmələri.....	139
4.1.2. Alkanların kimyəvi çevrilmələri.....	144

4.1.3.	Arenlərin kimyəvi çevrilmələri	147
4.1.4.	Riforminq katalizatorları	148
4.1.5.	Prosesin makrokinetikası	154
4.1.6.	Sənayedə katalitik riforminq	155
4.2.	Hidro katalitik təmizlənmə	157
4.2.1.	Hidrotəmizləmə prosesində kükürtlü birləşmələrin hidrogenolizi	159
4.2.2.	Hidrogenləşmə prosesində azot üzvi birləşmələrin hidrogenolizi	162
4.2.3.	Hidrotəmizlənmə prosesində oksigenüzvi birləşmələrin hidrogenolizi	164
4.2.4.	Karbohidrogenlərin parçalanması	165
4.2.5.	Prosesdə istifadə olunan katalizatorlar	166
4.2.6.	Prosesin idarə olunmasının əsasları	168
4.2.7.	Sənayedə hidrotəmizləmə prosesləri	169
4.3.	Hidrokrekinq	173
4.3.1.	Prosesin kimyəvi əsasları	173
4.3.2.	Prosesin idarə olunmasının əsasları	183
4.3.3.	Hidrokrekinq prosesinin əsas parametrləri	186
V fəsil.	Yanacaqlar	192
5.1.	Karbürator yanacaqları	193
5.2.	Fraksiya tərkibi	196
5.3.	Yanma prosesinin kimyası və detonasiya	197
5.4.	Avtomobil benzinlərinin növləri, keyfiyyəti və tərkibi	209
5.5.	Aviasiya benzinlərinin çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi	218
5.6.	Dizel yanacaqları	224
5.7.	Dizel yanacaqlarının çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi	235
5.8.	Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlar	240
5.9.	Reaktiv mühərrik yanacaqlarının çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi	252

5.10.	Qazan, qaz-turbin, gəmi və ocaq yanacaqları	256
5.11.	Qaz-turbin yanacaqları.....	261
5.12.	Motor və reaktiv yanacaqlarının kimyəvi stabiləşdirilməsi	264
5.13.	Mühərrik yanacaqlarının alınması üçün neft qalıqlarının emalı texnologiyasının müasir problemləri	274
5.13.1.	Yüksək keyfiyyətli mühərrik yanacaqlarının alınmasında müasir problemlər və əsas istiqamətlər....	276
5.14.	Alternativ mühərrik yanacaqları.....	281
5.14.1.	Dünya neft emalı sənayesinin inkişaf istiqamətləri və müasir vəziyyəti.....	283
VI fəsil.	Sürtgü yağları.....	286
6.1.	Motor yağları və onların tərkibi	286
6.2.	Motor yağlarının təsnifi.....	290
6.2.1.	Benzin mühərrikləri üçün yağlar	293
6.2.2.	Dizel mühərrikləri üçün yağlar.....	296
6.2.3.	Aviasiya mühərrikləri üçün yağlar	299
6.2.4.	Turboreaktiv mühərriklər üçün yağlar	300
6.2.5.	Vertolyotlar üçün yağlar	302
6.2.6.	Transmissiya və hidravlika yağları	302
6.3.	Transmissiya yağlarının əsas xassələri. Termooksidləşmə stabilliyi	303
6.3.1.	Transmissiya yağlarının təsnifatı	307
6.4.	Transmissiya yağlarının çeşidi	309
6.4.1.	Hidravlik yağlar	310
6.4.2.	Energetik yağlar	310
6.4.3.	Kompressor yağları	311
6.4.4.	Sənaye yağları	312
6.5.	Yağların yuyucu-dispersləşdirici xassələri və onların yaxşılaşdırılması.....	312

6.6. Yağların oksidləşməyə və korroziyaya qarşı xassələri, onların yaxşılaşdırılması.....	321
6.7. Sürtgü yağlarının yağlama xassələri və onların yaxşılaşdırılması	331
6.8. Motor yağlarının aşağı temperatur xassələri və onların yaxşılaşdırılması.....	337
6.9. Yağların özlülük xassələri və onların yaxşılaşdırılması	340
6.10. Sintetik yağlar	343
6.10.1. Karbohidrogen sintetik yağları.....	347
6.10.2. Sintetik mürəkkəb efir yağları.....	349
6.10.3. Silisium-üzvi birləşmələr əsasında sintetik yağlar	350
Ədəbiyyat	353

**Abel Məmmədəli oğlu Məhərrəmov
Musa Rza oğlu Bayramov
İbrahim Qərib oğlu Məmmədov
Gülnarə Musa qızı Bayramova**

**KARBOHİDROGEN
XAMMALININ
KİMYƏVİ EMALI**

Nəşriyyatın direktoru
Mətbəənin direktoru
Texniki redaktoru

E.A.Əliyev
S.O.Mustafayev
M.H.Xanbabayeva

Çapa imzalanıb: 28.12.2012. Formatı 60x90 ¹/₁₆.
F.ç.v. 22,5 Tirajı 500 nüsxə.

“Çaşıoğlu” mətbəəsi.
Bakı, M. Müşfiq küç., 2E. Telefon: 447-49-71