AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECİ

«Neft kimyası»

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

Tərtib edən: Məmmədova Ayişə Sərvər qızı

SUMQAYIT-2020

Mühazirə 1

Giriş. Neft kimya elminin yaranması və inkişaf tarixi

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

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

Neftin istifadə olunma və emal tarixi şərti olaraq dörd dövrə bölünür:

1. Neftin primitiv-kustar üsulla çıxarılması və həmin şəkildə istifadə olunması;
2. Neftin məqsədli tərkib hissələrinə (əvvəl işıqlandırıcı kerosin, sonra kerosin və yağ və nəhayət kerosin, yağ və benzin) ayrılması üçün distillənin sənaye üsullarının geniş yayılması ilə xarakterizə olunan, termofiziki emal üsulu və ya fiziki-texnoloji mərhələ;
3. əsas məhsul- benzinin çıxmının artırılmasına imkan verən, krekinq prosesinin sənayedə geniş tətbiqi ilə xarakterizə olunan neftin termokimyəvi emal üsulları;
4. neftin kombinə olunmuş, kompleks və ya sintetik üsullarla istifadə olunması ilə xarakterizə olunan, neft emalının inkişafının müsair mərhələsi.

Birinci dövr

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

Qırmızı dəniz sahillərində toplanan (küləklə gətirilmiş) külli miqdar asfaltdan, insanlar qızdırıcı vasitə kimi istifadə etmişlər. Dəclə və Fərat çayları arasında (eramızdan üç min il əvvəl) mövcud olan qədim Şərq-Şumer quldarlıq dövlətində asfaltdan təkcə qabların hazırlanmasında və heykəllərin bəzədilməsində deyil, eyni zamanda tikinti və hidroizolyasiya materialı kimi də istifadə olunmuşdur. Asfaltdan qədim İranda da (eramızdan 2880-2500 il əvvəl)

müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunmuşdur. Asfaltdan Vavilonun mərkəzində (eramızdan 7-6 yüz il əvvəl) şah sarayı zəfər tağları (ala qapı), qala divarları və qüllələrin (90m hündürlüyündə) tikilməsində bərkidici (sementləşdirici) kimi işlədilən materialın əsas kompanenti kimi istifadə olunmuşdur. Asfalt Urartu, Xarezm, Konstantinopol (indiki İstanbul) və başqa yerlərdə də bu məqsəd üçün işlədilmişdir.

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

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

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

Orta əsrlərdə primitiv distillə qurğularından artıq Cənubi Qafqazda, qərbi Ukraynada və başqa yerlərdə istifadə olunurdu. 1821-1823- cü illərdə Şimali Qafqazda Dubinin qardaşları neftin distilləsi üçün ilk sənaye qurğusunu işə saldılar. Sonra neftin distilləsi 1836-37-ci ildə Bakıda, 1848ildə İngiltərədə, 1960-cı ildə ABŞ- da ilk dəfə Pnsilvaniya ştatında həyata keçirildi. Beləliklə neftin emalının ikinci dövrünə qədəm qoyuldu.

İkinci dövr

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

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

Kerosin mərhələsi

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

XIX əsrin ikinci yarısında Bakı nefti əvvəl Rusiyanın, az sonra isə başqa ölkələrin kapitalistlərini özünə cəlb etdi. 1879-cu ildə Bakıda "Nobel Qardaşları" şirkətin yaradıldı. Yeri gəlmişkən onu da qeyd etmək lazımdır ki, dünyada fundamental elmlərin inkişafını stimullaşdıran Nobel Mükafatının maliyyə əsasının 12,5% - ni Bakı neftlərindən əldə edilən gəlir təşkil etmişdir. Rusiyada bütün neft istehsalının 20% -ni və ağ neft emalının 49% -ni bu şirkət verirdi. Az sonra isə fransız kapitalisti N.M.Rotşild tərəfindən "Xəzər-Qaradəniz yoldaşlığı" cəmiyyəti yaradıldı. Xarici kapitalistlər Suraxanıda, Müqəddəs Adada (Pirallahıda) kerosin zavodlarını inşa etdirdilər. 1863-cü ildə ilk dəfə Bakıya gələn D.İ.Mendeleyev neftin emalı ilə əlaqədar öz tədqiqatlarını suraxanı zavodunun kimya laboratoriyasında apardı.

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

Ona görə də Bakıda tikilən qurğularda qızdırıcı kimi, qırdan (Suraxanıda Kokoryov zavodu) və ozekeritdən (Müqəddəs Adada Vitte zavodu) istifadə olunması nəzərdə tutulmuşdur.Müqəddəs Adadakı zavodda qızdırıcı kimi,

kənardan gətirilən ozekeritdən istifadə olunsa da (qısa müddətdə), az sonra ağır neftdən və qazdan istifadə olunmağa başlandı.

1863-cü ildə Cavad Məlikov Bakı şəhərinin özündə açıq səma altında ilk distillə zavodunu inşa etdirərək yüksək keyfiyyətli kerosin aldı. 1869-cu ildə onun qurğusu əsasında 23 zavod işləyirdi. Beləliklə, C.Məlikov Bakıda neftin distillə prosesinin ilk yaradıcısı oldu.

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

XIX əsrin 70-ci illərinə qədər neftin emalında əsas məqsəd işıqlandırıcı kerosin almaq olmuşdursa, həmin illərin sonundan neft sənayesində texniki məhsullara,xüsusilə də yağlara və yağlayıcı məhsullara tələbat artmağa başladı. Artıq Bakıda turş qudron, viskozin, sabun surroqatı, parafin və s kimi məhsullar istifadə olunurdu. Bundan başqa naftalan neftindən- naftalan mazı istehsal edən zavod fəaliyyətə başladı. Artıq 1908-ci ildə 760 pud (1pud-16,4kq) naftalan mazı istehsal olundu. Mazın istehsalından alınan tullantıdan isə sürtkü yağı kimi istifadə edilirdi. Alınan maz bütün xəstəliklərin dərmanı kimi dünya miqyasında reklam olunurdu. Rusiyaya Almaniyadan gətirilən bu mazı almanlar özlərinin müalicə preparatı kimi təqdim edirdilər. Bu zavod 1914-cü ilin ikinci yarısına qədər fəaliyyət göstərirdi.

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

Sürtkü yağları istehsalının inkişafı (kerosin-sürtkü yağı mərhələsi)

Sürtkü yağlarının istehsalının inkişafına qədər Qafqazda uzun müddət kerosin istehsalından alınan neft qalığı yağlayıcı material kimi işlədilmişdir. Qatı mazutun özündən və ya onun heyvan piyi ilə qarışığından oxların yağlanmasında istifadə olunurdu. Beləliklə, tədricən xalis neft yağlarının istehsalına başlandı. Kerosin işıqlandırıcı yağları tədricən aradan çıxartdığı

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

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

Sənayenin və dəmiryol nəqliyyatının yağlayıcı materiallara sürətlə artan tələbatını bitki və heyvan yağları artıq ödəyə bilmirdi.Belə bir vacib məsələnin həllində D.İ.Mendeleyev, K.İ.Lisenko və V.İ.Raqozin daha fəal iştirak etdilər.
Raqozinin 1870-71-ci illərdə Nijni Novqorodda, 1876-77-ci illərdə isə Bakıda tikdirdiyi yağ zavodlarında dörd növ sürtkü yağı- (toxuculuq sənayesində iylər üçün yağlar, maşın yağları, yay vaqon yağları, qış vaqon yağları) alınırdı. Yağ qovulduqdan sonra kub qalığı isə oxların yağlanmasında istifadə olunurdu.
80-ci illərin ikinci yarısında kerosin zavodlarında tətbiq olunan fasiləsiz kub batareyaları yağ istehsalında da tətbiq olundu.

1883-cü ildə Bakıda Nobel zavodunda neftin fasiləli kub batareyaları ilə distilləsindən fasiləsiz işləyən kub batareyalarına keçid neft emalında yeni mərhələ oldu.
Əcnəbi alim və mütəxəssislərin Azərbaycanda neft emalının təşkili və inkişafındakı xidmətlərini qiymətləndirərək , qeyd etmək lazımdır ki, artıq XIX əsrin ikinci yarısında məşhur kimyaçı R.Fittinqin yanında çalışmış Mövsümbəy Xanlarov kimi azərbaycanlı kimya doktoru elmi dərəcəsi alan alim yetişdi. O, sonralar Bakıda neft sənaye işçiləri üçün təlim məktəbinin və neftayırma zavodlarının laboratoriyalarının təşkilində ilk mütəxəssis olmuşdur.

Mühazirə 2

Neft və qaz haqqında ümumi məlumat

Dünyada neft, qaz ehtiyatı və onların çıxarılma dinamikası

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

Dünya miqyasında müəyyən edilmiş neft ehtiyatı 90-95, proqnoza görə isə 250-270 mld tondur. Göstərilən miqdarda neft dünyanın müxtəlif regionları üzrə eyni paylanmamışdır. Dünyada ən iri neft yataqları Yaxın və Orta Şərq, Şimali Afrika, İran, İndoneziya ölkələrində, həmçinin Şimali və Cənubi Amerikanın bəzi rayonlarındadır. Azərbaycan da zəngin neft və qaz ehtiyatlarına malikdir. Hesablamalara görə Xəzər regionunun neft və qaz ehtiyatları 51,2-57,1 mld ton təşkil edir. Xəzər hövzəsinin neft-qaz ehtiyatlarının əsas hissəsi Xəzər dənizinin Azərbaycan sektoruna düşür. Müqayisə üçün demək olar ki, Rusiyanin real neft ehtiyatı 6,605 mld ton, ABŞ –ın 3,1 mld ton, Səudiyyə Ərəbistanın 35,224 mld ton, İraqın 12 mld ton təşkil edir. Göründüyü kimi Səudiyyə Ərəbistanı müstəsna olmaqla İran və ərəb ölkələri ilə Azərbaycanın neft yataqları müqayisə olunandır.

Ümumi yataqların 5%-ni təşkil edən nəhəng yataqlardan çıxarılan neftin miqdarı 85% təşkil edilir. 30 nəhəng neft yatağında olan neft ehtiyatı 500 mln tondan çoxdur.

Sənaye miqyasında neftin yerin dərin laylarından çıxarılmasına XIX əsrdə, lakin intensiv çıxarılmasına XX əsrin ikinci yarısından başlanmışdır. 1950-1972-ci illərdə hər 10 ildə neft hasilatı iki dəfə artmışdır. Lakin sonrakı illərdə çıxarılan neftin miqdarı nəzərə çarpacaq dərəcədə azalmışdır.

Dünyada aşkar olunan təbii qaz ehtiyatı 60, proqnoza görə isə
200 trln m^3 – dir. Təbii qaz yataqlarından əlavə, başqa faydalı qazıntılarla əlaqəsi olmayan qaz-kondensat yataqları da vardır ki, bunlardan hasil olunan xeyli miqdar təbii qazın tərkibində müəyyən qədər həll olmuş şəkildə maye karbohidrogenlər də olur. Əsas təbii qaz yataqları olan ölkələrə - Qərbi Sibir, ABŞ, Niderlandiya, Əlcəzair, İran və Orta Asiyanı misal göstərmək olar.

Neftin çıxarılma üsulları

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

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

Kompressor və ya qazlift üsulunda neft quyusuna kompressor vasitəsilə qaz vurulur. Bu zaman layda yaranmış təzyiq hesabına qaz neftlə qarışır, neftin xüsusi kütləsi azalır və nəticədə onun quyudan çıxması asanlaşır. Bəzi hallarda neft quyularına, yaxında olan qaz quyularından çıxarılan qaz vurulur. Bu halda kompressor üsulunun qazlift növündən istifadə olunur. Bəzi köhnə mədənlərdə neft quyularına hava vurulur. Bu halda laya vurulmuş hava ilə neft qazının qarışığı yandırılır. Bu da o qədər əlverişli üsul hesab olunmur, çünki bu halda neft boruları korroziyaya uğrayır.

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

Yuxarıda adını çəkdiyimiz istənilən üsulla neft çıxarılarkən müəyyən vaxtdan sonra quyunun məhsuldarlığı azalır.

Neft quyularının məhsuldarlığının artırılması yolları

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

Layda olan neft naften turşuları ilə zəngindirsə, oraya zəif qələvi məhlulu vurulduqda daha yaxşı nəticə alınır. Belə ki, layda neft-qələvi məhlulu

sərhəddində səthi gərilmə kəskin azalır və beləliklə də quyunun məhsuldarlığı artır.

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

Yüksək özlülüyə malik neftlərin çıxarılmasında neft laylarına istiliyin təsirindən də istifadə olunur. Layda olan neftin qızdırılması üçün oraya buxar, isti su verilir və eləcə də lay daxili yanma istiliyindən istifadə olunur. Bütün hallarda layda olan neftin özlülüyü azalır və nəticədə quyunun məhsuldarlığı artır.

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

Mühazirə 3

Neftin ümumi xassələri və təsnifatı

Neftin fraksiya və kimyəvi tərkibi

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

Neftin keyfiyyətini müəyyən etmək üçün fraksiya tərkibi daha vacib göstəricilərdən biri hesab olunur. Fraksiya tərkibi laboratoriyada adi distillə

üsulu ilə təyin edilir. Distillə zamanı temperaturun tədricən artması ilə qaynama temperaturlarına görə bir-birindən fərqlənən fraksiyalar toplanır.Hər bir fraksiyanın qaynama başlanğıcı (q.b.) və qaynama sonu (q.s.) qeyd olunur.
Sənaye miqyasında laboratoriyada aparılan distillədən yox, rektifikasiyadan istifadə olunur. Atmosfer təzyiqində 350°C temperatura qədər qovulan fraksiyalar ayrılır və bunlara açıq rəngli neft fraksiyaları deyilir. Hər bir fraksiya istifadə olunma istiqamətləri ilə adlandırılır.Atmosfer təzyiqində aşağıda göstərilən fraksiyalar ayrılır:
q.b. - *140°C benzin fraksiyası*
140-180°C liqroin fraksiyası
140-220°C (180-240°C) kerosin fraksiyası
220-350°C dizel fraksiyası (yüngül və ya atmosfer qazoylu, solyar distillatı)

Göstərilən fraksiyalar ayrıldıqdan sonra qalan hissə ***mazut*** adlanır.Mazut atmosfer təzyiqində distillə olunmur. Mazut və ondan alınan fraksiyalar tünd rəngli fraksiyalar adlanır.
Mazutun distilləsi zamanı aşağıdakı yağ fraksiyaları alınır:
300-400°C yüngül yağ fraksiyası (transformotor distillatları)
400-450°C orta yağ fraksiyası (maşın yağları)
450-490°Cağır yağ fraksiyası (silindr distillatları)
Yağ fraksiyaları ayrıldıqdan sonra qalan hissə ***qudron*** adlanır. Göstərilən temperaturlar qalıq təzyiqdəki temperaturların nomoqram üzrə çevrilməsindən alınmışdır.

Neftin kimyəvi təsnifatı

Əvvəllər neftin təsnifatı onun sıxlığına görə verilirdi. Sıxlığa görə təsnifatda neftlər 3 qrupa bölünür: *yüngül, ağırlaşmış, ağır.*Təsnifata görə neft yüngül neft qrupuna daxildirsə, bu o deməkdir ki, onun tərkibində olan benzin fraksiyasının miqdarı çox, qatran və kükürdlü birləşmələrin miqdarı isə azdır. Bu qrup neftlərdən yüksək keyfiyyətli sürtkü yağları almaq olar.
Əgər neft ağır neftlər qrupuna daxildirsə, deməli onun tərkibində qatran-asfalt birləşmələrinin miqdarı çoxdur. Belə neftlərdən yüksək keyfiyyətli sürtkü yağları almaq üçün əvvəlcə onlar bir neçə üsulla təmizlənməlidir. Lakin belə neftlər daha çox bitum istehsalı üçün yararlıdır. Bəzi hallarda dediyimiz bu

izahatlar özünü doğultmur. Ona görə də sıxlığa görə neftlərin təsnifatı hazırda təxmini təsnifat hesab olunur.

Neftin kimyəvi tərkibini əks etdirən təsnifatladan biri Qroznı Elmi-Tədqiqat İnstitutunun verdiyi təsnifatdır. Bu təsnifata görə tərkibində olan bir və ya bir neçə sinif karbohidrogenlərin miqdarca üstünlüyü əsas götürülərək, neft altı əsas növə bölünür:

1. ***parafin əsaslı***
2. ***parafin-naften əsaslı***
3. ***naften əsaslı***
4. ***parafin-naften-aromatik əsaslı***
5. ***naften-aromatik əsaslı***
6. ***aromatik əsaslı naftenlər***

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

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

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

60-cı illərin əvvəllərində neft karbohidrogenlərinin tərkibi və quruluşu haqqında təsəvvürləri dəyişdirən və neftlərin təsnifatının prinsip və üsullarını dəqiqləşdirməyə imkan verən yeni analitik üsullar işləndi.Neftin tərkibində çoxlu sayda (500- dən çox) relikt karbohidrogenlər (xemofossil) aşkar edildi.

Əldə edilmiş nəticələrə əsaslanaraq neftin bütün karbohidrogenlərinin iki əsas qrupa bölünməsi təklif olunmuşdur:

- *çevrilmələrdən əmələ gəlmiş karbohidrogenlər*
- *relikt karbohidrogenlər*

Relikt karbohidrogenlərə normal və izoprenoid parafinlər, tsiklik izoprenoidlər – steranlar, triterpanlar və s. aiddir. Neftin relikt karbohidrogenlərinin özünü də izoprenoid və qeyri-izoprenoid quruluşlu karbohidrogenlər növünə ayırmışlar.

A.Petrov keçmiş SSRİ-nin demək olar ki, bütün nəhəng neft-qaz saxlayan hövzələrin neftlərini (400-ə yaxın) xromotoqrafik və kütlə spektrometrik üsulla tədqiq edərək, onları A və B kateqoriyalara ayırmişdır. Əgər 200-430°C fraksiyasının xromotoqramında analitik miqdarda n-parafinləri xarakterizə edən pik olursa, belə neftlər A kateqoriyasına aid edilir. B kateqoriyasına aid edilən neftlərdə isə həmin fraksiyanın xromotoqramında n-parafinlərə aid pik olmur. Neftdə olan normal və izoprenoid karbohidrogenlərin nisbi miqdarından asılı olaraq, A kateqoriyasına daxil olan və B kateqoriyalı neftlərdə izoprenoid karbohidrogenlərin iştirak edib,etməməsindən asılı olaraq hər bir kateqoriya neftlər iki növə bölünür: A^1 , A^2 və B^1 , B^2 .

A^1 növ neftlər parafin və naften-parafin əsaslı neftlərə uyğun gəlir. Həmin neftlərin 200-430°C fraksiyasında parafinlərin miqdarı 15-60%-dir. Bu növ neftlər üçün ən xarakterik cəhət, n-parafinlərin miqdarının yüksək olmasıdır. A^1 növ neftlərdə parafinlərə nisbətən tsikloparafinlərin miqdarı bir qədər az olur. Tsikloparafinlər, əsas mono- və bitsiklik birləşmələrdən ibarətdir.Bu növ neftlər təbiətdə daha çox yayılmışdır və bütün MDB ölkələrinin neft qaz saxlayan hövzələrində rast gəlinir.

A^2 növ neftlər, qrup tərkiblərinə görə naften-parafin və parafin-naften əsaslı neftlərə uyğun gəlir. A^1 növ neftlərlə müqayisədə A^2 növ neftlərdə parafinlərin miqdarı bir qədər az olur. Parafinlərin miqdarı 0,5-5%, izoprenoidlərin miqdarı isə 1-6% arasında olur.A^2 növ neftlərin çox hissəsində fərqləndirici əlamət, n-parafinlərə nisbətən izoparafinlərin üstünlük təşkil etməsidir. Buarada tsikloparafinlərin ümumi miqdarı 60%-ə çatır.Onların içərisində mono- və bi-tsiklanlar üstünlük təşkil edir.A^2 növ neftlərə Neft Daşları, Suraxanı, Duvannı-dəniz, Qərbi-Sibir, Xəzəryanı neftlər aiddir.

B^2 növ neftlər parafin-naften və xüsusilə naften əsaslı neftlərə uyğundur. Doymuş karbohidrogenlərdən tsikloparafinlər, bunların içərisində isə mono-, bi- və tritsiklik karbohidrogenlərüstünlük təşkil edir. Parafin karbohidrogenlərin əsas hissəsi şaxələnmiş quruluşlu olurlar.B^2 növ neftlər

fərqləndirici əlaməti, xromotoqramında monometil əvəzli alkanlara aid pikin olmamasıdır.B^2 növ neftlərə A^2 növ neftlərə nisbətən daha çox rast gəlinir və bunlar 1000-1500m dərinliklərdəki kaynazoy çöküntülərində yayılır. B^2 növ neftlərə Şimali Qafqaz, Gürcüstan və başqa mənşəli neftlər aiddir.

B^1 növ neftlər, qrup tərkibinə görə naften və ya naften aromatik əsaslı neftlərə aiddir. Onların tərkibində yüngül fraksiyanın miqdarı az olur. Bu növ neftlərüçün xarakterik xüsusiyyət onların tərkibində normal və izoprenoid parafinlərin olmaması, şaxələnmiş parafinlərin isə az miqdarda (4-10%) olmasıdır. Tsikloparafinlər içərisində bitsiklanlar mono-tsiklanlara nisbətən üstünlük təşkil edir. Bu növ neftlər daha çox 500-1000m dərinliklərdə olan kaynozoy çöküntülərində yayılır. Bu növ neftlərə Sibir, Palçıq Təpəsi, Suraxanı, Balaxanı və başqa mənşəli neftlər aiddir.

Texnoloji təsnifat

1967-ci ildən indiki MDB ölkələrində neftlərin texnoloji təsnifatından istifadə olunur. Texnoloji təsnifata görə benzin, dizel və reaktiv yanacaqların tərkibində olan kükürdün miqdarına görə neftlər üç sinfə, 350°C-ə qədər distillə olunan fraksiyanın miqdarına görə 3 tipə, baza yağının potensial miqdarına görə 4 qrupa, baza yağlarının özlülük indeksinə görə 4 yarımqrupa, neftdə olan sülb parafinlərin miqdarına görə isə üç növə bölünür.

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

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

Mühazirə 4

Neft və neft məhsullarının xassələri: sıxlıq və özlülük

Neft və neft məhsullarının xassələri

Neft kiçik və yüksək molekullu karbohidrogenlər və heteroatomlu birləşmələr qarışığından ibarət mürəkkəb bir sistemdir. Belə bir sistemin öz

tərkib hissələrinə ayrılması, identifikasiyası və onların xassələrinin öyrənilməsi mümkün deyil. Neft və neft məhsullarını səciyyələndirmək və eləcə də texnoloji hesablamalar üçün texniki analiz nəticələri kifayət edir.

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

Sıxlıq

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

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

Tədqiqat işlərində nisbi sıxlıqdan istifadə olunur. Nisbi sıxlıq- müəyyən həcm maddənin 20°C temperaturda kütləsinin, həmin həcm saf suyun 4°C temperaturdakı kütləsinə olan nisbətidir. 0-50°C intervalında istənilən temperaturda neft və neft məhsullarının sıxlığını təyin edib, aşağıda göstərilən düsturun köməyiləρ_4^{20} –ni hesablamaq olar:

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

Burada, ρ_4^{20} - 20°C-də nisbi sıxlıq, ρ_4^{t} – analizin aparıldığı temperaturda nisbi sıxlıq,γ^{t-20} - 1°C- ə düşən orta həcmi genişlənmə əmsalıdır.

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

Həcmi genişlənmə əmsalının qiyməti ədəbiyyatda verilmiş cədvəldən götürülür, yaxud da aşağıdakı düsturla hesablanır: $\gamma = 0{,}001828 - 0{,}00132\rho_4^{20}$

Çıxarılan neftlərin nisbi sıxlıqları əsasən 0,82-0,9 arasında dəyişir. Amma elə neftlər də var ki, onların nisbi sıxlığı vahidə yaxındır. Belə neftlərin tərkibində qatran-asfalt birləşmələrinin miqdarı çox olur. Bununla yanaşı daha yüngül neftlər də vardır ki, onların nisbi sıxlıqları 0,82-dən çox kiçikdir. Məs, Markov neftlərinin nisbi sıxlığı 0,72-dir. Şübhəsiz ki, belə neftlərin tərkibində qatran-asfalt birləşmələrin miqdarı cüzi, parafin sıra karbohidrogenlərin miqdarı isə

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

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

Özlülük

Özlülük – sıxlıq kimi neft sənayesində və kimmotologiyada istifadə olunan çox vacib bir kəmiyyətdir. Neftin nəql edilməsində, neft emalında, neft ehtiyalarının hesablanmasında və s. –də özlülükdən geniş istifadə olunur.

Xarici qüvvənin təsirilə maynin iki təbəqəsinin bir-birinə qarşı hərəkətinə göstərilən müqavimətə daxili sürtünmə və ya ***özlülük*** deyilir. ***Dinamiki, kinematik*** və ***şərti özlülük*** növləri məlumdur.

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

$$\eta = \pi P r^4 \tau / 8VL$$

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

Dinamiki özlülüyün ölçü vahidi kimi, paskal·saniyə (Pa·s) təcrübədə isə adətən mPa·s- dən istifadə olunur.

Dinamiki ğzlülükdən, kinematik və şərti özlülüyə nisbətən az istifadə edilir, çünki dinamiki özlülüyün təyinində maye üzərində daim təzyiq yaradan mənbə tələb olunur. Bu isə təyinat zamanı əlavə və texniki çətinliklər yaradır. Buna görə də təcrübədə adətən kinematik və şərti özlülüklərdən istifadə olunur.

Kinematik özlülük (υ)- mayenin dinamiki özlülüyünün həmin temperaturdakı sıxlığına olan nisbətinə deyilir: $\boldsymbol{\upsilon} = \eta/\boldsymbol{\rho}$

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

Kinemtik özlülük sadəliyinə görə dinamiki özlülükdən xeyli fərqlənir. Belə ki, kinematik özlülüyün təyinində adi şüşə kapilyar viskozimetrdən istifadə olunur. Kapilyar viskozimetrdə mayenin axma müddətini ölçməklə neftin və neft məhsullarının kinematik özlülüyü təyin edilir:$\boldsymbol{\upsilon_t = k\tau}$

Burada, υ_t- neft və ya neft məhsulunun kinematik özlülüyü, k-viskozimetrin kapilyar sabiti, τ- neft məhsulunun axma müddətidir.

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

Şərti özlülük- verilmiş temperaturda neft məhsulunun axma müddətinin, saf suyun 20°C-də axma müddətinə olan nisbətinə deyilir:

$$\boldsymbol{E_t = \tau_t/\tau_{20}^{H2O}}$$

Burada, E_t – verilmiş temperaturda şərti özlülük,τ_t – t temperaturada neft məhsulunun axma müddəti, τ_{20}^{H2O} – saf suyun 20°C-də axma müddətidir.

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

Aşağı temperaturlarda yüksək özlülüklü neft, mazut, qudron və təbii bitumlarda ola bilsin ki, anomal özlülük yaransın. Buna *quruluş özlülüyü* də deyilir. Quruluş özlülüyünün yaranmasına səbəb neft və neft məhsullarının tərkibində qatran-asfalt birləşmələrin və sülb parafinlərin olmasıdır. Həmin sinif birləşmələr müəyyən temperaturda dispers hala keçir, bu isə özlülüyün anomal olmasına səbəb olur.

Yağların özlülük – temperatur xassələrini göstərmək üçün özlülük indeksi (ÖİI) , həmçinin özlülüyün temperatur əmsalı (ÖTƏ) kimi göstəricisindən istifadə olunur.

Mühazirə 5

Neft və neft məhsullarının optik xassəsi

Neft məhsullarının tərkibi haqqında qısa müddətdə fikir söyləmək və onların istehsalı zamanı keyfiyyətinə nəzarət etmək üçün, çox zaman şüasındırma əmsalı, molekulyar refraksiya və refraksiya intersepti kimi optik xassələrdən istifadə olunur.

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

Kerosin- qazoyl və yağ fraksiyalarının qrup tərkibinin adsorbsion üsulla təyininə şüasındırma əmsalına əsasən nəzarət edilir. Təyinatda şüasındırma əmsalı 1,49-dan kiçik olan fraksiyalar parafin-naften karbohidrogenlərinə aid edilir.

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

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

Burada, α_1 – düşmə bucağı, α_2- sınma bucağı, n- şüasındırma əmsalıdır.

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

Adətən təyinat 20°C- də, natrium spektrinin sarı xəttinə görə aparılır və uyğun olaraq n_D^{20} ilə göstərilir. Şüasındırma əmsalının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

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

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

Temperaturun artması ilə neft məhsullarının şüasındırma əmsalı azalır.

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

$$\boldsymbol{sin\alpha_1/sin\alpha_2 = n_2/n_1}$$

Əgər $n_1 > n_2$ olduqda, bucaq 90°C- ə çata bilir və nəticədə şüa səth boyu sürüşür və o biri mühitə keçə bilmir. Bu zaman bucağın sinusu birə bərabər olur.

Şüasındırma əmsalını təyin etmək üçün işlədilən cihaza ***refraktometr*** deyilir. İki növ – Abbe və Pulfrix refraktometrlərindən istifadə olunur.

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

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

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

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

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

Mühazirə 6

Neftin element və qrup tərkibi. Benzinin qrup tərkibi

Neft ə neft məhsullarının tərkibi və tədqiqi

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

Neft və neft fraksiyalarının bir-birindən fərqlənən element, fərdi, qrup, struktur-qrup analizində element tərkibinin təyinin üsulundan daha çox istifadə olunurdu. Lakin, hazırda fiziki-kimyəvi analiz üsulları texnikasının inkişafı, günün tələblərinə cavab verməyən element tərkibinin təyinindən neft fraksiyalarının fərdi və qrup tərkibinin tədqiqinə keçməyə imkan verdi. Artıq qaz və benzin fraksiyalarının fərdi karbohidrogen tərkibi tam identifikasiya edilmiş, kerosin-qazoyl fraksiyalarının (C_{20} – ə qədər) qrup tərkibinin öyrənilməsi və bəzi fərdi kompanentlərinin identifikasiya üsulları işlənib hazırlanmışdır.

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

Element tərkibi və onun təyini

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

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

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

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

Neft sənayesində başqa proseslərin hesabatı üçün də element tərkibi haqqında məlumatların olması vacibdir; o cümlədən yanma, hidrogenləşmə, kokslaşma və s.

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

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

Kükürdün miqdarı isə müxtəlif üsullarla təyin olunur. Yüngül neft məhsulları üçün lampa üsulundan və ya kvars boruda yandırmadan istifadə olunur. Orta və ağır neft məhsulları üçün nümunənin kalorimetrik bombada yandırılması və kondensatın yuyulma metodu ilə analizi daha əlverişli hesab olunur.
Azotun miqdarı Düma və Keldal üsulları ilə təyin olunur. Düma üsulu, neft məhsullarının bərk oksidləşdiricilər – mis(II)oksidi üzərində CO_2 axınında oksidləşməsinə əsaslanır. Əmələ gələn azot oksidləri, mislə azota qədər reduksiya olunur.Karbon qazı tutulduqdan sonra azotun həcminə görə neft məhsulunda olan azotun miqdarı təyin edilir. Keldal üsulunda neft məhsulu H_2SO_4 (qatı) ilə oksidləşdirilir.Əmələ gələn NH_4SO_4 qələvi ilə işləndikdə ayrılan ammonyak, titri müəyyən edilmiş turşu ilə tutulur. Nəticəyə əsasən azotun miqdarı hesablanır.

Oksigenin faizlə miqdarı isə 100 ilə elementlərin faizlə miqdarlarının cəmi arasındakı fərqə əsasən tapılır. Bu yolla alınan nəticə dəqiq hesab olunmur.Oksigenin birbaşa təyini üçün başqa üsul da mövcuddur: neft məhsullarının platinləşdirilmiş qrafit və CuO iştirakı ilə inert qaz axınında qravimetrik pirolizindən alınan CO_2 –yə görə oksigenin miqdarı təyin olunur.

Qrup tərkibi və onun təyini

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

Neft emalı sənayesində neft fraksiyalarının tərkibinə daxilolan karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək üçün istifadə olunan üsulları dörd yerə bölmək olar; fiziki, kimyəvi, fiziki-kimyəvi və kombinə olunmuş.
Kimyəvi üsul – hər hansı sinif karbohidrogenlərin (aromatik və olefin sırası) uyğun reagentlə qarşılıqlı təsir reaksiyasına əsaslanır. Bu zaman götürülmüş nümunənin həcminin dəyişməsinə və ya alınan maddənin miqdarına əsasən

hər hansı sinif karbohidrogenin ümumi miqdarı təyin edilir. Məsələn, olefinlərin sulfat turşusunda udulması.

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

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

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

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

Benzinin qrup tərkibi

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

Bu üsulla tədqiq olunan benzindən aromatik karbohidrogenlər çıxarılana qədər və sonra, onun və anilinin bərabər həcminin bir-birində həllolma temperaturları (anilin nöqtəsi) fərqinə əsasən aromatik karbohidrogenlərin %-lə kütləsi (A) hesablanır:

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

Burada, K – aromatik karbohidrogenlərin anilin əmsalı olub, qarışığın anilin nöqtəsini 1°C aşağı alan aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarı, t_1 və

t_2 uyğun olaraq, ilkin və dearomatikləşmiş benzinin maksimal anilin nöqtələridir.

Aromatik karbohidrogenlərin quruluşundan və miqdarından asılı olaraq K-nın qiyməti dəyişir. Buna görə də benzin əvvəlcə defleqmatorlu kolbada tərkibcə bir-birinə yaxın da standart aromatik karbohidrogenlər fraksiyalarına ayrılır: 60-95°C (benzol), 95-122°C (toloul), 122-155°C (ksilol) və qalıq. Hər bir fraksiyanın tərkibində olan aromatikanın miqdarı ayrılıqda təyin olunur.

Götürülən ilkin benzində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı aşağıdakı düstura əsasən hesablanır:

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

A_1, A_2, ...A_n - ayrı-ayrı fraksiyalarda aromatiklərin miqdarı (%-lə)

B_1, B_2, ...B_n – benzindən ayrılan fraksiyaların miqdarı (kütlə), %

Anilin nöqtəsi üsulu ilə benzinin qrup tərkibini təyin etdikdə ilkin məhsuldan aromatiklər ayrılmalıdır. Bunun üçün ya kimyəvi 98-99% - li sulfat turşusu ilə sulfolaşdırma, ya da fiziki-kimyəvi (adsorbsion) üsuldan – silikogel üzərində xromotoqrafiyadan istifadə olunur.

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

$$A = \frac{(V - V1) \cdot 100}{V \cdot d}$$

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

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

Naften karbohidrogenlərinin miqdarını təyin etmək üçün, tədqiq olunan benzinin qaynama temperaturu intervalında qaynayan təmiz naften və parafinlərin anilin nöqtələrindən istifadə edilir. Sonra isə fərqə görə parafinlərin miqdarı hesablanır.

Mühazirə 7

Neftin mənşəyi.Neftin mineral mənşəyi haqqında hipotezlər.

Neftin mənşəyi

Neftin mənşəyi haqqında müasir təsəvvürlər XVIII əsrdə və XIX əsrin əvvəllərində yaranmağa başlamışdır. 1757-ci ildə M.V.Lomonosov neftin üzvi

mənşəyi haqqında hipotezin əsasını qoydu. Onun fikrincə, "yeraltı alovun", "daşlaşmış kömürə" təsiri nəticəsində asfaltlar, neftlər və "daş yağlar" əmələ gəlmişdir. Neftin mineral mənşəyi haqqında fikri isə ilk dəfə 1805-ci ildə A.Qumbolt irəli sürmüşdür.

Kimya elminin inkişafə və eləcə də tədqiqatçıların qeyri-üzvi maddələrdən karbohidrogenləri sintez etməsi, neftin mineal mənşəyi haqqında olan fərziyyələrin inkişafına səbəb oldu.

Məhşur kimyaçı D.İ.Mendeleyev 1867-ci ilə qədər neftin üzvi mənşəli olmasının tərəfdarı olsa da o, təxminən 10 il sonra neftin mineral mənşəyi haqqında məlum hipotezini irəli sürdü. Hipotezin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, neft yüksək temperaturda yerin dərin qatlarında metal karbidlərinin su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlir.

Ötən əsrdə neftin mənşəyi haqqında müxtəlif fikirlər söylənilmişdir. Hazırda isə alimlərin əksəriyyəti neftin üzvi mənşəli olmasını daha əsaslı sayırlar. Bununla yanaşı, neftin mineral əsaslı olması hipotezinə üstünlük verən tədqiqatçılara da rast gəlmək olur.

Neftin mineral mənşəyi haqqında hipotezlər

Neftin mineral mənşəli olması haqqında olan bütün hipotezlərin əsasını karbohidrogenlərin, kükürd- , oksigen- və azotsaxlayan neft kompanentlərinin sadə - CO, CO_2 , H_2, C, CH_4, H_2O kimi ilkin maddələrdən və yüksək temperaturda radikallardan, həmçinin sintez məhsullarının yerin dərin qatlarındakı süxurların mineral hissəsi ilə qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlməsi ideyası təşkil edir.

D.İ.Mendeleyevin fikrincə, karbohidrogenlərin əsas əmələgəlmə prosesi yerin dərin qatlarındakı süxurlarda metal karbidlər ilə suyun qarşılıqlı təsiri hesabına gedir. Alınmış karbohidrogenlər yerdə olan çatlarla nüfuz edərək yuxarı qatlarda toplanır. Prosesin gedişinə baxaq:

$$2FeC + 3H_2O = Fe_2O_3 + C_2H_6$$

yaxud ümumi şəkildə:

$$MC_m + mH_2O \rightarrow MO_m + (CH_2)_m$$

Bu hipotezə görə əmələ gələn qazvari karbohidrogenlər yerin yuxarı soyuq qatlarına qalxaraq çöküntü süxurlarının məsamələrində kondensləşir.

Ancaq o dövrdə yerin dərin qatlarında metal-karbidlərin olması məlum deyildi. Hazırda D.İ.Mendeleyevin metal-karbidlər haqqında fikri təsdiqləndi, yəni yerin aşağı qatlarında bir sıra metalların karbidləri (Fe_3C, TiC, Cr_2C_3, WC, SiC) tapılmışdır. Lakin yerin qatlarında onların miqdarının çox az olması, külli miqdarda karbohidrogenlərin bu yolla əmələ gəlməsinin izahını xeyli çətinləşdirir.

1892-ci ildə N.A.Sokolov tərəfindən neftin kosmik mənşəyi haqqında hipotez irəli sürülmüşdür. Bu hipotezin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, karbohidrogenlər sadə maddələrdən əmələ gəlmişdir,lakin bu proses yerin kosmik formalaşması mərhələsində baş vermişdir. Belə güman olunur ki, əvvəlcə əmələ gəlmiş karbohidrogenlər qaz halında olmuş, sonradan yerin formalaşması zamanı soyuyaraq süxurlar tərəfindən udulmuşdur. Karbohidrogenlər yerin soyumuş maqmatik süxurlarından ayrılaraq yerin daha yuxarı qatlarında toplanmışdır. Kometlərin quyruqlarında hidrogen və karbonun, eləcə də meteoritlərdə karbohidrogenlərin olması faktı bu hipotezin əsasını təşkil edir. Müasir məlumatlara əsasən Yupiter və Titanın atmosferlərində, eləcə dı qaz-toz buludlarında C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, HCN, C_2N_2 olması müəyyən edilmişdir. Meteoritlərdə bərk kömürlü maddələr, normal alkanlar, aminturşular tapılsa da onların mənşəyi haqqında məlumat yoxdur.

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

Lakin 1950-ci ildən neftin mineral mənşəli olması hipotezinə yenidən maraq atmışdır. Buna səbəb çox ehtimal ki, neftin üzvi mənşəli olması konpensasiyasına lazım olan səviyyədə aydınlığın gətirilməməsi olmuşdur.

O dövrdə N.A.Kudryavtsevin təsəvvürləri daha geniş yayılmışdır. Onun fikrincə neft və qaz yerin dərin qatlarında H_2, CO, CO_2, CH_4 qazlarının qarışığından və =CH, -CH ,CH_3 kimi radikalların polimerləşmə reaksiyalarından alınır.

Mühazirə 8

Neftin üzvi mənşəyi haqqında təsəvvürlərin inkişafı

XIX əsrin axırları və XX əsrin əvvəllərində aparılan kimyəvi təcrübələr və geoloji tədqiqatlar M.V.Lomonosovun çöküntü süxurlarındakı biogen üzvi maddələrə yüksək temperaturun təsiri ilə neftin əmələ gəlməsi fərziyyəsinin təsdiq olunmasının başlanğıcı oldu.

1888-ci ildə Enqler balıq (siyənək) yağının distilləsindən qəhvəyi rəngli yağ , yanar qaz və su almışdır.Yağın yüngül fraksiyası C_5-dən C_9-a kimi karbohidrogenlərdən ,300°C -dən yuxarı fraksiyaları isə parafin,naften,aromatik və olefin karbohidrogenlərdən ibarət olmuşdur.Bununla neftin əmələ gəlməsinin heyvan yağ mənşəli olması hipotezi yaranmışdır.

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

Optik aktivlik- canlı maddələr, onların çevrilmə məhsulları və təbii neftlər üçün ən vacib ümumi göstəricilərdən biri hesab olunur.Karbohidrogenlərin mineral sintez zamanı optik aktivliyə malik olmayan rasemik qarışıq alınır.Belə, ki bu qarışıqda sağa və sola fırladan molekulların miqdarı bərabər olur. Bütün canlı aləm üçün isə əksinə, güzgü asimmetriyası xarakterikdir: bütün biogen aminturşular-sol, şəkərlər- sağ güzgü izomerlərdir.Üzvi maddələrin optik asimmetrik olması onların canlı maddələrdən əmələ gəlməsinə əsas verir.Bu baxımdan optik aktivliyə malik neft mineral sintezim deyil,yalnız biosferin məhsuludur.Neftin optik aktivliyə əsasən triterpen və steran tipli karbohidrogenlərlə bağlıdır.

Yosun(su bitkisi) planktonlarında olan üzvi maddələrin distilləsi zamanı neftdəki optik aktiv maddələrin alınması, onun bitki mənşəli olması hipotezinin əsasını qoymuşdur.Geoloji tədqiqatlar da bu fikrin inkişafına təkan vermişdir.XIX əsrdə geoloqlar neft yataqlarının axtarışını apardıqları zaman, neft yataqlarının ana neft məhsulları adlandırılan üzvi maddələrlə zəngin sopropelitli qədim dəniz çöküntülərinin uyğunluğunu müəyyən etmişlər.

1926-cı ildən başlayaraq müasir və qədim çökmə süxurlarında olan üzvi maddələrin tədqiqatı aparılmışdır.

İ.M.Qubkin aparılan tədqiqatların istiqamətinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərmişdir.O. neft yataqlarının çökmə suxurlarında genış regional yayılmasını , neftin əmələ gəlməsi üçün istənilən ekzotik mənbələrin(heyvan yağları, dəniz bitkilərinin yığımı və s.)qəbul olunmasını qənaətbəxş hesab etmir.Onun fikrincə neftin mənbəyi çökmə süxurlarında səpələnmiş şəkildə geniş yayılmış bitki-heyvan mənşəli üzvi maddələrin qarışığı ola bilər.Sonralar bu qalıq qarışıqlarda xırda bitki plankton qalıqlarından ibarət sopropel materiallarının üstün olması müəyyən edilmişdir.Onun orta qatılığı çöküntü gil süxurlarında 1%- dən az olduğu halda,bituminoz slanslarda 5-6%, hətta10-20% olur.

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

Gil bakteriyalarının və dəniz plankton orqanizimlərinin tədqiqindən alınan nəticələr göstərmişdir ki,onlar özlərində xeyli miqdarda(bəzən 40%) asanlıqla karbohidrogenlər əmələ gətirə biən lipid materialı və az mqidarda (0,06%-ə qədər) karbohidrogenlər saxlayır.Dəniz lilinin üzvi hissəsini 3-5% bitumlu maddələr, 0.5%-ə qədər neft üçün xarakterik olan bütün karbohidrogenlər (parafinlər,naftenlər və aromatiklər)təşkil edir.Doğrudur, bu qarışığın neftdən fərqi ondan ibarətdir ki,onun tərkibində yüngül benzin fraksiyası karbohidrogenləri yoxdur.

2000-3000 m dərinliklərdə və 100-150℃-ə qədər temperaturda çökmə süxurlarının sopropel üzvi maddələrinin sınağı göstərmişdir ki, onlar özündə 10-20% bituminoz maddələr (yağ ,qatran,asfaltenlər),10-12%-ə qədər karbohidrogenlər,o cümlədən,2-3%-ə qədər aşağı temperaturda qaynayan C_6-C_{14} fraksiyası saxlayır.Onların tərkibində neft karbohidrogenlərinin bütün əsas sinifləri-parafinlər,izoparafinlər,naftenlər və aromatiklərlə yanaşı, həmçinin neftə xas olan kükürdlü,oksigenli və azotlu birləşmələrdə olur.

Aparılmış ətraflı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki,çökmə süxurlarında(N.B.Vassoyeviç onları mikroneft adlandırmışdır)səpələnmiş üzvi maddələrin karbohidrogenləri ilə həmin yataqlardan çıxarılan neftin tərkibi arasında böyük oxşar cəhətlər var.Neftin tərkibinə canlı maddələr irsən keçmiş biomolekulların kəşf edilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Bunlar ilk növbədə dörd pirrol həlqəsindən ibarət olan və azot atomu vastəsi ilə metallarla (adətən V və N-ilə) kompleks birləşmələr əmələ gətirən porfirinlərdir.Onların bitki xlorofillərindən əmələ gəlməsi heç bir,şübhe doğurmur.

Canlı maddələrə xas olan bir çox izoprenoid karbohidrogenləri, xüsusilə fitan (C_{20}) və pristan (C_{19}) mühüm "biogen nişanları"- biomarkerlərdir. Onların əmələ gəlməsini xlorofil molekullarının kənar struktur elementi olan fitolla əlaqələndirirlər. Bir çox canlıların orqanizmində "hazır" şəkildə pristana da rast gəlinir.

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

Neftin üzvi mənşəli olduğunu sübut edən müddəalar aşağıdakılardır:

1. *neft çox nadir hallarda yerdə həyatın əmələ gəlməsindən əvvəl formalaşmış süxurlardaaşkar olunur*
2. *neftin tərkibinə daxil olan birləşmələr – metalporfirinlər orqanizmlərin canlı piqmentləri ilə əlaqəlidir.*
3. *Neft bütün üzvi birləşmələr kimi, qeyri-üzvi maddələrdən fərqli olaraq, C^{13} izotopuna nisbətən C^{12} izotopu ilə zənginləşmişdir.*
4. *Neft karbohidrogenləri bioloji yolla alınan digər karbohidrogenlər kimi, optik aktivliyə malikdir.*
5. *Bir çox neft birləşmələrinin strukturları lipidlərə və canlı orqanizmlərə xas olan maddələrə oxşayır və onlardan əmələ gələ bilər.*

Mühazirə 9

Neft və qazın əmələ gəlməsi haqqında müasir təsəvvürlər

Məlumdur ki, sopropel slanslarını 150-170°C-ə qədər qızdırdıqda, üzvi maddələrin zəif termiki parçalanması nəticəsində ekstraktiv maddələrin miqdarı artır. 200°C - də kifayət qədər, 370- 400°C-də 1saat müddətində qızdırıldıqda isə üzvi slans maddələrin 60-80%-i həll olmuş şəklə düşür. Bu zaman tərkibində neft karbohidrogenlərinin bütün siniflərini saxlayan çoxlu miqdarda asfalt-qatran birləşmələr, qazlar (CH_4, H_2S, CO_2) və pirogenetik su alınır.

Prinsipcə, təbiətdə də neftin əmələgəlməsi zamanı sopropel üzvi birləşmələrin termiki (və ya termokatalitik) parçalanması yuxrıda göstərildiyi kimi, zəif sürətlə gedir.

Daha dərin zonalarda (2500-3000m dərinliklərdə, 90-100-150°C) sapropel üzvi maddələrin termiki çevrilmə prosesinin istiqaməti prinsipial olaraq dəyişir. Kerogendə karbonun miqdarının çox cüzi dəyişməsi, hidrogenin miqdarının hiss olunacaq dərəcədə aşağı düşməsinə səbəb olur; xloroformenli bituminoidin, həmçinin yüksəkmolekullu neft karbohidrogenlərinin (C_{15} – C_{45}) qatılığı sürətlə və hiss olunacaq dərəcədə artaraq maksimuma çatır; benzin fraksiyası karbohidrogenləri (C_6-C_{14}) əmələ gəlir və onların da qatılığı maksimuma çatır.

Üzvi maddənin qaz fazasında isə metanın homoloqlarından C_2-C_5-in qatılığı maksimuma çatsa da metanın miqdarı hələlik çox az olur. Bu mərhələ N.B.Vassoyeviç tərəfindən neftəmələgəlmənin baş fazası (NBF) adlandırılmışdır.

150-160°C temperatur zonasında NBF hətta 10-20 mln yaşında olan "cavan" çöküntülərdə də həyata keçir. Göründüyü kimi, kerogenin molekulyar quruluşunun destruksiyası nəticəsində bitumoidin və neft karbohidrogenlərinin əmələ gəlmə prosesi geoloji vaxt miqyasında laboratoriya şəraiti ilə müqayisədə 2-2,5 dəfə aşağı temperaturda, bir neçə mln il ərzində həyata keçir.

NBF-də çoxlu miqarda əmələ gələn və həll olmuş bituminoz komponentlər 82%C , 9,5-11%H ilə xarakterizə olunur və o miqdarca sapropel slanslarının termiki parçalanması zamanı əmələ gələn bitumun tərkibinə yaxındır.

NBF-də əmələ gələn qatran-asfalt və neft karbohidrogenləri qarışığı element, qrup tərkibinə görə A.F.Dobryanskinin sopropel maddəsinin çevrilmə mərhələsində aralıq məhsul kimi baxdığı asfaltlardır. Toplanan nəticələrə görə neftəmələgəlmənin mənzərəsi elə bil ki, bu baxışlara tam cavab verir. Ancaq neftəmələgəlmə prosesinin sonrakı inkişaf istiqaməti A.F.Dobryanskinin düşüncələrindən fərqlənir.

Karbohidrogenlərin ana neft gil süxurlarından onlara yaxın, məsaməli, su ilə doymuş qum laylarına emiqrasiyası zamanı, əmələ gəlmiş qarışığın tərkibindəki qatran-asfalt maddələrin, neft və qaz karbohidrogenlərinin xromotoqrafik ayrılması baş verir. Tərkibində bitumoz maddələr olan gilli lay özünü təbii xromotoqrafik kalon kimi aparır.Onlardan qum lay istiqamətinə nə qədər çox elyuent keçsə (elyuent rolunu mütəhərrik qaz və aşağıda qaynayan neft karbohidrogenləri oynayır), ilkin qarışığın tərkibindəki qatran-asfalt birləşmələrin və karbohidrogenlərin ayrılması bir o qədər tam baş verir. Qum kollektoruna tərkibcə adi neftin tərkibində olduğu kimi 5-10% qatran-asfalt birləşmələr saxlayan neft karbohidrogenlərinin qarışığı daxil olur. Bu isə artıq təbii neft deməkdir.

Neftin gilli ana neft süxurlarından su ilə doymuş laylara sıxışdırılması tədricən üzdə olan laylarda onun yataq əmələ gətirməsinə gətirib çıxarır. Bununla da neftin əmələ gəlməsi və onun yataq kimi formalaşması başa çatır.

Neftin mənşəyi haqqında istənilən hipotez aşağıdakı əlavə faktları izah etməlidir:

1. Neftə həmişə dəniz mənşəli çökmə süxurlarında və ya onlara yaxın süxurlarda təsadüf olunur
2. Neftin tərkibi vaxt çərçivəsində bir qədər dəyişsə də, onların müxtəlif nümunələri eyni karbohidrogen saxlayır
3. Olefin karbohidrogenləri orqanizmlərdə geniş yayıldığı halda, neftdə onların miqdarı çox cüzidir
4. Süxur və onunla əlaqəli olan neftlərdə karbohidrogen qruplarının nisbi miqdarları müxtəlidir
5. Kaynazoy və daha qədim süxurlar, müasir süxurlara nisbətən yüksək qatılıqlı karbohidrogenlərlə zəngindir

6. Neft kiçik molekul kütləsinə malik çoxlu karbohidrogenlər saxladığı halda, canlı orqanizmlər və müasir çöküntülərdə bu tip karbohidrogenlərin miqdarı azdır
7. Müasir çöküntülərdə bu tip karbohidrogenlər başlıca olaraq tək saylı karbon atomları ilə xarakterizə olunduğu halda, neft parafinləri eyni miqdarda həm tək, həm də cüt karbon atomları saxlayır
8. Məlumdur ki, neftdə 500-ə yaxın müxtəlif birləşmələrə rast gəlmək olur və onların təxminən üçdə birini qeyri-üzvi maddələr təşkil edir
9. Neftin əksər birləşmələri 300°C-dən yüksək temperaturlada davamsızdır, odur ki, neftin formalaşma tarixinin başlıca hissəsi aşağı temperaturlarla əlaqədardır
10. Neftdə olan kiçik molekul kütləsinə malik karbohidrogenlər ümumən neftin tərkibinə nisbətən C^{12} izotopu ilə zənginləşmişdir

Mühazirə 10

Əsas sinif neft karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsi

Nefdə üzvi maddənin geokimyəvi tarixinin müxtəlif mərhələlərində əmələ gələn karbohidrogenlər iştirak edir. Karbohidrogenlərin ilkin mənbəyi orqanizmlərin canlı maddəsində onların biosintezi hesab olunur. Çöküntülərin diogenez mərhələsində ilkin üzvi maddələrin mikrobioloji emalı prosesi karbohidrogenlərin ikinci mənbəyi hesab olunur. Çöküntülərin diogenez mərhələsində ilkin üzvi maddələrin mikrobioloji emalı prosesi karbohidrogenlərin ikinci mənbəyi hesab olunur. Prosesin istiqamətliliyi çöküntüdə biomolekulların mikrobioloji fermentativ parçalanmaya qarşı müxtəlif davamlılığı və mühitin geokimyəvi şəraiti (Eh, pH) ilə müəyyən edilir. Ölmüş orqanizm maddələrinin biomolekulları çöküntüdə həmin şəraitdə daha davamlı birləşmələrə çevrilərək, qismən karbohidrogenlər əmələ gətirir. Spirtlər və aldeidlər karbohidrogenlərə çevrilə bilər: tsiklik terpenoidlərin tsiklanlara və arenlərə çevrilməsi də mümkündür.Nəhayət, hazırda müəyyən olunmuşdur ki, karbohidrogenlərin əsas mənbəyi, neftəmələgəlmənin baş fazasının meydana gəldiyi zaman əsasən, üzvi maddənin lipid komponentlərinin 90-160°C temperaturda termiki destruksiyasıdır.

Neft karbohidrogenlərinin tərkibinə bir sıra faktorlar təsir göstərir:

çöküntülərin ilkin üzvi maddəsinin xüsusiyyətləri;
çöküntülərdə üzvi maddənin çevrilməsinin geokimyəvi şəraiti (Eh, pH);

Neft yataqlarının əmələ gəlməsində neftin ikinci dəyişikliyi və sonralar uzun geoloji zamanda onların mövcud olması (miqrasiya prosesində karbohidrogenlərin fiziki diferensiasiyası, yüksək temperaturun uzun müddətli təsiri, yer səthinə yaxın yataqlarda oksidləşmə prosesləri və s.).

Konkret neftin karbohidrogen tərkibi müxtəlif səbəblərin təsirindən formalaşır və bunlardan əsasını ayırmaq heç də asan deyil.

Alkanlar

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

Bitki və heyvan mənşəli yağların hidroliz olunmayan fraksiyası, adətən faizin onda birini təşkil edib karbohidrogenlərdən və spirtlərdən ibarət olur.
Quruluş və mənşəyinə görə bu karbohidrogenlər yəqin ki, uyğun yağ turşuları ilə əlaqəlidirlər. Onların bir hissəsi n-alkanlara, digər hissəsi isə izoprenoidlərə aiddir.
n-alkanların bir hissəsi çöküntülərin diagenez mərhələsində yağ turşularının, spirtlərin və aldehidlərin fermentativ biokimyəvi çevrilməsi, onların da çox hissəsi neftəmələgəlmənin baş fazası zamanı yüksək temperatur (100-150°C) şəraitində ali birəsaslı doymuş yağ turşularının dekarboksilləşməsi nəticəsində əmələ gəlir:

$$RCOOH \rightarrow CO_2 + RH$$

n- alkanların əmələ gəlməsinin başqa əhəmiyyətli mexanizmi, ali yağ turşularının karbon zəncirinin cütləşməsi ilə ketonlara çevrilməsi, sonra isə onların karbohidrogenlərə reduksiya olunması ilə əlaqədardır.

n- alkanların əmələ gəlmə mənbələri spirtlər, doymamış yağ turşuları və aminturşular da ola bilər.

Şaxəli karbohidrogenlərin mənbələrindən biri canlı maddədə geniş yayılmış 2-metilalkan və 3-metilalkan biosintetik karbohidrogenlərdir ki, bunlarda da tək sayda karbon atomları saxlayanlar üstünlük təşkil edir.

Şaxələnmiş alkanların əsas hissəsi neftəmələgəlmənin baş fazasında lipidlərin intensiv termiki destruksiyası nəticəsində əmələ gəlir. Bu reaksiyalar zamanı həm doymuş, həm də doymamış karbohidrogenlər alınır.

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

Tsikloalkanlar

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

Neftdə olan tsikloalkanların az hissəsinin mənbəyi bilavasitə canlı maddənin karbohidrogenləri olan monotsiklik limonen, $\alpha -$ pinen, kamfen, $\beta -$ karotin tipli politsiklik karbohidrogenlərdir.

Lakin neftdə olan tsikloalkanların əsas mənbəyini orqanizmlərin cnlə maddələrində geniş yayılmiş keton, spirt, turşu funksiyalı müxtəlif tsiklik terpenlərin oksigenli törəmələri təşkil edir.

Tsikloalkanların onlardan əmələ gəlməsi molekulun əsas quruluşuna toxunmadan oksigen saxlayan funksional qrupların qopması, hidrogenin disproporsionallaşması reaksiyaları hesabına baş verir. Tsiklik quruluşlu xolesterin spirtindən xolestan karbohidrogeni əmələ gəlir.

Tsikloalkanların daha əhəmiyyətli başqa alınma mənbəyi, doymamış yağ turşularının dehidratlaşma ilə tsiklləşmə reaksiyasıdır.

Əmələ gələn tsikloalkenlərin sonrakı çevrilmələri nəticəsində naften və naften-aromatik karbohidrogenləri alınır.

A. İ. Boqomolov aıümosilikat katalizatoru iştirakı ilə, 200°C -yə qədər olein turşusunun qızıdırmaqla, tsikloalkanların bu mexanizm üzrə əmələ gəlməsini təcrübi olaraq öyrənmişdir. Bu zaman C_5- dən C_{40}-a qədər müxtəlif sinif alifatik, alitsiklik və aromatik karbohidrogenlər alınmışdır.

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

Arenlər

Orqanizmlərin canlı maddəsi üçün aromatik quruluş xarakterik olmasa da, neftlərdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı10-20, bəzi hallarda isə 35%-ə çatır.

Canlı maddədə aromatik quruluş liqnində (hidroksifenilpropanın törəmələri), bəzi aminturşularda, eləcə də hidroxinonlarda (vitamin E, K) ayrı-ayrı həlqələr şəklində olur.

A.İ. Boqomolovun təcrübələrində doymamış yağ turşularını termokatalitik və sopropel slanslarının üzvi birləşməsinin 200°C-də termiki parçalanmasından 15%-dən 40%-ə qədər arenlərolan karbohidrogen qarışığı alınmışdır.Bu qarışığın aren quruluşu təbii neftlərə uyğundur.

Doymamış yağ turşularının gil katalizatorları iştirakı ilə çevrilməsindən doymuş beş- , altıüzvlü ketonlar və kondensləşməmiş naftenlər alınır. Sonra bu doymuş tsiklik ketonlar dehidratlaşaraq kondensləşmə reaksiyalarına məruz qalırlar.

Bu zaman naften-aromatik hibrid quruluşlu- dodekahidrotrifenildən əmələ gəlir.

Təbii neftin bütün sinif karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsi canlı maddədə karbohidrogenlərin biosintez prosesi, ən başlıcası isə NBF zamanı katogenez qatında çökmə süxurlarının sopropel üzvi maddələrinin lipid materiallarının termiki və termokatalitik çevrilməsi ilə əlaqədardır.

Mühazirə 11

Neftin emala hazırlanması

Çıxarılma dərinliyindən, yerindən asılı olmayaraq yer səthinə çıxarılan istenilən neftin bir tonunda 50-100m^3 qaz,200-300 kq su,10-15 kq mineral duzlar və mexaniki qarışıqlar olur.

Mədənlərdə neftdən suyu ayırmaq üçün müxtəlif sistemlərdən istifadə olunur.Yeni neft medenlerində təzyiq altında işləyən sistemlər tətbiq olunur.Bu sistemdən quyudan çıxan xam neft ferdi ölçü qurğusuna verilir.Burada qaz maye məhsullardan ayrılır və alınmış məhsulların miqdarı təyin olunur.Ayrılmış qaz yenidən neft və su ilə qarışdırılaraq ,qazın neftdən təkrar

ayrılması üçün nasos stansiyasındakı separator verilir.Seperatorlarda ayrılan qaz,qaz emalı zavodlarına,qismən qazsızlaşdırılmış neft isı neftin emala hazırlanma qurğusuna nəql edilir.Neftin emala hazırlanma qurğusunda, qazın neftden ayrılmasının ikinci və üçüncü separasiyası,elecə də neftin sudan və duzlardan təmizlənməsi aparılır.Burada ayrılmış qaz emala,su isə temizləndikdən sonra yenidən neft laylarına verilir.Təmizlənmiş neft isə xüsusi çənlərə verilərək onun miqdarı və keyfiyyəti təyin olunur.Əgər neft keyfiyyətcə standarta uyğun gəlmirsə, onda yenidən təkrar emala qaytarılır.

Neftin bir neçə pilləli separasiyasından sonra belə onun tərkibində müəyyən muqdar həll olmuş şəkildə C_1-C_4 qaz karbohidrogenləri qalır.Həmin qazlar,həmçinin yüngül fraksiyalar neft saxlandığı və bir çəndən başqa çənə verildiyi müddətlərdə neftdən ayrıla bilər,u isə öz növbəsində itkiyə,təbiətin çirklənməsinə səbəb olar.Buna görə də mədənlərin öoxunda neft rektifikasiya edilərək stabilləşdirilir.Stabilləşdirilmiş neftlerdə C_1-C_4 qaz karbohidrogenlərinin miqdarı 1% -ə qədər ,stabilləşdirilməmiş neftlərdə isə həmin qazların miqdarı 2-3% olur.

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

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

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

Burada, S_i – qaz karbohidrogeninin pikinin gətirilimiş sahəsi, mm^2; A – normal heksana görə dərəcə əmsalı, q/mm^2; m_2 – nümunənin kütləsi, q.

Dərəcə əmsalı (A) isə aşağıdakı kimi tapılır:

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

Burada, m_1 – hazırlanmış nümunədən (normal heksan və dodekan qarışığı) xromotoqrafa verilən qarışığın ketləsi, q; X – hazırlanmış qarışıqda normal heksanın kütlə payı, %; S – normal heksanın pikin sahəsi, mm^2.

Neft emulsiyalarının əmələ gəlməsində və stabilləşməsində səthi- aktiv maddələrlə yanaşı , neftdə kolloid hissəciklər şəklində , həll olmayan çox dispers bərk maddələrin də yüksək dərəcədə təsiri vardır.Belə maddələrə sülb parafinlərin mikrokristallarını, asfaltenləri, dəmir –sulfid və başqa mexaniki qarışıqları misal göstərmək olar.Göstərilən maddələr neft fazasında paylanmış

kiçik su damlaları üzərində möhkəm mexaniki pərdə əmələ gətirir ki, suyun ayrılmaına imkan vermir.

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

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

Neft və neft məhsullarının tərkibində suyun miqdarı dövlət standartından(0.3%) artıq olduqda,neft emalı qurğularında yaranmış təzyiq hesabına partlayış , metal səthlərinin korroziyası,boru və aparatların daxili səthlərində ərpin əmələ gəlməsi və nəticədə istilik keçirmənin pisləşməsi və.s kimi xoşa gəlməz hallar baş verə bilər.Ona görədə neft və neft məhsullarında olan su emaldan əvvəl vəsfi və miqdarı təyin edilir.

Mövcud vəsfi analiz üsulları neft və neft məhsullarının tərkibində həll olmuş emulsiya şəklində olan suyu aşkar etməyə imkan verir.Suyun vəsfi analizi şəffaflıq,Kliffor,reaktiv kağızı və çırtıltı kimi üsullarından istifadə etməklə aparılır.Bunlardan çırtıltıya görə suyun vəsfi analizindən daha çox istifadə olunur.

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

Mühazirə 12

Neftin susuzlaşdırılması. Neft və neft məhsullarında duzlar və mexaniki qarışıqlar

Neftin susuzlaşdırılması

Bildiyimiz kimi neft və neft məhsullarının tərkibində suyun olması, onun hansı formada olmasından asılı olmayaraq xoşagəlməz hal hesab olunur. Təyinat zamanı neftin tərkibində su olduqda, onun fiziki xassələrinə təsir edir və düzgün nəticələr alınmır. Neftin susuzlaşdırılması zamanı ilk növbədə onun tərkibində suyun hansı formada və nə miqdarda olmasından asılı olaraq, mövcud üsulların bu və ya digərindən istifadə olunur. Tədqiqat üçün götürülmüş neft nümunəsinin tərkibində suyun miqdarı çox olduqda, onun əsas hissəsi ayırıcı qıfda qalır, qalan hissəsi isə közərdilmiş $CaCl_2$ ilə ayrılır.

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

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

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

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

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

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

Neftin tərkibində duzlar

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

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

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

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

Son zamanlar konduktometrik və atom-adsorbsion üsullardan daha geniş istifadə olunur. Konduktometrik üsul elektrik keçiriciliyinin həm sabit, həm də dəyişəncərəyanla ölçülməsinə əsaslanır.Atom-adsorbsion üsuldan laboratoriya tədqiqatlarında neftin tərkibində olan duzların miqdarını təyin edərkən geniş istifadə olunur.

Neft və neft məhsullarında mexaniki qarışıqlar

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

Mexaniki qarışıqlar neft məhsullarının tərkibinə əsasən neftin emalı zamanı daxil olur. Emal zamanı boru və aparatlarda gedən korroziyanın

məhsulları, katalizator tozu, işlədilən gillərin hissəcikləri və mineral duzlar mexaniki qarışıq kimi neft məhsullarının tərkibinə daxil olur.

Neft ilkin emala verilməmişdən əvvəlonun tərkibində olan mexaniki qarışıqlar kənar edilməlidir. Əks halda mexaniki qarışıqlar sobanın və istidəyişdirici aparatların borularının səthində çökərək, istilikkeçirmə əmsalını kəskin aşağı salar və buna görə də yanacaq sərfi artar.

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

Mühazirə 13, 16

Neftin ilkin emalı

Neft və neft məhsulları

Neft- qaramtıl rəngə çalan, sudan yüngül (0,73-0,97q/sm^3) və suda praktiki olaraq həll olmayan, xarakterik iyli, yanar, özlü mayedir. Neft – qaz, maye və bərk halda olan müxtəlif karbohidrogenlərin qarışığından ibarətdir. Ona görə o, sabit temperaturda deyil, müəyyən temperatur intervalında qaynayır.

Neftin tərkibi –

Müxtəlif yataqlardan çıxarılan neftin tərkibi eyni olmur.Lakin onların hamısında karbohidrogenlərin 3 növü *alkanlar*, *tsikloalkanlar (naftenlər) və aromatik karbohidrogenlər* olur. Neftin tərkibinə qaz, maye və bərk halda olan müxtəlif karbohidrogenlər daxil olduğundan onun qaynama temperaturu da sabit deyil. Qeyd etmək lazımdır ki, müztəlif yataqların neftində həmin karbohidrogenlərin nisbəti eyni deyil. Məsələn, Qroznı və Fərqanə nefti alkanlarla, Bakı və Emba nefti tsikloalkanlarla, Tatarıstan və Başqırdıstan nefti isə aromatik karbohidrogenlərlə zəngindir. Karbohidrogenlərlə yanaşı neftdə oksigen- , kükürd- və azot –tərkibli üzvi maddələr də olur.

Dünyada neft ehtiyatları 550-600 mld ton qiymətləndirilir. Müasir dövrdə hər il dünyada 3 mld ton neft çəxarılır. Onun əsas hissəsi müxtəlif növ yanacaqların və sürtkü materiallarının istehsalında xammal kimi istifadə

olunur. Neft eyni amanda kimya sənayesi üçün qiymətli xammaldır. Neftdən ayrılan maddələrdən sintetik kauçuklar , dərman preparatları , sintetik ipəklər, sabunlar, plastik kütlələr, partlayıcı maddələr və bir çox digər məhsullar alınır. Yerin təkindən çıxarılan neft *xam neft* adlanır. Xam neft birbaşa tətbiq olunmur, onun emalından müxtəlif məhsullar alınır.

Neftdən texniki qiymətli məhsullar almaq üçün onu tərkibində həll olmuş qazları (əsasən metanı), duzları, suyu, naften turşularını ayırdıqdan sonra emal edirlər.

Sənayedə neftin iki cür emalı var – neftin ilkin emalə və ikinci emal.

Neftin ilkin emalı

Neftin ilkin emalı fiziki proseslərə əsaslanır. Xam neft qazlardan , sudan və mineral qarışıqlardan (qum, gil, mineral duzlar və s) təmizlənir. Sonra isə neft fraksiyalı distilləyə uğradılır. Proses rektifikasiya kolonunda aparılır.

Fraksiyalı distillə (rektifikasiya) – qarışığın komponentlərə ayrılma prosesidir.

Neftin tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin əksəriyyətinin qaynama temperaturları bir-birinə yaxın olduqlarından distillə zamanı saf maddələr deyil, müəyyən temperatur intervalında qaynayan fraksiyalar alınır.

Borulu sobada 350-400°C-dək qızdırılmış neft rektifikasiya kolonuna daxil olur. Rektifikasiya kolonunda deşikləri olan arakəsmlər üfüqi yerləşdirilmişdir. Rektifikasiya kolonunda neftin tərkibində maye halda olan komponentlərin fasiləsiz buxarlanması və kondensasiyası prosesi baş verir. Daha yuxarı boşqablarda daha aşağı temperaturda qaynayan fraksiyalar, aşağıda isə daha yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalar toplanır. Neftin ilkin emalından, əsasən aşağıdakı fraksiyalar alınır;

1) Qaz fraksiyası (rektifikasiya qazı, qaynama temperaturu 40°C –dək) tərkibinə CH_4-C_4H_{10} karbohidrogenləri daxildir. Əvvəllər bu qazlar məşəl üsulu ilə yandırılırdı. Hazırda həmin qazlar ayrılaraq ynacaq və kimyəvi xammal kimi istifadə olunur.

1) 40°C - dən 200°C - yədək toplanan fraksiya – ***benzin(qazolin)*** fraksiyasıdır. Bu fraksiyaya C_5H_{12}-dən $C_{11}H_{24}$ – ə qədər karbohidrogenlər daxildir. Ayrılan fraksiyanın sonradan distilləsi nəticəsində qazolin, təyyarə və avtomobil benzinləri alınır.

2) 150-250°C -də toplanan ***liqroin*** fraksiyasına C_8H_{18} – dən $C_{14}H_{30}$ –a qədər olan karbohidrogenlər daxildir. Bu fraksiya traktorlar, yük avtomobilləri və teplovozlar üçün yanacaq kimi tətbiq olunur.

3) 180-300°C - də toplanan ***kerosin*** fraksiyasına $C_{12}H_{26}$ –dən $C_{18}H_{38}$ - ə qədər olan karbohidrogenlər daxildir. Kerosini təmizləməklə ondan reaktiv təyyarələr və raketlər üçün yanacaq alırlar.

4) Sonrakı fraksiya (275°C- dən yuxarı) ***qazoyl*** fraksiyasıdır. Ondan qazoyl-dizel yanacağı alırlar.

Yuxarıda göstərilən 4 məhsul *açıq rəngli* neft məhsulları adlanır.

Neftin fraksiyalı distilləsi (ilkin emalı) məhsullarının qaynama temperaturunun artması sırası aşağıdakı kimidir:benzin, liqroin, kerosin, qazoyl, mazut.

Neftin ilkin emalıdan ayrılan benzin benzin fraksiyası az olduğundan (20%-dən az) neft məhsulları ikinci emala uğradılır.

Neftin ilkin emalı nəticəsində alınan fraksiyaların ümumi miqdarı adətən götürülən neftin miqdarının 40%-indən çox olmur. Benzinin çıxımı isə götürülən neftin 20%-indən az olur. Ona görə benzinin çıxımını artırmaq məqsədilə neftin ikinci emalı aparılır.

Neftin emalı məhsulları

Neftin ilkin emalında aparılan fraksiyalardan sonra qara rəngli özlü maye – ***mazut*** qalır. Mazut qazanxanalarda yanacaq kimi istifadə olunur. Onun əsas hissəsi vakuumda (aşağı təzyiqdə) yenidən distillə edilir. Bu şəraitdə mazutdan ***solyar yağları*** (ondan dizel yanacağı və sürtkü yağları), ***vazelin*** (kosmetik və dərman vasitələrinin əsası), ***parafin*** (şamların hazırlanmasında) alınır. Mazutun distilləsindən sonra alınan qalıq ***qudron*** adlanır. Ondan yollaraasfalt çəkilməsində istifadə edilri.

Mühazirə 17

Neftin karbohidrogen tərkibi. Müxtəlif neftlərin tərkibində parafinin miqdarı.

Neft parafin, naften, aromatik, hetereatomlu, qatran-asfalt və mineral maddələrin qarışığından ibarətdir. Neftin tərkibində göstərilən parafin,

naften, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı başqa sinif birləşmələrdən daha çox olub, onların miqdarı müxtəlif neft mədənlərindən çıxarılan neftlərdə geniş intervalda dəyişir.

Bütün yataqlarda olan neft və təbii yanar qazların karbohidrogen tərkibinin çox hissəsini parafinlər təşkil edir . Müxtəlif yataqlarda parafinlərin miqdarı müxtəlif olur. Ayrı – ayrı ölkələrdən çıxarılan və 500 ^{0}C-ə qədər qovulan fraksiyanın tərkibində olan parafinlərin miqdarı(kütlə,% -lə) aşağıda verilmişdir.

Balaxanı	4,3
Qroznı	23,7 ٪
Özeksuar	50,0
Ramaşkin ,Pensilvani (ABŞ)	50 –dən çox
Cənubi Borneo (İndoneziya)	

Neftin tərkibində olan parafin karbohidrogenlərinin ümumi miqdarı əsasən 25-30 ٪ (həll olunmuş qazlar nəzərə alınmadıqda)təşkil edir. Neftə həll olan qazların miqdarı nəzərə alındıqda isə parafinlərin miqdarı 40 -50٪ bəzi neftlərdə isə 50-70٪ çatır. Bununla yanaşı, tərkibində cəmi 10-15 ٪olan neftlərdə vardır. Neftin distilləsindən alınan traksiyalara orta malekul kütləsi və qaynama tempraturu artıqca parafin karbohidrogenlərinin miqdarı azalır .200-300 ^{0} C – də qovulan orta fraksiyanın tərkibində parafinlərin miqdarı 55-61 % -dən çox olmur, 500 ^{0}C –ə qədər toplanan fraksiyanın tərkibində isə onların miqdarı 19-5%qədər azalır. (bəzi yüksək parafinli neftlər istisna olmaqla).

Belə neftlərin distilləsi zamanı əvvəlcə prafinlərin miqdarı artır,daha ağır fraksiyalar üzrə isə onların miqdarı tədricən azalır.

Parafinlər neftin tərkibində üç aqreqat halında (qaz,maye,sülb) olur. Normal şəraitdə metan, etan, propan, n-butanizobutan və pentanın izomerlərindən isə 2,2 –dimetilpropan –qaz; tərkibində beşdən on altıya qədər karbon atomu (C_5-C_{16})saxlayan parafin kabohidrogenləri– bərk(sülb) aqreqat halında olur. Neft parafinləri normal və şaxəli qurluşda olub,onların nisbi miqdarı neftin növündən asılı olaraq geniş intervalda dəyişir. Belə ki, daha dərin çevrilmələrə məruz qalmış neftin tərkibində olan parafinlərin izomerlərindən normal qurluşlu parafinlər 50% və daha

çox olur. Miqdarca normal parafinlərlə müqayisədə ikinci yeri 2-metil, üçüncü yeri 3-metiləvəzli parafin tutur .Monoəvəzli parafinlər içərisində 2-metil və ya 3-metil törəmələrinin miqdarı daha çox olur. Bir karbon atomunda iki əvəzli izomer çox az olur. Bunlardan simmetrik qurluşlu izomerlər üstünlük təşkil edir.

Neftin tərkibində çox az miqdar metil qrupundan daha böyük (etil və.s)

Alkil qrupu saxlayan şaxəli quruluşlu parafinlərin olması da müəyyən edilmişdir .

Göstərilən qurluşlu parafinlərdən başqa müstəsna hallara da təsədüf edilir. Məsələn, Neft Daşları və Krasnadar neftlərinin tərkibində şaxəli karbohidrogenlər daha çox olur, bununla yanaşı Krasnadar neftlərinin tərkibinə Neft Daşları neftlərindən fərqli olaraq heksan, heptan və oktan demək olar ki, olmur.

Neft daşları mədənlərindən çıxarıla neftlərdən alınmış benzin fraksiyasını tərkibində olan parafinləri yarıdan bir qədər azını bir üçlü karbon atomu saxlayan, ondan az ikiəvəzli, daha az hissəsini isə üçəvəzli karbohidrogenlər təşkil edir .

Naften əsaslı neftlərin tərkibində olan parafin karbohidrogenlərinin 75 % ni və daha çox hissəsini izopaarfinlər təşkil edir. Jirnov neftlərindən ayrılan benzin fraksiyasının tərkibində olan şaxəli qurluşlu izomerlər içərisində ikiəvəzli karbohidrogenlər üstünlük təşkil edir. Bu neftlərin tərkibində naftel karbohidrogenlərinin ən sadə nümüyəndələri olan, tsiklopentan və tsikloheksanın olmaması aşkar edilmişdir. Şaxəli qurluşlu parafinlər neft fraksiyalarında qeyri-bərabər paylanır. Ponka – Siti neftlərindən onların miqdarının təxminən 50 %-i C_6-C_{10} fraksiyasının, 32,2%-i C_{11}-C_{17} fraksiyasının və ancaq 10,8 %-i C_{18}-C_{25} fraksiyasının tərkibinə daxil olur.

Mühazirə 18

Neftin tərkibində olan parafinlərin üç aqreqat halı: qaz, maye və sülb parafin karbohidrogenlər

Qaz parafin karbohidrogenləri xalis qaz , qaz kondensat və neftlə birlikdə neft yataqlarından çıxarılır .

1975 –ci il məlumatına görə dünya miqyasında tapılmış və istismara hazırlanmış təbii qazın miqdarı 50.10^{12} m^3-dən çox ,proqnoza görə isə 200.10^{12} m^3 –dir .Dünyada hər il çıxarılan təbii qazın miqdarı 1,5 .10 $^{12}m^3$təşkil edir .

Təbii qazlar xalis qaz yataqlarından çıxarılır .Bu qazlara quru qazlar deyilir. Quru qazların 93-98%-ni metan ,az bir hissəsini isə etan və propan təşkil edir.Bununla yanaşı elə təbii qazlar da olur ki , onun tərkibində bu qazların miqdarı çox olur ,molekul kütləsi nisbətən yüksək olan karbohidrogenlərin isə izinə təsadüf edilir .Təbii qazların tərkibində az miqdarda karbon ,azot və başqa təsirsiz qazlar da olur .Qaz yataqlarında yüksək təzyiq (25-30 Mpa olduğuna görə,maye karbohidrogenlər qazda həll olmuş şəkildə olur.Qazın tərkibində olan kondensatın miqdarı sonuncunun tərkibindən,layın təzyiqi və temperaturundan asılıdır.Müxtəlif qaz yataqlarından çıxarılan təbii qazların tərkibində olan mayekarbohidrogenlərin miqdarı çox geniş intervalad (40-600$sm^3\backslash m^3$) dəyişir

Təbii qazlar neftlə birlikdə də çıxır .Neftlə birlikdə çıxan qazlara yağlı və yaş qazlar da deyilir . Neft yer səthinə çıxarıldıqda təzyiqin aşağı düşməsi nəticəsində onun tərkibində olan həll olmuş qazlar ayrılır .Bu zaman ayrılan qazlar özlərilə birlikdə müəyyən qədər yüngül maye karbohidrogenlərini də aparır Müxtəlif üsullarla ayrılmış maye fraksiyaya qaz benzinini və yüngül benzin də deyilir.Bu fraksiyadan müxtəlif məqsədlər üçün də istifadə olunur. Təbii qaz ,qaz kondensat yataqlarından da çıxarılır. Qaz kondensat yataqlarının 1500 metrdən dərin laylarında qaz və maye komponentləri bir fazada olur.Yəni maye komponentlər qaz karbohidrogenlərində həll olur və çıxarıldıqda təzyiqin düşməsi nəticəsində ilk növbədə ağır və sonra isə nisbətən yüngül karbohidrogenlər kondensatı ayrılır.Kondensatın qazdan ayrılma anındakı təzyiqə kondensləşmə təzyiqi deyilir. Kondensat ,ola bilər ki,qaz yer səthinə çıxarılarkən,yaxud da layda təzyiqin azalması ilə ayrılsın.Sonuncu halda ayrılan kondensatın xeyli hissəsi laylarda olan suxurlara hoparaq orada qalır.Çıxarılan qazlar tərkibində həll olmuş maye karbohidrogen buxarları ilə birlikdə xüsusi kondensləşdirici qurğulara verilir,orada müəyyən təzyiq

və temperaturda maye hissə ayrılır.Ayrılan "quru"qaz,quyuların təzyiqini 12-20%artıra bilən təzyiqə qədər kompressorda sıxılaraq,neft mədənlərində olan xüsusi quyulara vurulur və nəticədə həmin quyunun məhsuldarlığı artır.Ayrılan qazın artıq hissəsi isə yanacaq və kimya sənayesində xammal kimi işlədilir.Kondensat xam və stabil olur.Verilmiş temperatur və təzyiqdə mədən seperatorlarında ayrılan maye kondensata xam kondensat deyilir.Xam kondensatın tərkibində müəyyən miqdar həll olmuş şəkildə qaz karbohidrogenlərdə də qalır.Qazsızlaşdırılmış xam kondensatdan alınan maye qarışığına isə stabil kondensat deyilir.

Müxtəlif qaz –kondensat yataqlarından çıxarılan stabil kondensatın miqdarı geniş intervalda (5-10 sm^3/m^3-dən 300-500sm^3/m^3-ə qədər və daha çox)dəyişir.Bu qazların tərkibində 2-5% və daha çox maye karbohidrogenlər olur.

Qaz-kondensat yataqlarındakı qazların tərkibində çox miqdarda metan,həmçinin benzin ,kerosin və dizel fraksiyalarının tərkibinə daxil olan yüksək molekullu karbohidrogenlər olur.

Neftlərdə olduğu kimi,kondensatların da kimyəvi tərkibi parafin,naften və aromatik sıra karbohidrogenlərdən ibarətdir.Lakin göstərilən sinif karbohidrogenlərin kondensatlarda paylanması aşağıdakı bir sıra xüsusiyyətlərə malikdir:kondensatdan ayrılan benzin fraksiyasında aromatik karbohidrogenlərin miqdarı,neft benzinlərində olan aromatik birləşmələrin miqdarından çox olur;elə benzin fraqksiyaları olur ki,onun tərkibində naften və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çoxdur;benzin fraksiyasının tərkibində parafin karbohidrogenlərin miqdarı nə qədər çox olursa,aromatik sıra birləşmələrinin miqdarı o qədər az olur;şaxəli quruluşlu parafinlərin miqdarı normal quruluşlu parafinlərdən az olur.Xalis qaz yataqlarından çıxan qazlardan fərqli olaraq,qaz-kondensat yataqlarından çıxarılan qazların tərkibində molekulunda dörd və daha çox karbon atomu saxlayan müxtəlif karbohidrogenlər və onların törəmələri olur.Cədvəldə göründüyü kimi,kondensatın 70-90-%-i benzinin (30-200^{0}C),10-30%-i isə dizel fraksiyasının payına düşür.Ayrılan kondensat fraksiyalarından benzin,dizel və reaktiv yanacaqlarının alınmasında ,eləcə də termokatalitik çevrilmələrdə və başqa istiqamətlərdə istifadə olunur.

Qaz karbohidrogenlərindən (metan,etan,propan,butan)məişətdə yanacaq,neft-kimyəvi və üzvi sintezdə isə xammal kimi istifadə olunur.
Tərkibində beşdən on altıya qədər karbon atomu saxlayan parafin karbohidrogenləri maye halında olur.Bəzən bu qrup karbohidrogenlərə orta parafinlər də deyilir.Yanacaqların (benzin,kerosin,dizel)tərkibinin əsas hissəsini maye parafin karbohidrogenləri təşkil edir .Parafinlərin C_5-dən C_9-a qədər olan nümayəndələri benzin fraksiyasının tərkibinə daxil olur.
Müxtəlif yerlərdən çıxarılan neftlərdən ayrılan benzin fraksiyalarının analizi göstərir ki onun tərkibinin əsas hissəsinin karbohidrogenlərinin ən sadə nümayəndələri təşkil edir .Lakin Neft Daşaları və Anastasiyev – Trodski neft mədənlərindən çıxarılan neftlər istisnalıq təşkil edir Belə ki buneftlərin tərkibindən uzun yan zəncir saxlayan və daha çox şaxələnmiş karbohidrogenlər də olur .
Eyni intervalda qaynayan benzinlərin tərkibində olan fərdi paarfin karbohidrogenlərinin analizindən alınan nəticələr göstərmişdir ki fraksiyanın tərkibində olan pparafinlərdən əsas yeri normal ,az bir hissəsini 2-3 metiləvəzli parafinlər tutur
Heksanın bütün 5 izomeri, heptanın 9 izomerindən 7-si,oktanın 18-izomerindən 16-sı nonanın 35 nəzəri izomerindən 24 identifikasiya edilmişdir
Müasir fiziki analiz üsulları ilə müxtəlif neftlərdən ayrılan benzinlərin tərkibində olan parafin ,naften (C^5 C^6)aromatik karbohidrogenlərin 90%-nin quruluşları müəyyən edilmişdir .A1.A Petrovun təsnifatı üzrə çox sayda müxtəlif neftlərdən ayrılan benzinlərdə n-parafin və izoparafinlərin paylanmasını əsas qanunauyğunluqları dəqiq öyrənilmişdir .Bu zaman ayrılmış əsas 3 növ benzin daha diqqətə layiqdir .A^1 parafinli neftlərdən alınan benzin tərkibcə bir –birinə çox yaxındırlar .Burada normal və izoparafin izomerləri arasında olan nisbət çox kiçik intervalda dəyişir .A^2növ neftlərdən alınan benzinlərdə normal parafinlərin miqdarı xeyli aşağı olur .,izoparafinlərin miqdarı isə təxminən A^1 növ neftlərin benzinlərindəki kimi olur .Nəhayət B növ neftlərdən alınan benzinlərdə izomerlərin anomal paylanma halları müşahidə olunur .Bu növ neftlərdə C_5-C_8karbohidrogenləri içərisində hem-və vits -əvəz olunmuş

quruluşların qatılığı çox yüksək olur .Neftin distilləsi zamanı C_{10} və ya daha yüksək maye parafin karbohidrogenləri orta faraksiyaların tərkibinə daxil olur .Neftin orta fraksiyalarının karbohidrogen tərkibinin tətqiqi çox çətindir.Çünki bu fraksiyaların tərkibinə karbohidrogenlərlə yanaşı ,heteroatomlu qatran birləşmələr də daxil olur.Buna baxmayaraq ,bu istiqamətdə xeyli işlər görülmüşdür .Belə ki ,180-200 ,200-300 və 300-350^{0}C fraksiyaları adsorbsion xromatoqrafda (silikogel üzərində) iki hissəyə ayrılmışdır 1)parafin və tsikloparafinlər qarışığı 2)aromatik və kükürdlü birləşmələr qarışığı .n-Parafinlər qarışıqdan karbomidlə kompleksəmələgəlmə üsulu ilə ayrılaraq ,sonra adi QMX –in köməyi ilə indentifikasiya edilmişdir .Tiokarbamidlə ayrılmış karbohidrogenlər şaxəli qurluşlu parafinlər və n-parafinlərlə yanaşı müəyyən miqdartsikloparafinlər də saxlayır.

Romaşkin neftinin 300-350^{0}Cfraksiyasının tiokarbamidlə əmələ gətirdiyi kompleksin tərkibi 60 %n-parafin və =40% izoparafin və tsikloparafinlərdən ibarət olması müəyyən edilmişdir .Tətqiqat zamanı kömür üzərində adsorbsion xromatoqrafiyanını köməyi ilə doymuş karbohidrogenlər qarışığından n-parafnlərin ayrılması üçün üsul işləndi .Bu üsul təkminləşdirilərək çətin ayrılan neft neft karbohidrogenləri qarışığından şaaxəli qurluşlu parafin və tsikloparafinlərin ayrılması üçün tətbiq edildi .

Romaşkin və Orlan neftlərindən ayrılan 180-350^{0}C distilatlarının tərkibində C^{11} –dən (undekan)C^{20} –yə (eykozan)qədər normal parafinlər tapılmışdır.MDB və başqa ölkələrin 77 neftindən ayrılan kerosin fraksiyasının tərkibinin analizi göstərmişdir ki onda dekanın (C^{10})on izomeri iştirak edir .Bəzi izomerlər qismən ayrılıb qalanların əksəriyyəti isə spektofotometrik üsulla müəyyən edilib .Qeyd olunan fraksiyanın C_{11}-C_{16} karbohidrogenlərindən undekan,dodekan,tri-,tetra-,penta-və heksadekan müəyyən edlmişdir .

Al .A.Petrov müxtəlif növ neftlərdən alınan orta və ağır fraksiyalarda parafinləri analiz etmək üçün QMX–dən və kütlə spektroskopiyasından istifadə edilmişdir .Nəticədə mono və dimetiləvəzli C_{11}-C_{15} parafinlərin

miqdarı təyin edilmişdir .Simmetrik qurluşlu metiləvəzli(5-metilnonan,6-metilundekan) parafinlərin miqüdarı başqa parafinlərə nisbətən az olur .

İndiki dövrə qədər neftin fərdi karbohidrogen tərkibinin analizi nəticəsində 600-dən çox karbohidrogen ayrılmış və qurluşları təyin olunmuşdur.Normal qurluşlu parafinlər daha yaxşı öyrənilmişdir.

Son vaxtlar neftin tərkibində psevdo–və qeyri müntəzəm qurluşlu izoprenanların olması da aşkar edilmişdir.Psevdomüntəzəm və qeyri–müntəzəm izoprenoidlərin parafin zəncirinin parçalanması nəticəsində əmələ gəlməsi imkanı göstərilmişdir .

Normal şəraitdə C_{16}və daha yüksək parafinlər sülb (bərk) halda olurlar.Sülb parafinlər bütün neftlərin tərkibində olur.Parafin əsaslı neftlərin tərkibində onların miqdarı daha çoxdur(7-12%)Neftin tərkibində olan sülb parafinlər fiziki,kimyəvi xassələrinə və kristal quruluşuna görə iki qrupa bölünür:parafinlər və serezinlər.Ərimə temperaturu parafinlərlə eyni olan serezinlərin özlülüyü,şüasındırma əmsalı,molekul və xüsusi kütlələri yüksək olur.Sülb parafinlərinin ərimə temperaturu 50-55^{0}C,qaynama temperaturu 550^{0}Colduğu halda,serezinlərin ərimə temperaturu 65-88^{0}C,qaynama temperaturu isə 600^{0}C-dən yüksək olur.Parafinlərin molekul kütləsi 300-dən 450-ə,serezinlərin isə 500-dən 750-yə qədər olur.Neft parafinləri-tərkibi daha çox müxtəllif molekul kütləli parafinlərdən ibarət qarışıqdır.Serezinlərin əsas komponentləri isə normal və daha çox izopquruluşlu yan zəncir saxlayan naften karbohidrogenləridir.Serezinlərin tərkibinə daxil olan,uzun alkil zəncirində aromatik həlqə saxlayan birləşmələrin miqdarı isə az olur.Onların nisbəti serezinin ayrıldığı neftin təbiətindən asılıdır.

Serezinlərin kimyəvi tərkibi hələ də tam öyrənilməmişdir.Belə ki,bəzi tədqiqatçıların fikrincə, serezinlər əsasən yüksək molekullu normal parafinlərdən ibarətdir.Lakin bir sıra işlərdə isə serezinlərin uzun yanzəncirli tsikloparafinlərdən ibarət olması təsdiq edilmişdir.Bundan başqa,onların tərkibində şaxəli parafinlər,az miqdarda normal parafinlər və cüzi miqdarda alkilaromatik karbohidrogenlər də olur.

Serezinlərin parafinllərə nisbətən kimyəvi cəhətdən az davamlıdır.Serezinlər tüstülənən sulfat və xlorsulfon turşuları ilə

sürətlə,parafinlər isə çox zəif reaksiyaya daxil olur.Parafin və serezinlərin tərkibini tədqiq etmək məqsədi ilə nitrolaşma reaksiyasından istifadə olunmuşdur.Məlumdur ki,şaxəli quruluşlu parafinlər nitral turşusu ilə üçlü,n-parafinlər isə ikili nitrobirləşmələr əmələ gətirir.Bununla da neft parafinlərinin 25-35%,neft serezinlərinin isə daha çox izoparafinlər saxlaması aşkar edilmişdir.Sülb parafinlər yüksək parafinli neftlərin parafin distillatlarından və ya yağ distillatlarının seçici həlledicilərlə deparafinləşməsindən ayrılan qaçın təmizlənməsindən alınır.Qaç-bərk parafinlərdən və az miqdar yağ distillatının qarışığından ibarətdir.

Təbiətdə serezinlərə bərk halında,naften əsaslı neftlərin tərkibində rast gəlinir. Parafinlərin tərkibindən serezinləri təcrubi olaraq ayıərmaq mümkün deyil.Serezin saxlayan neftlər uzun müddət saxlandıqda onlar qara çöküntü şəklində ayrılır.Bu zaman neftin tərkibində olan mineral qarışıqlar vəqatran maddələr də həmin çöküntünün tərkibinə daxil olur.

Ozokerit tərkibli qazıntıları üzvi həlledicilərdə həll edib,sonra isə ekstraksiya üsulu ilə ayrılmış ozokeriti sulfat turşusu və ağardıcı gillərlə təmizləməklə ağ,sarı və çəhrayı rəngli serezinlər almaq olar.

Parafin vəserzinlərdən radiotexnika və elektrotexnikada eləcə də şam,kağız, kibrit, dəri ətriyyat və s.kimi müxtəlif istehsal sahələrində geniş istifadə olunub. Sülb parafinlərdən neft-kimyəvi sintezdə,o cümlədən sintetik yağ turşuların,spirtlərin və s.alınmasıda,serezinlərdən isə xüsusi məqsədli kağız istehsalında,arı pətəyinin hazırlanmasında istifadə olunur.

Mühazirə 19

Neftin parafin sırası karbohidrogenlərinin xassələri

Parafinlərin fiziki vəkimyəvi xassələri haqqında üzvi kimya kursunda ətraflı məlumat verilmişdir.Bu dərslikdə isə onların neft-kimyəvi proseslər üçün çox vacib olan bəzi fiziki və kimyəvi xassələri haqqında daha ətraflı məlumat verilir.

Fiziki xassələri.Parafin molekullarında karbon atomları bir-birilə sadə əlaqələrlə birləşərək xətti və ya ziqzaqşəkilli şaxələnmiş zəncirlərdən ibarət olub,bir müstəvi üzərində yerləşirlər.Parafinlərin rentgen-struktur analizi

nəticəsində C-C-əlaqəsinin uzunluğu 0,54nm,C-H-əlaqəsinin isə 0,109nm olması müəyyən edilmişdir.Normal şəraitdə metan sırası karbohidrogenləri tetraedr quruluşuna malik olub,onların qaz halında valent bucaqlarının qiyməti 1090281,kristal quruluşunda isə həmin bucağın qiyməti 20artıq olur.

Parafin karbohidrogenlərinin fiziki xassələri onların quruluşundan və molekul kütlələrindən asılı olaraq nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir.

Normal quruluşlu parafin molekulları maye fazada yaxşı qablaşdıqları üçün onların qaynama tempraturu və sıxlıqları eyni sayda karbon atomu saxlayan şaxəli parafinlərin qaynama temeraturu sıxlıqlarından yüksək olur Parafinlərin molekul kütlələri artıqca onların şüasındırma əmsalları ,ərimə tempraturları və xüsusi kütlələri artır .Ərimə tempraturu moleku kütləsindən başqa onların qurluşundan da asılıdır .

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi sülb parafinlər kristal quruluşa malik olurlar.Kristal qəfəsində molekulların qablaşması onların qurluşundan asılı olub,ərimə tempraturuna əsaslı dərəcədə təsir göstərir .Belə ki,molekul simmetrik olduqda ,onun kristal qəfəsində yerləşməsi də asan olur və nəticədə kristal qurluşu davamlı ərimə temperaturu yüksək olur .

Eyni sayda karbon atomu saxlayan üç sinif karbohidrogenlərdən parafinlər daha çox hidrogen saxlayır və buna görə də onların xüsusi kütləsi və şüasındırma əmsallarının qiymətləri dah aşağı olur .Karbohidrogenlərin bu xassələrindən təcrübədə analitik məqsədlər üçün istifadə olunur .

Parafinlər neftdə molekulyar və assosiosiya olunmuş vəiyyətdə olur Mollekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi onda birdən bir neçə kilocoula qədər (bir molda)ola bilər.Bu qiymət kimyəvi əlaqələrin qırılması üçün lazım olan enerjidən xeyli aşağıdır.İstər kiçik,istərsə də iri parafin molekulları arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri mövcuddur.Lakin kiçik molekullar arasında təsir qüvvələri o qədər kiçik olur ki,adi temperatuirda onlar assosiasiya etmirlər.Assosiatın parçalanması üçün mühitin bir qədər həlledici təsiri kifayətdir.Ona görə də benzin fraksiyasında assosiat aşağı temperaturda (mənfi 70-100°C)müşahidə olunur.

Neft məhsulları üçün ən vacib parametrlərdən biri də onların yanma istiliyidir.Naften və aromatik sıra karbohidrogenlərinə nisbətən

parafirinlər daha çox hidrogen saxlayır.Buna görə də parafinlərin istilik tutumu,yəni yanma istiliyi daha yüksək olur.Metanın yanma istiliyi 50107kC/kq,heksanın 45276kC/kq,eykozanın 44386kC/kq-dır.Parafinlərin xüsusi kütləsinin aşağı olmasına görə onların həcmi yanma istilikləri,eyni sayda karbon atomu saxlayan başqa sinif karbohidrogenlərin yanma istiliyindən yüksək olur.Molekulda karbon atomlarının sayı artdıqca parafinlərin yanma istiliyi də artır.

Neft karbohidrogenlərinin istismar və texnoloji göstəricilərinin ən əhəmiyyətlilərindən biri də onların özlülüyüdür.Parafinlərin molekul kütləsi artdıqca onların özlülüyü (eyni temperaturda)artır.Lakin parafinlərin özlülüyü başqa sinif karbohidrogenlərə nisbətən daha aşağı olur.

Temperaturun dəyişməsi ilə parafinlərdə faza keçidləri,yəni kristallaşma,ərimə,bir kristal quruluşdan başqa quruluşa keçid,birfazanın başqa fazada doyması və ya ifrat doyması baş verir.Bu dəyioşmələr molekullararası qarşılıqlı təsirin təbiəti ilə izah olunur.

Sülb parafin molekulları nizamlanmış şəkildə bir neçə kristal quruluş əmələ gətirir.Kristallaşma prosesi iki mərhələdə baş verir.Kristal mərkəzlərinin yaranması və bu mərkəzlərin böyüməsi.İkinci mərhələnin özü də çox pilləli prosesdir.Bu propses müxtəlif səbəblərdən məs:mexaniki gərginliyin yaranması nəticəsində istənilən aralıq mərhələdə dayana bilər.Monokristallar xüsusi şəraitdə əmələ gəlir.Kristallaşmanın hər iki mərhələsi temperaturdan çox ciddi asılıdır.Temperaturu aşağı saldıqda,kristal mərkəzlərinin yaranması üçün şərait yaranır və molekulların mütəhərrikliyi azlır.Parafinlərin əksəriyyəti bir çox allotropik modifikasiyalar-heksaqonal,triklinik,monoklinik və ortarombiq kristallar əmələ gətirir.

Parafin karbohidrogenləri çox yaxşıdielektrikdir.Sülb parafinlərin dielektrik nüfuzluğu 20°C-də 2,2,xüsusi elektrik müqaviməti 10^{15}-10^{18}Om.sm-dır.Buna görə də molekul kütləsi yüksək olan texniki parafin qarışığından izoləedici kimi,radiotexnika və elektrotexnika sənayəsində istifadə olunur.

Kimyəvixassələri.Kimyəvi xassələrinə oksidləşmə,halogenləşmə,nitrolaşma, dehidrogenləşmə,aromatikləşmə,izomerləşmə,sulfoxlorlaşma,və sulfooksidləşmə kimi reaksiyaları göstərmək olar.

Mühazirə 20

Neftin naften sırası karbohidrogenləri. Naften pasportu

XIX əsrin 70-ci illərində Markovnikov və Oqlobin Bakı neftlərinin tərkibində tsiklik qurluşlu $C_n H_{2n}$sırası karbohidrogenlərinin olmasını göstərmişlər .Onlar tsiklopentan ,tsikloheksan ,metiltsiklopentan və başqa birləşmələri aşkar etmişlər .Bu birləşmələr polimetilen karbohidrogenlər və ya tsikloparafinlər ,müasir nomeklatura ilə tsiklanlar ,Markovnikov tərəfindən isə naftenlər adlandırılmışdır .

Neftin tərkibində olan naften (tsiklan)sırası karbohidrogenlərini tsikldə olan metilen qruplarının sayına görə dörd ,tsiklin (həlqənin)sayına görə isə üç qrupa bölmək olar :monotsiklik (bir-həlqəli)bitsiklik (ikihəlqəli),tritsiklik (üçhəlqəli)və politsiklik(çox həlqəli)naftenlər .Monotsiklik naftenlər özləri də iki cür olur .beşüzvlü naftenlər və onun törəmələri ,altıüzvlü naftenlər və onun törəmələri.Ikinci və üçüncü qrup naftenlər isə beş və ya altıüzvlü həlqələrdən və eləcədə onların birgə müxtəlif kombinasiyalarından ibarət olur.

Neftdə təbii üzvi birləşmələr sırasında tsiklanlar xüsusi yer tutur :onların miqdarı 25%-dən 75%-ə qədər dəyişir .Neftin distilləsindən alınan bütün fraksiyalarda naftenlərin nümayəndələri iştirak edir .Fraksiyalar üzrə onların miqdarı artır ,daha yüksək tempraturda qaynayan yağ fraksiyalarında aromatik qurluşlu hibrid birləşmələr hesabına azalır .Bakı və Emba neftləri tsiklanlarla (40-60%)daha zəngindir .Ayrı –ayrı fraksiyalarda onların miqdarı neftə görə 60-80%-ə çatır .

Neftin tərkibində beş və altıüzvlü monotsiklik birləşmələr daha davamlı olur və miqdarca üstünlük təşkil edir .Neftin yüksək fraksiyaları ,həmçinin müxtəlif qurluşlu bitsiklik və tritsiklik ,xüsusilə ikji ümumi karbon ,atomlu naftenlər də saxlayır .

Uzun yan zəncirli monotsiklanlar iki və ya üç kiçik radikallarla əvəz olunmuş tsiklanlara nisbətən termodinamiki cəhətdən az davamlı olurlar
Naftenlərin quruluş növünə görə paylanması neftin tərkibi və fraksiyanın qaynama temperaturu intervalı ilə müəyyən olunur .Belə ki,monotsiklik naftenlər 300^0C -ə qədər qaynayan fraksiyaların,bitsiklik naftenlər 160^0C-dən 500^0C-ə qədər qaynayan (400^0C-dən sonra onların miqdarı nəzərə çarpacaq qədər azalır .),tritsikliklər isə 350-400^0C-dən yüksəkdə qaynayan fraksiyaların tərkibinə daxil olur.
İstənilən neftin yüksək fraksiyalarının xeyli hissəsi naften karbohidrogenlərdən ibarətdir .
Naften sırası karbohidrogenlərinin fərdi qurluşunu və fəza izomerlərini müəyyən etmək çox çətindir .Hələlik benzin fraksiyasından tsiklopentan və tsikloheksanın 50-yə qədər ,neftlərdə isə 150-yə qədər nümayəndələri ayrılaraq xassələri öyrənilmişdir .Tsiklanların tətqiqində struktur –qrup analizindən geniş istifadə olunur .
Molekulunda 1-dən 5-ə qədər naften həlqəsi saxlayan naftenlərin qatılığını təyin etmək üçün kütlə spektroskopiyası üsulu işlənib hazırlanmışdır. Molekulda tsiklərin sayından asılı olaraq ,naftenlərin nisbi qatılıqlarının paylanmasına ***naften pasportu*** deyilir .
Müxtəlif region neftlərinin naften pasportlarının xarakterlərinin bir-birindən fərqli olması müəyyən edilmişdir.Məs.cənubi xəzər neftlərində başqa region neftlərindən fərqli olaraq,bi-və tetratsiklik naftenlər üstünlük təşkil edir .Naften pasportunun ümumi qanunauyğunluğuna görə mono-bitsiklanlar başqa naftenlərə nisbətən üstünlük təşkil edir.\Əksər neftlər üçün ümumi naftenlərə görə,mono-bə bitsiklanların miqdarı 50-60%olduğu halda pentatsiklik qurluşluların miqdarı 10% çox olmur.Neftlərin naftanlı pasportunda əsaslı fərqi mono-və bitstiklanların nisbətində daha aydın görmək olur. Elə neftlər vardır ki,bu karbohidrogenlərin miqdarı təxminən eyniodir və eləcədə monotsiklanlar bitsklanlara görə üstünlük təşkil edir.Onun əksinə olaraq n-parafinlərin miqdarı az olan neftlərdə adətən bitskanlar miqdarca monotsiklanalardan üstün olur.Bir qayda olaraq,molekulunda tsiklilərin sayı artıqcapolitsiklik naftenlərin qatlılığı azalır.

Naften karbohidrogenlərin tərkibi alkanlara nisbətən daha stabildir və onlar ilkin ana məhsulun genetik xüsusiyyətlərini özündə saxlayır.
Neftin naften pasportu ilkin üzvi birləşmənin çevrilmə məhsulları ilə əlaqədardır.
Neftin mənşəyinin müəyyən edilməsində pristan-fitan nisbəti ilə yanaşı naftin pasportundan da istifadə oluna bilər.

Mühazirə 21
Neftin tərkibində olan monotsiklik naftenlər

Molekulunda beşdən səkkizə qədər karbon atomu saxlayan monotsiklik naftenlər əsas etibarı ilə q.b – 125 ^{0}C fraksiyasının tərkibinə daxil olur.
Onların bu fraksiyada ümumi miqdarını müəyyən etmək üçün tipik mədənlərin neftləri tədqiq olunmuşdur.

Neftdə tsiklopentanın miqdarı çox azdır. Naftenlərə görə onun maksimum miqdarı 0.3% olur. Surqut neftlərində metiltsiklopentanın miqdarı 24.5% - ə çatır. Bakı neftlərində isə praktiki olaraq olmur. Tsiklopentan sırası karbohidrogenlərin əsas hissəsini C7 - karbohidrogenləri təşkil edib, bir çox neftlərdə, o cümlədən Qroznı , Surqut və Paromay neftlərində onların miqdarı 40 - 48.5% olur. Bakı neftlərində tsiklopentan və metiltsiklopentanın izləri olduğu halda, C7 - tsikloparafinlərin miqdarı 28% - ə çatır.

C7 - karbohidrogenlərindən daha davamlı olan 1,2 və 1,3 - dimetiltsiklopentanlar miqdarca üstünlük təşkil edir. 1,1 - Dimetiltsiklopentan və etiltsiklopentanın miqdarı 1,2 - və 1,3 - dimetiltsiklopentanlardan nəzərə çarpacaq qədər az olur.

Göstərilən fraksiyada C8 - tsiklopentanlarının miqdarı daha çox olur. Belə ki, Qroznı parafinli neftlərində C8 - tsiklanların miqdarı 29.5%, Bakı neftlərində hətta 88% olur. Neftdə tsikloheksanın sırası karbohidrogenlərinin miqdarı geniş intervalda dəyişir .

Tsikloheksanla müqayisədə sərbəst enerjisi aşağı olan metiltsikloheksanın miqdarı 2-6 dəfə çox olur Bir sıra neftlərdə

metiltsikloheksanmiqdarına görə (36,5-50%)neftin əsas komponenti hesab olunur Q.b-125^0 Cfraksiyasında C_8-alkiltsikloheksanların miqdarının daha çox (35-94,5%)olması müəyyən olunmuşdur .

C_8 –Tsikloheksan sırası birləşmələrin içərisində 1,1-dimetiltsikloheksanın çox az miqdarda olması müşahidə edilmişdir

C9 - Tsikloheksan karbohidrogenlərinin tərkibinə nəzər saldıqda onların içərisində hem - , di - və triəvəzlitsikloheksanların olması görünür. Onların müxtəli neftlərdə miqdarca fərqi o qədər də çox deyildir. Ancaq hem - əvəzli tsikloheksanlar içərisində termodinamiki cəhətdən daha davamlı olan 1,1,3 - trimetiltsikloheksan miqdarca 1,1,2 - və 1,1,4 - trimetiltsikloheksanlardan(3-15%) xeyli çoxdur.Üçəvəzli tsikloheksanlar içərisində 1,2,4-trimetiltsikloheksan (61-80%)üstünlük təşkil edir ,1,3,5-trimetiltsikloheksanlardan isə izlərinə təsadüf edilir .Diəvəzli tsikloheksanlardan 1-metil -3-etilsikloheksanın miqdarı ,1-metil -4-etilsikloheksandan 1,5-2 dəfə çoxdur.Bu konformasion analiz prinsipləri əsasında ,kimyəvi əlaqəsi olmayan atomlarıpn qarşılıqlı təsirinin minimum olması ilə izah edilə bilər.B u halda fəza izomerlərinin termodinamki cəhətdən nisbi davamlılığı,əvəzedici metil-etil radikallarının hidrogen atomlarının(fəzada)qarşılıqlı təsir enerjisi ilə təyin olunur.Belə təsir sis-izomerlər üçün xarakterik olub,radikalların həcmi artdıqca həmi təsir də artır.

1,3 Dimetiltsiklopentan molekulunda hər iki fəza izomerində (sis- və trans)metil qrupları arasında qarşılıqlə təsir olmadığından onların termodinamiki davamlılığı praktiki olaraq eyni olur.

1,2,3-Trimetiltsiklopentan molekulunda da həmçinin trans,trans-izomer termodinamiki cəhətdən daha davamlıdır

Mühazirə 22

Politsiklik naftenlər. Yüksək temperaturda qaynayan fraksiyanın tərkibinə daxil olan naftenlər

Neftin yüksək fraksiyalarında çoxlu miqdarda tsikloparafinlər olur. Hətta parafinli Suraxanı, Qroznı neftlərindən ayrılan 400 - 4500C

fraksiyasında tsiklanların miqdarı 70-80% - ə çatır. Həmin birləşmələr uzun yan zəncirli bir və ya bir neçə həlqəli, o cümlədən kondensləşmiş nüvəli naftenlər olub, adi temperaturda bərk halda olurlar. Bitsiklik naftenlər 4 növdə olur: **a) körpülü kondesləşmiş, b) kondensləşmiş, v) izolə olunmamış, q) izolə olunmuş.**

30-cu illərdə N.D.Zelinski ilk dəfə olaraq bitsiklik karbohidrogenlərdən hidrindan və dekalinin neftdə olmasını müəyyən etdi.AL.A.Petrov Palçıq Təpəsi neftindən termodiffuziya üsulu ilə C_8-C_9 bitsikllik karbohidrogenlərinin konsentratını ayıraraq identifikasiya etdi.

F.D.Rossin neftdən trans-dekalin və sis-pentalanı (bitsiklo-[3,3,0]oktan)ayıraraq identifikasiya etdi.Lindeman və Turqo isə Kaliforniya neftlərindən termodifuziya üsulu ilə norbornen və onun metiləvəzli homoloqlarını,həmçinin bitsiklo [3,3,0]oktan,bitsiklo-[3,2,1]oktan,bitsiklo[2,2,2]oktan,trans-və sis-bitsiklo[4,3,0]nonanı ayırmışlar. bir sıra neftlərdə quruluşları aşağıda göstərilən bitsiklik naftenlər və onların metil və-dimetiləvəzli homoloqlarının olması da aşkar edilmişdir.

Neftdə norbornan sırası karbohidrogenlərinin miqdarı çox azdır.C_8-C_{10} bitsiklanlar içərisində bitsiklol -[3,2,0]oktan və xüsusilə bitsiklo -[3,3,0]oktan sırası karbohidrogenlərinin miqdarı daha çox olur.Pentalan sırası bitsiklanlarının -bitsiklo-[3,3,0]oktanların miqdarı C_9-C_{10} bitsiklanlardan 40%çox olur.

Neftdə yayılmış bitsiklanların miqdarı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir.

Bitsiklik kondensləşmiş həlqəli >körpülü kondensləşmiş>izolə olunmamış.

Kondensləşmiş bitsiklanlardan trans –pentalan molekulunda gərginllik böyük olduğundan ona neftin tərkibində təasadüf olunmur, neftin tərkibində onun yalnız sis-izomeri olur.

C_{10} bitsiklanlardan neftdə termodinamiki cəhətdən davamlı trans-dekalinin miqdarı daha çox,sis-dekalininki isə daha az olur.Məsələn,Palçıq Təpəsi neftlərini tərkibində onun trans-izomerlərinin miqdarı (neftə görə) 0,27% olduğu halda,sis-izomerlərinki 0,02%olur.

Neftdə bütün C_{10}, C_{11}, C_{12} bitsiklanlarının miqdarının yarısı dekalin sırası karbohidrogenlərinin payına düşür.

Kondensləşmiş sistemli altıüzlü bitsiklik birləşmələr - bitsiklo[4,4,0]dekan(dekalin)sırası neftin ən vacib komponentlərinə aiddir.
Körpülü kondensləşmiş bitsiklik karbohidrogenlərdən bitsiklo[2,2,1]heptanın (norbornan)mümkün olan yeganə sərt konformasiyası var.
Tritsiklik naftenlər həlqələrin vəziyyətindən asılı olaraq üç növdə olur:a)körpülü; b)kondensləşmiş sistemli;v)qarışıq.
Tritsiklo [3,3,1,$1^{3,7}$] dekan(adamantan)a-növ tsiklanlara aiddir.
Neftdə adamantandan başqa onun C_{11}-C_{15} tərkibli mono-,di-trimetil və etilevezli homoloqlarida vardır.Neft fraksiyaları hidrokrekinq prosesinə uğradılarkən ,istəradamantan və istərsə də onun törəmələri destruksiya prosesinə uğramırlar.Bu da onların uyğun fraksiyalarda (200-250°C)dəqiq analiz olunmasına imkan verir.
Adamantan ilk dəfə 1993 –cü ildə Çexoslavakiya neftindən ayrılaraq tədqiq olunmuşdur.O,poliedrik quruluşlu 269°C əriyən,kristallik maddədir.Məlum olan bütün karbohidrogenlərdən yüksək temperaturda əriyir.Adamantan molekulu üç kondensləşmiş tsikloheksan həlqəsindən ibarətdir.Molekulun fəza qəfəsində karbon atomlarının yerləşməsi almazın kristal qəfəsi ilə eynidir.
Adamantanın törəmələri müxtəlif sahələrdə(dərman maddələri,polimerlər və.s.)geniş tətbiq tapmışdır.MDB ölkələri neftlərinin tərkibində adamantan və onun törəmələrinin miqdarı nisbətən azdır.Məsələn,Surqut və Balaxanı naftenəsaslı neftlərində onların miqdarı 0,004-0,01%-dir.Balaxanı ağır neftlərindən ayrılmış 200-225°Cfraksiyasından C_{11}-C_{14} tərkibli 24 alkiladamantan identifikasiya eduimişdir.
Hazırda neftlərdə adamantan həlqəsində müxtəlif vəziyyətlərdə metil,etil radikalları saxlayan mono-,di-,tri- və tetraəvəzli alkiladamantanların olması müəyyən edilmişdir.Bunlardan əvəzediciləri üçlü karbon atomunda(1,3,5 və 7 vəziyyətlər)olan törəmələri daha davamlıdır və miqdarca həmin radikallar ikili karbon atomlarında olan (2,4,6)törəmələrdən çox olur.
Hələ bitki və canlı mənşəlli maddələr içərisində adamantan həlqəsi saxlayan birləşmələrə rast gəlinməmişdir.Adamantan sırası birləşmələrinin

neftin tərkibində olan başqa tritsiklik karbohidrogenlərin katalitik çevrilmələrindən əmələ gəlməsi güman edilir.Tritsikloalkanların katalitik izomerləşməsindən alkiladamantanın alınması belə bir fikrə gəlməyə əsas verir.

Adamantan sırası karbohidrogenləri hesab olunmayan C_{11}-C_{14} tritsiklik birləşmələrin miqdarı ümumi tritsiklanlara görə 80-90%təşkil edir.

Tsikloalkanların tərkibi və quruluşunun tədqiqi sahəsində əldə edilən müvəffəqiyyətlər hələ neftin tərkibinin tam öyrənilməsi demək deyildir. Tsikloalkanlar kimyası başqa sinif karbohidrogenlər kimyasından daha mürəkkəbdir.

Alınan nəticələr göstərir ki,neftin yüksək temperaturda (>350°C)qaynayan fraksiyasının karbohidrogen hissəsinin əsas kütləsini tsikloparafin və tsikloparafin-aromatik birləşmələr təşkil edir.Tədqiqat üçün götürülmüş Qərbi Sibir neftələrinin distilləsindən alınan 350-540°C fraksiyasının (neftə görə çıxımı30,4%)kompleks analizi onun tərkibinin 39,9%-parafin-naften karbohidrogenlərdən,53,5%-aromatik karbohidrogenlərdən və 6,6%-qatran hissədən ibarət olmasını göstərir.Kompleks analiz sixemi aşağıda verilmişdir.Fraksiyanın karbophidrogen tərkibinin analizində daha çox az öyrənilən naftenlər diqqət mərkəzində olmuşdur.

Toplanmış aromatik hissənin tərkibi kütlə spektroskopiyası üsulunun köməyilə analiz edilir.İlkin 350-540°C fraksiyasının aromatik karbohidrogenlərinin tərkibinin bir,-iki-,üç- və dörd həlqəli aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olması aşkar edilmişdir.Bunlardan birhəlqəli benzol sırası karbohidrogenlərinin miqdarı çoxluq(60%ətrafında) təşkil edir. İkihəlqəli karbohidrogenlər əvəz olunmuş naftalinlərdən ibarətdir.

Aromatik karbohidrogenlərdə olan alkil quruplarının quruluşu ^{13}CNMR spektral üsulu ilə öyrənilmişdir.Alkil radikalları (C_4 , C_5,C_6və,C_7tərkibli)daha çox normal quruluşlu olur.Alkil qurupları daha uzun da ola bilər.Metil əvəzli şaxəli radikalların da miqdarı az olmur.Eyni zamanda izoprenan quruluşlu alkil qurupları da aşkar edilmişdir.

Parafin-naften hissədən (39,9%)karbamid üsulu ilə n-parafinlər ayrılır.Lakin n-parafinlərin tərkibinə başqa karbohidrogenlərdə daxil olur.Ona görə də həmin hissədən n-parafinlər ayırmaq üçün kalsium ilə

modifikasiya olunmuş giriş pəncərələrinin ölçüsü 0,5nm olan seolitdən istifadə oluknur.Bu zaman 63%n-parafinlər (350-540°C fraksiyasına görə 4,3)və 37%i-quruluşlu parafinlərlə yanaşı,uz7un normal alkil radikalı saxlayan naftenlər qarışığı ayrılır.n-Quruluşlu parafinlər QMX vasitəsilə naftenlər analiz edilir.

Altıüzvlü naftenlərin aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi məqsədilə naften konsentratı (33%)dehidrogenləşmə prosesinə uğradılır.Alınan aromatik karbohidrogenlərin quruluşuna görə tədqiq olunan fraksiyanın tərkibindəki naftenlərin quruluşu müəyyən edilir.

Dehidrogenləşmə 330°C-də platinləşdirilmiş kömür (Pt/C)üzərində aparılır.Proses üç mərhələdə gedir və hər mərhələdən sonra aromatik hissə xromatoqrafik üsulla (ACKüzərində) dehidrogenləşməyən hissədən ayrılır.Üç mərhələli dehidrogenləşmə və xromatoqrafik ayırma nəticəsindəə 53,7% aromatik karbohidrogenlər,46,3% isə i-parafin və dehidrogenləşməyən naftenlər alınır.Alınan aromatik karbohidrogenlərin analizi yuxarıda göstərilən qayda ilə aparılır və nəticələr cədvəl 8.9-da verilir.Cədvəldən göründüyü kimi , 350-540°C fraksiyasının olan naftenlərin dehidrogenləşməsindən alınan aromatik karbohidrogenlər həmin fraksiyada olan aromatik karbohidrogenlərə yaxındır.Yəni aromatik həlqələrin sayı eynidir.Hər iki halda birhəlqəli benzol karbohidrogenləri miqdarca üstünlük təşkil edir.Eyni zamanda alkil radikallarının quruluş və miqdarlarında çox yaxınlıq vardır.

Mühazirə 23

Neftin naften sırası karbohidrogenlərinin xassələri

Naften sırası karbohidrogenləri sırası bəzi fiziki göstəricilərinə görə üç sinif karbohidrogenlər sırasında aralıq yer tutur.Məsələn,eyni sayda karbon atomu saxlayan karbohidrogenlərdə naftenlərin xüsusi kütləsi parafinlərdən çox,aromatiklərdən isə azdır.Bəzi hallarda bu xassədən neft fraksiyualarının qrup tərkibinin təyinində istifadə olunur.

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

1)kiçik həlqəli(C2-C4);

2) adi həlqəli(C5 C6 C7);
3)orta həlqəli (C8-C12);
4)böyük həlqəli(>C12)

Məlum olduğu kimi,tsikloparafinlərdə başqa sinif karbohidrogenlərdən fərqli olaraq bucaq gərginliyi (Bayer)mövcuddur.Həmin gərginlik onların kimyəvi xassələrinə də təsir göstərir.Bu səbəbdən də neftin tərkibində üç və dördüzüvlü(tsiklopropanvə tsiklobutan)naftenlər olmur.

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

Doymuş karbon atomlarında (sp^3hibridləşmə)iki valent əlaqəsi arasında normal bucağın 1090281olması məlumdur.1885-ci ildə Bayer tsiklikparafinlərdə normal valent bucağından kənaraçıxmanı müəyyən etmişdir.Buna görə də həlqədə gərginlik yaranır və molekulun enerjisi artır.Üçüzvlü tsiklopropanda normal vəziyyətdən kənəraçıxma -240,441, tsiklobutandan -90441,tsiklopentanda -0°441,tsikloheksanda-mənfi 50161olur.Sonuncu bir müstəvi üzərində yerləşmir və onda gərginlik olmur.

Tsikloheksanın CH_2qrupuna görə hesablanmış yanma istiliyi (659,03kC/mol),parafin karbohidrogenlərinin CH qrupunun yanma istiliyi ilə üst –üstə düşür.

Bir sıra hallarda Bayer gərginliyindən başqa ,pərdələnmiş(torsion və ya pitser)gərginlikdə yaranır.Bu gərginlik molekulun daha əlverişli vəziyyətdən başqa konformasiyaya keçməsinə səbəb olur.

Pitser gərginliyi və ya torsion gərginlik müstəvi üzərində yerləşməyən tsiklopentan molekulunda aşağı düşür.Tsiklopentan iki «konvert» «yarımkreslo» konformasiyalarında olur.Tsiklopentan molekulunda karbon atomları bir-birilə bağlanmış olmur,yəni onlardan hər biri növbə ilə müstəvidən kənara çıxır,bu isə sanki dalğavari hərəkətə bənzəyir.

İkiəvəzli tsiklanlarda əvəzedicilərin fəzada yerləşməsinə görə sis-və trans-izomerlərinin olması mümkündür.
1,2-Dimetiltsiklopentan molekulunun sis-izomeri termodinamiki cəhətdən trans-izomerdən az davamlı olur.Çünki sis-izomerdə alkilquruplarının vandervals radiusları bir-birini örtür,trans izomerdə isə bu hal olmur.
1,3- Dimetiltsiklopentanının da iki fəza izomeri olur:sis-və trans.Hər iki izomerdə əlaqəsi olmayan atomlar arasında qarşılıqllı təsir olmadığına görə ,onların termodinamikidavamlılığı praktiki olaraq eyni olur:
Tsikloheqsanın çoxəvəzli törəmələrində konformasiya izomerləri daha mürəkkəbdir.
Tsikloheksan sırası karbohidrogenlərində fəza izomerlərinin davamlılığı,həlqədə aksial istiqamətli əvəzedicilərin sayı ilə təyin olunur.Aksial əvəzedicilərin sayı artdıqca ,fəza izomerinin davamlılığı azalır.
Tsikloparafin sırası birləşmələrinin orta həlqələrində (C8-C12)nə bucaq,nə də pitser (torsion)gərginliyi olmur.Orta həlqələrində karbon atomu əlaqələrinin bir hissəsinin həlqənin içərisində istiqamətlənməsi vacib fərqləndirici əlamətlərdən biri hesab olunur.Belə əlaqələr intranulyar,həlqədən xaricə istiqamətlənənlər isə ekstranulyar adlanır.
Böyük həlqəli (>C12)tsikloparafinlərdə yüksək konformasiya mütəhərrikliyi vardır.Burada C-C əlaqəsi ətrafında sərbəst fırlanma var və buna görə də bu birləşmələrdə sis-,trans-izomerlər olmur.

Mühazirə 24
Neft və fraksiyalarda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı və növləri

Müxtəlif neflərdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 15%-dən 50%-ə qədər dəyişir. Keçmiş SSRİ neftlərinin (400-ə qədər) tərkibində olan aromatik birləşmələrin miqdarı təyin edilmişdir. Onların orta miqdarı müxtəlif parafinli neftlərdə belədir: - Az parafinlilərdə − 37,4% - Orta parafinlilərdə − 30,6% - Yüksək parafinlilərdə − 20,8% Tərkibində bərk karbohidrogenlərin miqdarı 1%-dən az olan neftlər − az parafinli; 1−7% -ə

qədər olan neftlər – orta parafinli; 7%-dən çox olan neftlər isə yüksək parafinli neftlərə aiddir.

Neftin tərkibində olan aromatik karbohidrogenlər və onların homoloqları:

I.benzol və onun törəmələri,

II. benzolun alkiləvəzli izoprenoid qaruluşlu törəmələri,

III.benzolun alkilə vəzli qeyri-müntəzəm izoprenoid quruluşlu törəmələri.

Tri-,tetra-,penta-,heksa-və heptatsiklik aromatik birləşmələr və onların metiləvəzli törəmələri ;(1,3-dialkil- və 1,2,4-trialkilbenzol)miqdarı daha çox olur.Benzin fraksiyasında di- və trimetil benzollar miqdarca üstünlük təşkil edir.Belə ki,C8 aromatiklər üçün etilbenzolun ksilolların cəminə olan nisbəti 1:5 kimidir.

Termodinamiki cəhətdən davamlı aromatiok karbohidrogenlərin miqdarı neft və neft fraksiyalarında bir qayda olaraq üstünlük təşkil edir.Bu baxımdan C8aromatik krbohidrogenlərinin miqdarı bu sıra üzrə dəyişilməlidir.

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

Benzin fraksiyasında olan C9-un,yəni mono-,di- və trialkilbenzolların miqdarının ümumi cəminin nisbəti 1:3:5 kimidir.Toluol,m-ksilol və psevdakumol(1,2,4-trimetilbenzol)benzin fraksiyasında üstünlük təşkil edir.Benzin fraksiyasındda az miqdar hibrid quruluşlu indanın da olması aşkar edilmişdir.

Azərbaycanın qaz-kondensat mədənlərindən alınmış benzin fraksiyalarının karbohidrogen tərkibinin 13,4–18,4 % -ni C6 – C9 aromatik karbohidrogenləri təşkil edir. Sərbəst aromatik karbohidrogenlərə gəldikdə isə demək olar ki, C7 və C8 -in miqdarı C6 və C9 aromatiklərindən daha çoxdur.

Müəyyən edilmişdir ki, neftin bütün fraksiyalarında benzol sıra karbohidrogenlərinin miqdarı bi- və politsiklik aromatiklərinkindən çoxdur.

Benzin fraksiyasından fərqli olaraq, neftin kerosin və ya orta fraksiyasının tərkibinə daha mürəkkəb quruluşlu müxtəlif aromatik birləşmələr daxildir.

Kerosin fraksiyasından (200-230°C)alkilbenzollar,naftalin(IV),tetralin(XVI)və onların metiləvəzli törəmələri ayrılaraq idenrifikasiya edilmişdir.Bu fraksiyada olan benzol sırası birləşmələri(I)quruluşlu olub,bir yaxud iki metil və 6-8 karbon atomu saxlayan az şaxəli alkil qrupuna malikdirlər.Neftin orta fraksiyalarından benzolun müntəzəm (II)və qeyri-müntəzəm (III)quruluşlu alkil izoprenoid törəmələri də tapılmışdır.Bu karbohidrogenlərin təbii B-karotinlə bilavasitə genetik əlaqəsi vardır .

Neftin tərkibində metilnaftalinin miqdarı əvəz olunmamış naftalindən daha çox olur .Eyni zamanda bifenil və onun homoloqlarının da olması aşkar edilmişdir ,lakin sonuncular naftalinin sırası birləşmələrindən miqdarca geri qalır

Dimetilnaftalinin on mümkün izomerindən doqquzu 255-275 0 C fraksiyasından ayrılmışdır .Bunlardan yalnız 1,8-dimetilnaftalin aşkar edilməmişdir Dimetilnaftalinin 4 izomeri (1,6-,1,7-,2,6-və 2,7-)C2 – alkilnaftalinlərinin ümumi miqdarına görə 80%təşkil edir

275-3050 C-də qaynayan neft fraksiyasından trimetilnaftalinin 14 mümkün izomerindən səkkizi ,tetrametilnaftalinin isə üç izomeri ayrılaraq identifikasiya edilmişdir

Kerosin fraksiyasından tetralin(XVI)və onun tprəmələri az miqdar kondensləşməmiş həlqəli feniltsikloheksan quruluşlu (XIV)və ya (XV)karbohidrogenləri də çıxarılaraq identifikasiya edilmişdir

Qazoyl fraksiyasında az miqdatr asenaften (XIX),flüoren və onların törəmələrinin olması aşkar edilmişdir

Neftin daha ağır fraksiyalarında qopan sıra karbohidrogenlərilə genetik əlaqəsi olan üç (XX)dörd (XXI)və beş (XXII) doymuş həlqə saxlayan hibrid qurluşlu monoaromatik karbohidrogenlər tapılmışdır .Ağır fraksiyalarda həmçinin steroid qurluşlu (XXIII)C27 -c29)monoaromatik birləşmələr də ayrılaraq identifikasiya edilmişdir Göstərilən izoprenoid qurluşlu alkilbenzolun törəmələri relikt birləşmələrə aiddir .Bu isə neftin üzvü

mənşəli olması haqqında söylənən fikirlərdən biridir .Lakin canlı orqanizmlərdə aromatiklərin qatılığı yox dərəcəsindədir.Bununla əlaqədar bu birləşmələrin təbiətdə ilkin bioloji maddələrdə karbon skletinin az dəyişməsi ilə təbii katalizatorlar üzərində asanlıqla aromatikləşməsi nəticəsində alınması fikri söylənmişdir.

Neftin ağır fraksiyalarında dörd kondensləşmiş nüvəli piren (VII),xrizen(VIII),1,2-benzantrasen(IX)və 3,4-benzfenantrenin (X)olması müəyyən edilmişdir.Hibrid quruluşlu karbohidrogenlər 1-3 aromatik və bir neçə doymuş həlqə saxlaya bilər.Kondensləşmiş 5-7 aromatik həlqəli alkilaromatik birləşmələrdən isə perilen(XI),1,12 benzperilen(XII),koronen(XIII)identifikasiya edilmişdir.Kondensləşmiş həlqələrin sayı artdıqca neftdə aromatiklərin miqdarı azalır

Mühazirə 25

Neftin aromatik sıra karbohidrogenlərinin xassələri

Naftenlərin bir çox kimyəvi xassələri parafinlərin xassələrini xatırladır.Onlar halogenlərlə əvəzolunma və nitrat turşusu ilə nitrolaşma reaksiyalarına daxil olurlar.Tsikloheksan oleum və xlorsulfon turşusu ilə reaksiyaya daxil olur.

Naftenlərin oksidləşməsi.Naften sırası karbohidrogenlərinin oksidləşməsinin aparılmasında başlıca məqsəd tsiklin ölçüsü C5-C12olan uyğun tsikloketonlar və 5-12 karbon atomlu α,ω-dikarbon turşuları almaqdır.Tsiklik parafinlərin oksidləşməsindən alınan uyğun laktamlar və dikarbon turşuları çox vacib poliamidlərin və poliamid liflərinin alınması üçün ilkin monomerlərdir.Dikarbon turşuları plastifikatorların alınmasında da istifadə olunur.Məs:onların C7-C9 alifatik spirtlərlə efirləşmə məhsulu.

Bəzi neftlərin benzin fraksiyasından ayrılan və ya benzolun katolitik hidrogenləşməsindən alınan tsikloheksan ,tsiklloheksanol , tsikloheksanon və adipin turşusunun alınması üçün ən perspektiv ilkin maddədir.

Hazırda naftenlərin maye fazada oksidləşməsinin əsas sənaye prosesi tsikloheksanın tsikloheksanon və adipin turşusuna oksidləşdirilməsidir.Bu

prosesin tədqiqinə 1940-cı ildən sintetik liflər sənayesinin inkişafı ilə əlaqədar başlanmışdır.Keçmiş Sovetlər birliyində K.İ.İvanov və əməkdaşları,həmçinin,N.İ.Çernojukov və S.E.Kreyn ilk dəfə olaraq maye fazada havanın oksigeni ilə tsikloheksanın oksidləşməsini aparmışlar.Bu sahədə çoxlu sayda tədqiqat işləri aparılmışdır.

1956-cı ildə A.İ.Başkirov bor turşusu iştirakı ilə maye və bərk parafinlərin spirtlərə oksidləşməsi təklifini vermişdir.Həmin prosesin tsikloheksanın oksidləşməsinə tətbiqi də sənayedə öz əksini tapmışdır.

Tsikloheksanın oksidləşməsi də parafinlərdə olduğu kimi,zəncirvari radikal mexanizmi üzrə gedir.Ona görə də prosesin mərhələlərlə gedişi barədə ətraflı məlumat verməyə ehtiyac qalmır.

Katalitik dehidrogenləşmə:Neftin müxtəlif fraksiyalarının tərkibində olan naftenlərin fərdi qrup tərkibini müəyyən etmək üçün dehidrogenləşmə reaksiyasından istifadə olunur.Naftenlərin dehidrogenləşmə reaksiyası,katalitik riforminq kimi sənaye əhəmiyyətli bir prosesin əsasını təşkil edir.Riforminq prosesində parafin və altıüzvlü naften sırası karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsindən aromatik birləşmələr alınır.Əmələ gələn altıüzvlü naftenlərin dehidrogenləşmə mexanizmi ilə əlaqədar parafin sırası karbohidrogenlərinin aromatikləşməsi bəhsində ətraflı məlumat verilmişdir.Ona görə də burada bu barədə qısa məlumat verilir.

Naftenlərin dehidrogenləşmə reaksiyaları da heterogen-katalitik reaksiyalar sinfinə aiddir. Dehidrogenləşdirici katalizatorları üç əsas qrupa bölmək olar:

1)dövri sistemin VIII(Fe,Co,Ni,Pd,Pt) və 1 əlavə yarım-qrup metalları,həmçinin bu metalların qarışığı(ərinti);

2)metal oksidləri(MgO,ZnO,Cr_2O_3, Fe_2O_3 və.s.);

3)müxtəlif oksidlər yaxud sulfidlər qarışığından ibarət mürəkkəb oksid və sulfid katalizatorları (CuO·Cr2O3,ZnO.Cr2O3,CoO.MgO,NiO.WO3və CoO.WO3).

İlkin tsikloparafinin quruluşundan asılı olaraq onların dehidrogenləşməsindən mono-,bi-vəpolitsiklik aromatik birləşmələralınır.

Eyni qayda ilə metiltsikloheksandan-toluol,etiltsikloheksandanetilbenzol,dimetiltsikloheksandan-ksilollar əmələ gəlir.N.D.Zelinski 1911-ci ildə tsikloheksanın katalitik dehidrogenləşməsini aşkar etmişdir.

Alkilləşmə. Tsikloheksan molekulu simmetrik olduğundan və üçlü karbon atomu saxlamadığından olifenlərlə qarşılıqlı təsirdə olmur:

Metiltsikloheksan dəmir(III)və alüminium-xlorid kompleksi iştirakı ilə olifenlərlə qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə uyğun ikiəvəzli tsikloheklsan alınır.Alkilləşmə 50°C-dən aşağı temperaturda getmir.Çünki,aşağı temperaturda(20°C)olefin yalnız polimerləşmə reaksiyasına məruz qalır.50°C-də eyni vaxtda hər iki reaksiya (polimerləşmə və alkilləşmə)gedir.Lakin,80-100°C-də əsasən metiltsikloheksanın alkillləşməsi gedir. Metiltsikloheksanın yüksək normal C9H18 vəC12H24olefinlərlə alkilləşməsindən metilnonil-və metildodesiləvəzli tsikloheksanlar alınır.1,3-Əvəzli tsikloheksanın miqdarı daha çox olu

Mühazirə 26

Neftin heteroatomlu birləşmələri haqqında ümumi məlumat . Neftin oksigenli birləşmələri

Bütün neftlərin tərkibində karbohidrogenlərlə yanaşı xeyli miqdarda oksigenli, kükürdlü və azotlu birləşəmələrdə olur. Bunlara ümumi şəkildə neftin heteroatomlu birləşmələridə deyilir. Bu sinif birləşmələrin miqdarı neftin yaşı və mənşəyindən asılı olraq geniş intervalda dəyişir.

Kükürdün miqdarı 0,01-dən 5-7%-ə qədər olur,bu miqdar təxminən 0,1-70% kükürdlü birləşmələrə uyğun gəlir.Az kükürdlü neftlərə-Markov mədənləri (İrkutsk vilayəti)-0,004%,Suraxanı-0,13%,Balaxanı-0,19%neftlərini;kükürdlü və çox kükürdlülərə isə -Arlan-3,04%,Üç-kızıl-5-7%və.s neftləri misal göstərmək olar.

Neftdə oksigenin miqdarı 0,05%-dən 3,6%-ə qədər olur ki,bu da 0,5-40% oksigenli birləşmələrə uyğun gəlir.Oksigenlə zəngin neftlərə Suraxanı-

0,52%,Balaxanı-0,42%,Osinov(Perm vilayəti)-0,97%,Dolinsk(Ukrayna)-0,97%mədənləri neftlərini misal göstərmək olar.

Neftin tərkibində kükürd və oksigenə nisbətən azotun miqdarı az olur.(≤1,7%)MDB ölkələri neftlərində azotun miqdarı 0,01-dən (Markov neftləri)0,4% ə qədər olur.Üç –kızıl neftləri (0,82%)istisnalıq təşkil edir.

Heteroatomlu birləşmələr neft fraksiyasında bərabər paylanmır. Onların çox hissəsi əsasən ağır fraksiyaların, xüsusilə qartan - asfalt birləşmələrin tərkibinə daxil olur. 400 - 450°C - dən yuxarıda qovulan neft fraksiyasının növündən asılı olaraq tərkibini tam heteroatomlu birləşmələrdən ibarət ola bilər.

Küklürd və oksigen fraksiyalarında azotun isə müxtəlif neftlər üzrə paylanması 10.1-3 cədvəllərində verilir.

Cavan neftlərin tərkibində qatran-asfalt birləşmələrinin miqdarı çox olduğundan onların tərkibində kükürd,oksigen və azotun miqdarı daha da artıq olur.

Neftin tərkibində kükürdün miqdarı başqa heteroatomlu birləşmələrə nisbətən daha çox olur.MDB ölkələri neftlərinin bir qismi kükürd və azotun miqdarı daha çox olur.Bu elementlərin nisbətindən alınan orta qiymət,neftin mənşəyindən asılı olaraq~6,8%təşkil edir.

Neftin heteroatomlu birləşəmləri arasında müəyyən miqdari asılılıq vardır. Kükürdün miqdarı 1% - dən 3% - ədək artıqda əsasi xassəli birləşmələrinə aid azotun miqdarı 0.025% - dən 0.07% - ədək artır. Qatran və asfaltenin miqdarı 30% - ə qədər artdıqda ümumi azotun miqdarı 0.03% - dən 0.35% - ədək atrır. Kükürdün ümumi miqdarı ilə, ümumi və əsasi azotun miqdarı arasında xətti asılılıq mövcuddur.

Ümumiyyətlə neftin çıxarılma yerindən (bəzi hallarda hətta eyni mədəndən)və dərinliyindən asılıolaraq onların element və qrup tərkibləri,həmçinin fiziki-kimyəvi xassələri nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqlənirlər.

Neftin mineral komponentlərinə, neftdə olan duzlar, metal kompleksləri, həmçinin kolloid dispres mineral maddələr aiddir. Bu maddələrin tərkibinə daxil olan elementlərə (10-8%-dən 10- 2%-ə ədər) mikroelementlər də deyilir.

Neftin oksigenli birləşmələri: Neftin oksigenli birləşmələrinə −turşular, fenollar, ketonlar, efirlər və laktonlar, həmçinin furan və anhidrid birləşmələri aiddir.

Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca, oksigenli birləşmələrinində miqdarı artır. Neftin oksigenli birləşmələrinin miqdarı onun geoloji və əlaqədar olduğu süxurun təbiəti ilə sıxı sürətdə əlaqədardır. Belə ki, müxtəlif neftlərin analizindən alınan ümumiləşdirilmiş nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, oksigenin orta miqdarı (%-lə) 0,2-dən (paleozoy qalıqlarında) 0,4- dək (kaynazoy) artır. Karbonat süxurları ilə əlaqəli neftlərdə isə oksigenin miqdarı neftin yaşı artdıqca azalır. Amma qumdaşı ilə əlaqəli neftlərə nisbətən xeyli yaşlı karbonat süxurları ilə əlaqəli neftlərdə oksigenin miqdarı çox olur.

Neftin oksigenli birləşmələri içərisində turşular və fenollar miqdarca daha çox olur. Bu birləşmələr turşu xassəsinə malik olduqlarına görə istər neftdən və istərsə də neft fraksiyalarından qələvilərin köməyi ilə ayrıla bilər. Bütün oksigenli birləşmələr kimi, turşu xassəli maddələrin miqdarı da neft yatağının dərinliyi və yaşı artdıqca azalır.

İndiki dövrə qədər turşu və fenolların analitik ayrılma çətinliyi,neftin tərkibində onların hansı nisbətdə olması haqqında dəqiq məlumat verməyə imkan vermir.Turşuların fenollardan çox olması fikri (əvəllər qəbul olunmuş)son məlumatlara görə yalnız qədim neftlərə (palezoy)aiddir.Qədim neftlərdə turşuların miqdarı ()turş məhsullarına görə hesablanmış 52%-dən80%-ə,fenollar isə uyğun olaraq 20%-dən 48%-dək dəyişir,orta yaşlı neftlərdə (mezazoy)turşuların miqdarı-58%,cavan neftlərdə (kaynazoy)isə 30-32%-dən çox olmur.

Hələ də neytral oksigenli birləşmələrin (xüsusilə neftin ağır hissəsi) miqdarı haqqında dəqiq məlumat yoxdur.Çünki onların dəqiq ayrılma üsulu işlənib hazırlanmamışdır.

Oksigenli birləşmələrdən neft turşuları daha çox öyrənilmişdir.

"Neft turşuları"dedikdə,neftin tərkibinə daxil olan bütün alifatik,alitsiklik(naften),aromatik,hibrid quruluşlu turşular nəzərdə tutulur.Benzin fraksiyasında yaslnız alifatik turşulara rast gəlinir.Çünki aromatik və alitsiklik turşuların ən sadə nümayəndələrinin qaynama

temperaturu 200°C-dənyuxarıdır.Bu turşular əsas etibarilə normal və ya az şaxələnmişquruluşda olurlar.Alifatik turşular,həmçinin yuxarı temperaturda qaynayan fraksiyalarda da olur.Son illərə qədər neftdən molekulunda 25-ə qədər karbon atomu saxlayan bütün normal quruluşu turşular ayrılmışdır.Nisbətən yüksək qaynama temperaturlu neft fraksiyalarında iki və daha çox metil qrupu saxlayan şaxəli quruluşu alifatik turşuların da olması müəyyən edilmişdir.Ç ox sayda metil qrupu saxlayan alifatik turşulardan ən maraqlıları izoprenoid quruluşa malik turşulardır.

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

Alitisiklik turşuların miqdarı naften əsaslı neftlərdə daha çox,parafinli neftlərdə isə az olur.Kükürdlü neftlərdə isə onlar yox dərəcəsindədir.Bu turşuların miqdarı müxtəlif neftlərdə müxtəlif olub,0,03-3,0% intervalında dəyişir.

Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca alitsiklik turşuların miqdarı (müəyyən fraksiyaya qədər)artır.Maşın yağı fraksiyasından sonra isə onların miqdarı azalmağa başlayır.Bu hal distillə zamanı alitsiklik turşuların parçalanması ilə əlaqələndirilir.Neftin orta və yüksək fraksiyalarından ayrılan turşular əsasən naften turşularından ibarət olur.

Naften turşularını ilk dəfə 1874 –cü ildə Eyxler kerosin fraksiyasını qələvilərlə təmizləyərək müəyyən etmişdir.Uzun müddət "naften turşuları"terminləri "neft turşuları"termini ilə eyniləşdirilmişdir.Bu müəyyən dərəcə də onunla izah olunur ki,əvəllər neft çox da dərin olmayan laylardan çıxarılmış və bunlar əsasən cavan naften əsaslı neftlər olmuşdur.Həmin neftlərdə olan bütün turşuların ümumi cəminin 90-95%-i naften turşularının payına düşür.Buna görə əvəllər neftin tərkibində olan turşulara "naften turşuları"deyilmişdir.

Neftin qatran-asfalt hissəsində oksigendən başqa kükürd və azot saxlayan asfaltogen turşuları da vardır.Hələ onların quruluşu müəyyən edilməmişdir.

Mühazirə 27

Neftin kükürdlü birləşmələri: elementar kükürd, hidrogen sulfid və merkaptanlar

Kükürdlü birləşmələrə az və ya çox miqdarda bütün neftlərdə rast gəlinir. Karbonat süxürları ilə əlaqəli neftlərdə kükürdlü birləşmələrin miqdarı daha çox olur. Qum daşı ilə əlaqəli neftlərdə kükürdlü birləşmələrin miqdarı 2-3 dəfə az olur.1500-2000m dərinlikdə yerləşən neftin tərkibində onların miqdarı maksimum olur.

Kükürdün miqdarına görə neftlər 4 yerə bölünür: kükürtsüz (0.2% - ə qədər), az kükürdlü (0.2-1%) , kükürdlü (1-3%), çox kükürdlü (> BB3%). Dünyada çıxarılan kükürdlü neftlərin miqdarı günü - gündən artmaqdadı. Hazırda kükürdlü neftlər mineral yağların alınması üçün demək olar ki, əsas xammaldır. Neftin oksigenli birləşmələri kimi, kükürdlü birləşmələr də fraksiyalar üzrə bərabər paylanmır. Adətən qaynama temperaturu artdıqca onların miqdarı da artır. Kükürdlü bir neftin dar fraksiyalarında kükürdün paylanması :neftin özündə -1,86 %,2000C-ə qədər qaynayan fraksiyasında -0,25%, 200-3000C fraksiyasında -1,33%,300-3500Ctemperaturda–1,84%,350-4500Ctemperaturda-2,57%(yağfraksiyası).Başqa heteroatomlu birləşəmələrin əsas hissəsinin qatran - asfalt qalıqlarının tərkibinə daxil olmasından fərqli olaraq, kükürdlü birləşmələrin xeyli hissəsi distillat fraksiyalarının tərkibinə daxil olur.Məs Volqa-Ural və Qərbi Sibir neftlərində kükürdün 60%-ə qədəri 450 0 C-ə ədək qaynayan fraksiyaların tərkibinə daxil olur .

Neftin tərkibinə kükürd, həll olmuş elementar kükürd, hidrogen - sulfid, merkaptanlar, sulfidlər, disulfidlər, tiofenin törəmələri və həmçinin də eyni molekulda kükürd-, oksigen-, azotsaxlayan mürəkkəb birləşmələr şəklində daxil olur.Hazırda neftin yüngül və orta fraksiyalarından göstərilən sinif birləşmələrdən 250-ə qədəri ayrılaraq identifikasiya edilmişdir .Bu sahədə R.D.Obolentsev ,S.Q.Qusinski ,E.N.Korolyov ,İ.A.Rubinşteyn ,K.İ.Conson ,D.Smit,K.İ.Tomson və başqalarının işləri təqdirə layiqdir

Neft və neft distillatlarında hələ də tərkibi üəyyən edilməmiş külli miqdarda kükürdlü birləşmələr vardır.

Kükürdlü birləşmələri aktivliyinə və termiki stabilliolərinə görə üç qrupa bölmək olar: merkaptanlar, hidrogen - sulfid və elementar kükürd; sulfidlər və disulfidlər; həlqəvi quruluşu kükürdlü birləşmələr.

Elementar kükürd, hidrogen - sulfid və merkaptanlar.

Elementar kükürd neftin tərkibinə həll olmuş (0,0001-0,1%-ə qədər) şəkildə daxil olur. Hidrogen -sulfidə neftlərdə daha tez-tez təsadüf edilir. Onun miqdarı təyin edilərkən neftin 1000C-dən yüksək temperatura qədər qızdırılması zamanı az stabil olan küküdlü birləşmələrin parçalanmasından hidrogen - sulfidin alınması nəzərə alınmalıdır. Elementar kükürd və hidrogen - sulfid neftin bilavasitə küküdlü birləşmələri hesab olunmur. Neftdə olan sərbəst kükürdün hesabına da onun miqdarı arta bilər.

Sərbəst kükürd ,hidrogen –sulfid və merkaptanlar müəyyən şəraitdə bir-birinə çevrilir .Obolentsev və başqaları müəyyən etmişlər ki,elementar kükürdə yalnız əhəng daşı və ya sulfat-dolomit çöküntüləri ilə əlaqəli neftlərdə təsadüf edilir. Neftin tərkibində sərbəst kükürd və hidrogen - sulfidin miqdarı çox az olduğundan onlar xammal kimi əhəmiyyət kəsb etmirlər. Lakin istər kükürd və istərsə də hidrogen - sulfidin metallara qarşı çox aqressiv olmaları, onların az miqdarının belə nəzərə alınmasını tələb edir.

Merkaptanların (tiollar və ya tiospirtlər) miqdarına görə neftlər merkaptanlı və merkaptansız neftlərə bölünür. Birinci neftlərə əhəng süzgəcləri ilə əlaqəli parafinli neftlər, ikinci neftlərə qumdaşı kollektorlarında yığılan neftlər aiddir. Merkaptanlar distillə zamanı əsasən benzinin və az miqdarda kerosin fraksiyasının tərkibinə daxil olur. Fraksiyada olan kükürdlü birləşmələrin miqdarının 40 - 50% - dən 70 - 75% - ə qədər merkaptanların payına düşür. Fraksiyanın qaynama temperaturu artdıqca onların miqdarı kəskin azalır, 3000C - dən yuxarıda qaynayan fraksiyalarda isə praktiki olaraq olmur. Ümumiyyətlə neftin tərkibində merkaptanların miqdarı az olur. Lakin elə neft və qaz kondensatlar vardır ki, onların tərkibində merkaptanların miqdarı daha çox olur.Məs İrkutskvəOrenburq yataqlarından çıxarılan qaz kondensatlarının tərkibində olan 0,96-1,24%

ümumi kükürdün 0,96 -0,97%-i merkaptan kükürdüdür . Hazırda molekulunda 1 - dən 8 - ə qədər karbon atomu saxlayan 50 - dən çox müxtəlif quruluşlu merkaptanlar ayrılmışdır. Onlardan 40 - ı alkilmerkaptanlar, 6 - sı tsiklomerkaptan və tiofenollardır. Alkilmerkaptanların quruluşunda olan maraqlı xüsusiyyət ondan ibarətdir ki, SH - qrupu əsas etibarı ilə ikili və üçlü karbon atomuna (çox az hallarda birli) birləşmiş olur.

1)Düz və şaxələnmiş alifatik sıra merkaptanları (tiollar):

2)Beş və altıüzvlü tsiklik merkaptanları

3)Aromatik sıra merkaptanları

4)Daha mürəkkəb qarışıq qurluşlu merkaptanlar

Bütün merkaptanlar, xüsusilə onların kiçik nümayəndələri çox kəskin xoşa gəlməyən pis iylidirlər

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

Merkaptanların molekul kütləsi artdıqca onların əmələ gətirdiyi merkaptidlərin suda hidrolizi asanlaşı. Buna görə də yüksək molekul kütləli merkaptanların neft və neft məhsullarından qələvilələrin köməyilə ayrılması çətinləşir. Merkaptanlar aşağı temperaturda (250C) zəif oksidləşdiricilərin təsirinə məruz qalaraq disulfidlərə çevrilir.

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

Merkaptanlar kauçuk istehsalında polimerləşmə prosesində tənzimləyici kimi tətbiq olunur. Onların bəzi törəmələri o cümlədən amintiollar polimerlərin oksidləşməsinin qarşısını almaq üçün stabilləşdirici kimi tətbiq olunur.3,5-Ditretbutil-4-hidroksibenzilmerkaptan yüksək keyfiyyətli antioksidləşdirici kimi reaktiv yanacaqlarına əlavə olunur .

Mühazirə28

Neftin azotlu birləşmələri

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

Heteroatomlu kompanentlər içərisində azotlu birləşmələr ən az öyrənilmişdir. Bu birləşmələr iki qurupa bölünür: neytral və əsasi xassəli. Bunlardan sonuncular mineral turşularla asanlıqla ayrıldığından daha yaxşı öyrənilmişdir. Azotlu birləşmələrin az hissəsini - əsasi, çox hissəsini isə neytral azotlu birləşmələr təşkil edir. Əsasi xassəli azotun ümumi azota olan nisbəti Azərbaycan neftlərində 29 - 32% - ə, Qərbi Sibir neftlərində 8 - 30%- ə, Saxalin neftlərində isə 44% - ə çatır. Azotlu bitləşmələrin əsas hissəsi ağır fraksiyaların və xüsusi ilə ağır qalıqların tərkibinə daxil olur.

Yağ fraksiyalarında əsasi xassəli birləşmələrin miqdarı ümumi azotun 24,1-37,3% -ni təşkil edir Lam Bankası yatağının parafinli neftinin 450 0 C temperatura qədər qaynayan yağ fraksiyalarında azotun miqdarı 4,1-8,4%-ə qədər azalır .450 0 C dən yüksəkdə qaynayan fraksiyalarda əsas etibarı ilə neytral azotlu birləşmələr toplanır ki, bunlar ümumi azotun 72,5-86,1% -ni təşkil edir .

Yağ fraksiyaları təmizlənərkən onun tərkibində olan azotlu birləşmələr ayrılır. Əmtəə yağlarında onların yalnız izi qalır. Azotlu birləşmələrin yağların istismar xassələrinə təsiri demək olar ki, öyrənilməmişdir. Eyni zamanda bir çox azotlu birləşmələrin (aminlər) yağın oksidləşməsinin qarşısını alma xassəsi də məlumdu.

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

Hazırda neft onun fraksiyalarından 50 - dən çox əsasi xassəli fərdi azotlu birləşmələr ayrılmışdır. Bunlara - mono -, di - və

trimetilpiridinlər və ya metilxinolinlər, həmçinin onların metil qrupu ilə yanaşı etil -, propil -, həmçinin izopropil -, butil -, tsiklopentil və başqa törəmələri aiddir. Mraqlıdır ki, tapılmış bütün di - , tri - və tetraalkilxinolinlərdə əvəzedici 2-, 3-, 4- və 8- vəziyyətlərdə olur və metil qrupuna yalnız 2 -, 3 - vəziyyətlərdə rast gəlmək olur.

Anilinin homoloqlarına daha az təsadüf olunur .Məsələn ,Arlan neftlərinin dizel fraksiyasında 34% mono-və dimetilanilinlər aşkar edilmişdir .Akridin qurluşlu birləşmələrə çox az təsadüf edilir :

Kaliforniya neftlərində pridinin tetratsiklik törəmələri aşkar edilmişdir :

Hazırda daha ətraflı öyrənilən maraqlı növ azotlu birləşmələr neft porifirinləridir.**Porfirin** –dörd metin qrupu ilə birləşmiş dörd pirol həlqəsindən ibarətdir .Polifirinlər neftin tərkibinə vanadil (VO2+)və nikel kompleksləri şəklində daxil olur .Bu kompleks neftdə daha çox monomolekulyar birləşmə formasında iştirak edir :

Bu birləşmə R1-R8 alkil əvəzediciləri ilə fərqlənirlər.Kənarlarda pirrolla kondensləşmiş və ya alkiltsiklonaften saxlayan başqa növ profirinlərə də rast gəlmək olur.

Porfirinlər,neftin polyar həlledicilərlə(asetonitril,piridin,dimetilformamid,fenol və.s.)ekstraksiyası ilə nisbətən asan ayrılır .

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi,porfirinlər neftin tərkibinə yalnız vanadium və nikel kompleksləri şəkildə daxil olur. Porfirinlər hemoqlobin və xlorofillərin tərkibində kompleks birləşmə kimi olur.Fərq ondan ibarətdir ki,neftdə olıan porfirin komplekslərində vanadium və nikelin əvəzinə xlorofillərdə -maqnezium,hemoqlobində isə dəmirolur.

Neftin porfirin kompleksləri fotoaktiv olub ,oksidləşmə -reduksiya reaksiyalarını sürətləndirmə qabiliyyətinə malikdir.Buna görə də belə güman edilir ki,porfirin kompleksləri neftin əmələ gəlməsində və hidrogenin yenidən paylamasında aktiv iştirak edir.Bu komplekslər əsasən neftin qatran-asfalt qalıqlarının tərkibinə daxil olur.Vanadilporfirin kopmpleksləri yağ və daha yüngül fraksiyaların tərkibində də olur.

Neftin tərkibində porfirinlərin azot saxlayan turşularının olması neftin bitki və heyvan qalıqlarından əmələ gəlməsi fikrini söyləməyə imkan verir.

Əsas xassəyə malik olan azotlu birləşmələr turşularla uyğun duz əmələ gətirir.Kükürdlü və oksigenli birləşmələrə nisbətən azotlu birləşmələr termiki stabil birləşmələrdir.Bunlar neft yanacaqlarının tərkibində oksigensiz mühitdə 475-500°Ctemperaturadək davamlıdır.Yanacağın tərkibində olan azotlu birləşmələr havanın oksigeni ilə təmasda olduqda az davamlı kükürdlü birləşmələrlə yanaşı,qatrana və çöküntüyə qədər oksidləşirlər. Neft distillatlarının hidro təmizlənməsi zamanı azotlu birləşmələr karbohidrogenlərə bə azota qədər reduksiya olunurlar. Neytral azotlu birləşmələri tədqiq etmək lazım gəldikdə, mülayim şəraitdə reduksiya üsulundan istifadə edilir. Bu zaman neytral xassəli birləşmələr əsasən üçlü aminlərə qədər reduksiya olunur. Əsasi xassəli birləşmələr isə reduksiya olunmur. Azotlu birləşmələr də kükürd və oksigenli maddələr kimi, bəzi kompleksəmələgətiricilərlə kompleks əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdir. Buna görə də bu üsul azotlu birləşməlrin ayrılması üçün selektiv üsül hesab olunmur. Buna baxmayaraq, bəzi hallarda bu üsulla emaldan əvvəl zərərli azotlu birləşmələri ayırmaq olur.

Ümumiyyətlə azotlu birləşmələrin sənayə miqyasında ayrılması üçün hələ də səmərəli üsul işlənib hazırlanmamışdır Fenolla selektiv ekstraksiya –azotlu birləşmələrin ayrılma üsullarından biri hesab olunur .Azotlu birləşmələrin də neftin tərkibindən çıxarılması və öz tərkib hissələrinə ayrılması ən vacib məsələlərdən biri hesab olunur. Belə ki, azotlu birləşmələr xalq təsərrüfatının müxtəli sahələrində tətbiq olunan maddələrin alınmasında qiymətli xammaldır.

Neft porifirinlərindən polimerləşmə proseslərində tənzimləyici kimi , onların kobalt duzları ilə kompleksindən isə zəncirin ötürülməsindən istifadə olunur .

Neft porfirinləri işığa qarşı həsasdır və örtük əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdir .

Piridin sırası birləşmələri korroziyaya qarşı effektiv əlavə kimi işlədilir.Bundan başqa yüksək kükürdlü mazutlar yandırılarkən göstərilən birləşmələr qurğuların korroziyasının qarşısını müəyyən qədər alır .

Mühazirə 29
Qatran asfalten maddələr

Qatran -asfalten maddələr (QAM) müəyyən üzvi birləşmlər sinifinə aid olmayan hibrid quruşlu, mürəkkəb qarışıqdan ibarətdir. QAM - ın molekullarının tərkibinə kükürd, azot, oksigen və hətta bəzi metallar da daxil olur . Neftin distilləsi zamanı qalıqdan fraksiyaların çıxarılma dərəcəsindən və neftin təbiətindən asılı olaraq ağır neft qalıqlarında QAM-ın miqdarı 40%-dən 60-70%-ə qədər dəyişir. Aromatik, aromatik - naften əsaslı cavan neftlər QAM - la daha zəngin olur. Belə neftlərə Qazaxıstan, Orta Asiya, Başqırdıstan və s. mənşəli neftləri misal göstərmək olar.Qədim parafin əsaslı neftlərdə bir qayda olaraq,qatranın miqdarı 0,1%-dən 2-4%ədək olur.Belə neftlərə Suraxanı,Bibiheybət neftlərini və.s. misal göstərmək olar.Bu neftləri tərkibində isə onların miqdarı bir neçə faizdən artıq olmur.

Distilləni 450-500°Ctemperatura qədər apardıqda qqalıq-qudronun tərkibində olan birləşmələrin molekul kütləsi 400 və molekulda karbon atomlarının sayı minimum,yəni 30 olur.Neftin qalıq fraksiyalarından fərdi birləşmələrin ayrılması çox mürəkkəbdir.Ona görə də neft qalıqlarının kimyəvi tərkibi onun tərkibində olan qrup birləşmələrin miqdarı ilə müəyyən edilir.

Tədqiqatçıların çoxu belə hesab edir ki,qatranlar yalnız heteroatomlu birləşmələrdən ibarətdir və onların tərkibində karbohidrogenlərin iştirakı az ehtimallıdır.Lakin bunu sübut etmək çox çətindir.Belə ki,heteroatomlu birləşmələri və karbohidrogenləri adsorbsion xromatoqrafla belə ayırmaq çətin məsələdir,hətta bir çox hallarda bi- və politsiklik aromatiklərlə,kükürd- və azotsaxlayan birləşmələrin sorbsiya xassəsinin yaxın olması onların bir-birindən ayrılmasına imkan vermir.

Müxtəlif mədənlərdən çıxarılan neftlərin təbiətinin müxtəlif olmasına baxmayaraq,qatranlarda olan karbon və hidrogenin miqdarı kiçik intervalda dəyişir.

Müxtəlif mədən qatranlarında heteroatomların miqdarı eyni olmur. Beləki oksigenin miqdarı 1%-dən 5-7%dək(kütlə),kükürd 0,1%-dən 7-10%-dək(kütlə),azot 0,01%-dən 2%-dək(kütlə) və daha çox olur.Əvvəldə qeyd olunduğu kimi,neft qatranlarının tərkibinə metallarda daxil olur:Fe,Ni,V,Cr,Mg,Co və .s.Qatranların çox hissəsi neytral maddələrdir.Turşu maddələri əsas etibarilə asfaltogen turşularından ibarətdir.

Keçən əsrin əvvələrində İ.Riçard bitumun (qudron)komponentlərə ayrılması üsulunu təklif etmiş,sonra bu iş İ.Markusson tərəfindən xeyli təkmilləşdirilərək cüzi dəyişilmə ilə bu günədək istifadə olunur. Qatran - asfalten maddələr müxtəlif həlledicilərdə həllolmalarına görə dörd qrupa bölünür:

1) karboidlər - karbon - sulfiddə həll olmayan maddələr;

2) karbenlər - karbon - sulfiddə həll olan, lakin dördxlorlu karbonda həll olmayan maddələr;

3) asfaltenlər - göstərilən həlledicilərdə həll olan, lakin aşağı temperaturda qaynayan yüngül parafinlərdə həll olmayan maddələr;

4) maltenlər - aşağı temperaturda qaynayan parafinlərdə həll olan maddələr.

Karbon və karboidlər neft və bitumun tərkibində olmur. Onlar təbii asfaltitlərin tərkibində olur.

Maltenlər adsorbsion xromatoqrafda (silikogel və ya alüminium oksid üzərində)yenidən 5 fraksiyaya ayrıllır:parafin-naften,mono-,bitsiklik aromatik birləşmələər,toluol və spirt-toluol qatranı.Bəzən birinci fraksiya (parafin-naften)karbamid və tiokarbamidlə kompleks əmələ gətirmələrinə görə n-parafin,izoparafin və politsiklanlara ayrılır.İlk üç fraksiya yağ fraksiyalarının komponentləri olub,distillə zamanı qalığın (qatran-asfalten)tərkibinə daxil olurlar.Bunların sıxlığı vahiddən kiçikdir,molekul kütləsi 400-600intervalında dəyişir.

Qatran maddələr, yağ fraksiyasına daxil olan maddələrlə asfalten maddələr arasında aralıq yer tutur.Qatranlar əmtəə məhsulu kimi yaxşı öyrənilməmişdir.Asfaltenlərlə əlaqədar son vaxtlar kifayət qədər məlumat əldə edilmiş,lakin qatranlar haqqında olan məlumatlar isə çox məhduddur.Sonuncu,ola bilsin ki,onların çətin ayrılması ilə əlaqədardır.Qatranlar özlü maye və ya amorf bərk kütlə olub, rəngi tünd - qəhvəyidən tünd - boz rəngə qədər dəyişir, xüsusi kütləsi isə vahiddən bir az çox olur. Qeyri - stabil maddələr olub, asanlıqla asfaltenlərə çevrilirlər. Ona görə də qatran maddələrə protasfaltenlər(asfaltenlərin törədiciləri) də deyilir.Qatranların dispersliyi asfaltenlərdən daha çoxdur.Qatran və asfaltenlər çətin ayrılan hibrid quruluşlu yüksək molekullu birləşmjələrdən ibarətdir.Ona görə də molekulların keçid ölçüləri ilə əlaqədar «yüngül»asfalten, «ağır»və «yüngül» qatran terminləri işlədilir.Ümumiyyətlə yüksək molekullu birləşmələr kimyasında molekul kütləsinə görə oliqomerlər ilə polimerlər arasında kəskin sərhəd qoymaq çətin olduğu kimi,qatranlar ilə asfaltenlər arasında da elə bir kəskin sərhəd qoymaq olmur.Ancaq polimerlərdə polidisperslik yalnız kütləyə görə,qatran-asfaltenlərdən polidisperslik həm kütləyə və həm də manqalların element tərkibinə görədir.

Asfaltenlər üçün ən geniş yayılmış meyar,onların aşağı temperaturda qaynayan parafinlərdə həll olmamasıdır.

Parafinlərdə (C5-C8)həll olmayan,neftin heteroatomlu birləşmələrindən təşkil olunan molekullararası qarşılıqlı təsirin yaranmasında əhəmiyyət kəsb edən,lazımi molekul kütləsinə və molekul düzümlü quruluşun yaranmasına imkan verən aromatiklik dərəcəsinə malik olan maddələr asfaltenlərə aid edilir.

Qatran molekullarının karbon skleti kondensləşmiş sistemdən ibarətdir və ola bilsin ki,5-6-ya qədər həlqədən 2-4-ü aromatik həlqənin,qalan hissəsi isəə tsiklik parafinlərin payına düşsün.

Heteroatomlarının əsas kütləsi tsiklik quruluşa,az bir hissəsi isə körpü formasında molekulun ayrı-ayrı struktur fraqmentləri arasına daxil olur.Bu,müxtəlif neft qatranlarının seçici hidrogenləşməsi üsulu ilə sübut

olunmuşdur.Hidrogenləşmə nəticəsində ilkin qatranın molekul kütləsin ə yaxın məhsullar alınır.

Spirt-toluol qatranının molekul kütləsi artıqca onun tərkibində kükürd və azotun miqdatrı azalı,oksigeni isə artır.

Əksər tədqiqatçılar hesab edirlər ki,kükürd nefrft qatranlarının tərkibinə alitisiklik və aromatik həlqələrlə kondensləşmiş tiofen və tetrahidrotiofen həlqələri formasında daxil olur.Azot isə əsas etibarilə pirrol törəmələrinin tsiklik fraqmentlərlə kondensləşməsi və həmçinin porfirin kompleksləri şəklində daxil olur.Metalların neft qatranının tərkibinə daxil olmasında porfirinlər əsas rol oynayır.Neftin qattran birləşmələrinin əsas hissəsini eyni zamanda iki müxtəlif heteroatom:oksigen və azot,oksigen və kükürd saxlaması təsəvvür olunur.Üçheteroatom saxlaması isə az ehtimallıdır.

Son vaxtlara qədər qatranların tərkibi və quruluşu lazımi qədər öyrənilməmişdir.Həlledicilərin polyarlığına görə qatranların ayrılması onun tərkibi haqqında hələ lazımi qədər məlumat əldə edilməsinə imkan verməmişdir.Bunun üçün kompleks fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə olunması tələb olunur.

Hələ çoxdan qatran molekullarının "orta"quruluş modelinin verilməsilə əlaqədar səylər göstərilmişdir.Belə ki,Sergienko 1964-cü ilə qədər "orta "model variantını vermişdir:

Bu model,müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla ayrı-ayrı xarici neftlərin tədqiqindən alınmış nəticələrə əsaslanan müasir təsəvvürlərə uyğun gəlir.

Neftin qatranlı birləşmələrinin kimyəvi xassələri də ümumi şəkildə məlumdur. Qatranlar qeyri - stabil maddələr olub, havanın oksigeni ilə hətta normal temperaturda oksidləşərək sıxlaşma prosesinə məruz qalır və asfaltenlərə çevrilir. Proses hava daxil olmadan 260 - 3000C temperaturda da gedir. Bu zaman qatranın bir hissəsi tərkibi və quruluşu ilə ilkin qatrandan fərqlənən asfaltenlərə və ya aralıq maddələrə çevrilir.

Qatranlar asanlıqla sulfolaşaraq sulfat turşusunun tərkibinə keçir; yanacaq və yağların sulfat turşusu ilə təmizlənməsi üsulu və eyni zamanda qatranların analitik təyini onların asanlıqla sulfolaşmasına əsaslanır.

Qatranlar hələ sənayedə geniş tətbiq sahəsi tapmamışdır.Onların linoleum və azbest qatran plitələrin hazırlanmasında əlaqələndirici komponent kimi,həmçinin soyuq bitum mastikaların hazırlanmasında səthi-aktiv maddələr kimi istifadə olunma imkanı barəsində məlumat vardır.Bituma qatran əlavə etdikdə onun yumşaqlıq və yapışqanlıq xassələri yaxşılaşır. Qatranların tərkibinə bir çox qüvvətli antiseptik xassəli maddələr daxildir. Buna görə də qatran maddələrdən hidroizolyasiya materiallarına əlavə etdikdə, onun bakteriyalarının təsirindən parçalanması prosesi xeyli zəifləyir.Ən vacib məsələlərdən biri də qatranların tərkibindən porfirin komplekslərinin çıxarılmasıdır. Çünki belə komplekslər sənayedə yeni növ effektiv katalizator kimi istifadə oluna bilər.

Qatranların fərqləndirici əlamətlərindən biri, onun molekulunda heteroatomun olmasıdır. Belə ki, kükürd atomun tiofen, azot atomu pirrol və ya piridin formasında tsiklik aromatik quruluş vahidlərinə daxil olur.Fraqmentin həmin aromatik tsiklik hissəsi heteroaromatik olur.Qatran molekulları daha çox bifraqmentar olur,özü də hər fraqment iki kondensləşmiş aromatik həlqə saxlayır.

Spirt-toluol qatranı öz növbəsində kənarlarında oksigensaxlayan qrupların olması ilə fərqlənirlər. Spirt-toluol qatranları daha çox bifraqmentar olur. Oksigensaxlayan qrupların olmasına görə spirt-toluol qatranlarıçox assosiasiya etməyə meylli olurlar,çox ehtimal ki,elə buna görə də bu qatranlar öz-özünə asfaltenlərə çevrilirlər.Qatranlardan bir çox metalların kompleks birləşmələri ayrılmışdır.

Asfaltenlər - amorf, bərk, tünd - boz və ya qara rəngli maddələrdir. Qızdırıldıqda ərimir, 3000C temperaturda plastik kütləyə çevrilir, daha yüksək temperaturda isə qaz, maye məhsullar, bərk qalıq əmələ gətirməklə parçalanır. Asfaltenlərin xüsusi kütləsi vahiddən yüksəkdir. Asfaltenlər kimyəvi tərkibilə əlaqədar assosiasiya etməyə meyillidir. Buna görə də onların molekul kütlələri təyin üsulundan asılı olaraq bir neçə tərtibdə(2000-dən 140000-əqədər) dəyişə bilər. Hazırda asfaltenlərin molekul kütləsini təyin etmək üçün ümumi qəbul olunmuş üsullardan - naftalində krioskopikiyadan və çox

durulaşdırılmış məhlulda osmometriyadan istifadə olunur. Asfaltenlərin bu üsullarla təyin olunmuş molekul kütləsi ~ 2000 olur.
Asfaltenlər başqa kompanentlərədən kəskin fərqlənirlər. Belə ki, onların fraqmentləri üç aromatik və ya heteroaromatik həlqəyə malik olub, molekulu 4-5 fraqmentdən ibarətdir.
Neftdə və onun qalıqlarında n-parafinlərə ayrılımış,molekul kütləsi nisbətən aşağı,başqa növ asfaltenlərə də təsadüf edilir.Bu maddələr üç aromatik həlqə (quruluş fraqmenti)deyil,daha çox heteroatom və polyar qruplar saxlayır(məsələn,asfoltogen turşuları).

Mühazirə 30
Neftin mineral komponentləri

Hazırda müxtəlif mədənlərdən çıxarılan neftlərin tərkibində 30-dan çox metal, 20 - yə yaxın qeyri-metal elementlərinin olması aşkar edilmişdir. Neftin tərkibində olan elementləri bele qruplaşdırmaq olar: - Qələvi və qələvi-torpaq metalları – Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg; - Mis yarımqrupu metalları – Cu, Ag, Au; - Sink yarımqrupu metalları – Zn, Cd, Hg; - Bor yarımqrupu metalları – B, Al, Ga, İn, Ti; - Vanadium yarımqrupu metalları – V, Nb, Ta; - Dəyişkən valentli metallar – Ni, Fe, Mn, Co, W, Cr, Sn və.s tipik qeyri metallar –Si,P,As,Cl,Br,J və.s.
Elementlərin cüzi miqdarının neftin tərkibində aşağıda göstərilən formalarda olmaları qəbul olunmuşdur: duzların suda məhlullarının xırda dispers hissəcikləri şəklində; mineral süxurların xırda asılqan dispers hissəcikləri formasında; üzvi maddələrlə kompleks və ya molekulyar birləşmələr şəklində. Sonuncunun özü də Kamyanovun verdiyi məlumata görə aşağıda göstərilən qruplara bölünür:
1. Element üzvi birləşmələr, yəni karbon-element əlaqəsi saxlayanlar;

2. Turşunun funksional qruplarındakı protonu əvəz etmiş metal duzları;
3. Molekuldaxili metal kompleksləri;
4. Bir çox eynicinsli və ya qarışıq liqand kompleksləri;
5.Hetereatomlarla və ya π–sistemli poliaromatik asfolten quruluşulu komplekslər;

Neftin tərkibində metal elementlərin üzvi birləşmələrin tərkibində olması dəqiq müəyyən edilməmişdir. Lakin dolayı yolla alınan məlumatlara görə neftin tərkibində qurğuşun, qalay, stibium, civə, germanium, tallium həmçinin silisium, fosfor, selen, tellur və halogenli birləşmələr vardır. Bu birləşmələrə həm fraksiyalarda, həm də ağır qalıqlarda təsadüf edilir.

Neftin tərkibində metal duzlarının, xüsusilə fərdi birləşmələrin olması da hələ sübut olunmamışdır. Mədən sularında xeyli miqdarda olan qələvi və qələvi-torpaq metalların duzları ilə neft turşuları arasında gedən kation dəyişmək nəticəsində əmələ gəlməsi daha çox ehtimal olunur. Neftin qatran-asfalten hissəsinin daha mürəkkəb polifunksional qruplarının dəmir, molibden, manqan və.s ilə duzlar əmələ gətirməsi ehtimal olunan fikirlər də səslənir. Lakin neftin turşu funksiyası və metalların qatılığı arasında korrelyasiyanın olmaması duzların əmələ gəlmə mexanizmini izah etməyə imkan vermir.

Molekudaxili komplekslər,vanadium (VO2)və nikel porfirin kompleksləri misalında nisbətən yaxşı öyrənilmişdir.Lakin,neftin tərkibində nə üçün yalnız vanadil və nikel-porfirinlərin olması hələ də izah olunmamış qalır.Neftdə porfirinlərdən başqa psevdoporfirinlərin və başqa mürəkkəb molekuldaxili komplekslərin də olması aşkar edilmişdir.Psevdoporfirin bierləşmələr –porfirin quruluşunun dəyişilməsilə əmələ gələn maddələrə deyilir.Bu dəyişilmə ona daxil olan tsiklin ya qismən hidrogenləşməsi, ya da əksinə porfirin quruluşun əlavə aromatik həlqə ilə kondensləşməsi nəticəsində baş verir.

Son vaxtlar qatranlardan dimetilformamidlə ekstraksiya etməklə dəmir,kobalt,mis,manqan və başqa elementlərlə kompleks əmələ gətirən fraksiya ayrılmışdır.

Pirrol həqəsindəazot atomunun və lakton qrupunda karbonil oksigeninin belə yerləşməsi hesabına bu birləşmələrin molekulları xelat əmələ gətirmə xassəsinə malik olurlar.

Poliliqand komplekslər xelat birləşmələrlə demək olar ki,eynidir.Onlar əsasən neftin qatran hissəsinin tərkibinə daxil olur və turş mühitdə hidrolizə uğramırlar.Lakin bütün bu birləşmələr molekulların fəza quruluşlarına görə böyük və mürəkkəbdirlər.Ona görə də bu birləşmələrdə fəza çətinliyi ilə əlaqədar poliliqandların alınma ehtimalı azdır.

Asfaltenlərin metallarla əmələ gətirdiyi komplekslər, qatranların əmələ gətirdiyi komplekslərə çox oxşardı. Lakin asfaltenlərin quruluşu ilə əlaqədar kifayət qədər məlumatların olmaması onun metallarla əmələ gətirdiyi kompleksin quruluşu haqqında tam fikir söyləməyə imkan verir. Ona görə müəyyən olunmuş ümumi qanunauyğunluqlar sadalanır: asfaltenlərin molekul kütləsi artdıqca, mikroelementlərin çoxunun qatılığı artır; mikroelementlərlə zəngin asfalten fraksiyası həmişə yüksək miqdarda azot, kükürt və oksigen saxlayır; aromatiklik dərəcəsi yüksək olan asfalten fraksiyası mikroelementlərələ daha zəngin olur. Belə təsəvvür olunur ki, metal atomları asfaltenlərin heteroatomları ilə donor - akseptor tipli kompleks əmələ gətirir. Bu halda asfalten fraqmentlərinin təbəqəli - blok quruluşları ətrafı üzrə kompleks əmələ gələ bilər. Ancaq metalların bu quruluşundakı təbəqələr arasına daxil olması da inkar olunmur.Gel-xromatoqrafik tədqiqatlara əsasən belə hesab edilir ki,Fe,Co,Cr,Zn,Cu,Hg asfaltenlərin təbəqəli-blok hissəciklərinin müstəviləri arasındakı boşluqlara daxil olur. Çox maraqlıdır ki,mikroelementlər asfaltenlərin kompleks əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik mərkəzlərini heç vaxt tam doydurmurlar.Çox saylı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki,asfaltenlər sulu və eləcə də üzvi mühitdən özü ilə əlavə miqdar metalları çıxarma qabiliyyətinə malilkdir.Neftin qatran-asfalten maddələrinin kompleks əmələ gətirmə və eləcə də neft turşularında kationdəyişmə xassəələrinin tam reallaşması öz həllini tapmamışdır və bununla əlaqədar ətraflı tədqiqat işlərinin aparılması tələb olunur.

Son vaxtlara qədər neftdə olan mikroelementlərin miqdarı və tərkibi yalnız külün spektral analizi üsulu ilə təyin edilirdi.Bu üsulla alınmış nəticələlərdə,xüsusilə külün alınması zamanı uçucu maddələrin ayrılması hesabına ola bilsin ki,xeyli kənara çıxmalar olsun.Məs:əvvələr belə hesab olunurduki,bor elementinin miqdarı küldə 0,3%-dən (külə görə)çox olmur.Lakin qapalı sistemdə alınmış küldə onun və eləcə də başqa elementlərin miqdarı daha çox olur.Hazırda neftin tərkibində olan metalların miqdarı atom-adsorbsion üsulla daha dəqiq təyin edilir.

Neftin xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onun tərkibində nikel və vanadiumun qatılığı başqa elementlərə nisbətən xeyli yüksək olur. Adətən kükürdlü neftlərdə vanadiumun, az kükürdlü neftlərdə (azotun miqdarı çox olan) isə nikelin qatılığı daha çox olur. Bu metalların daha çox öyrənilmiş birləşmələri porfirin kompleksləridir.

Mikroelementlərin neftin tərkibində miqdarının hədsiz dərəcədə az olmasına baxmayaraq, onların neftin emalı prosesinə və neft məhsullarının istismarına mühüm təsiri vardır. Neftin tərkibində mikroelementlərin cüzi miqdarı katalizator zəhəri hesab olunur və neft emalı sənayesində işlədilən katalizatorları qısa müddətdə dezaktivləşdirir. Ona görə də texnoloji prosesləri düzgün təşkil etmək və səmərəli katalizator seçmək üçün mikroelementlər miqdarı və vəsfi təyin olunmalıdır. Onların əsas hissəsi neft qalıqlarında cəmləşir. Mazutun yandırılmasından alınan vanadium - 5 - oksid avadanlıqları korroziyaya uğradır və ətraf mühiti zəhərləyir. Kükürdlü mazutla işlyən müasir elektrik stansiyalarında atmosferə sutkada tüstü ilə birlikdə 1000kq - a qədər V2O5 buraxılır.Mikroelementlərin miqdarı və tərkibi haqqında olan məlumat yalnız neft - kimya sənayesi üçün deyil, eyni zamanda geologiya elmi üçün çox faydalıdır.