

UOT 665.614
**NAFTALAN NEFTİNDƏN XROMOTOQRAFİK ADSORBSİYA ÜSULDA AYRILMIŞ
 YÜNGÜL AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRİN HAVASIZ ŞƏRAİTDƏ
 DİSTİLLƏSİNDƏN AYRILAN FRAKSİYALARIN KİMYƏVİ TƏRKİBİNİN TƏDQIQI**

Ə.N.Muradov
Azərbaycan Texnologiya Universiteti

Açar sözlər: Naftalan nefti, silikogel, yüngül aromatika, termodiffuziya, UB spektraskopiya

Bunu nəzərə alaraq xromotoqrafik adsorbsiya üsulu ilə otaq temperaturunda tərkib hissələrinə ayırdıq.

Naftalan neftindən adsorbsiya üsulu ilə ayrılmış yüngül aromatik karbohidrogenlərin kimyəvi tərkibi analiz edilmiş, ayrılan hər bir fraksiyada bir nüvəli, kondensləşmiş iki nüvəli aromatik, eləcə də kondensləşmiş aromatik naften nüvəli karbohidrogenlərin faizlə miqdarı təyin edilmişdir.

Aromatik və naften həlqələrində karbon atomlarının faizlə miqdarı hesablanmışdır. Yüngül aromatik karbohidrogenlərin geniş fraksiyasının havasız mühitdə distilləsindən alınan fraksiyaların tərkibində olan kondensləşmiş iki və üç nüvəli naftalin, antrasen və fenantrenin % -lə miqdarının çoxalması mol kütlələri artdıqca artır.

Təcrübi hissə: Hündürlüyü 3 metr olan şüşə kalonkaya aktivləşdirilmiş alümosilika adsorbentu doldurub aşağı hissəsinə pambıq tıxayıb

adsorbentin tökülməsinin qarşısı alınır. Susuzlaşdırılmış naftalan nefti 1:1 nisbətində aromatikası olmayan benzində [benzin qaloş] qarışdırılır, neftin benzində emulsiyası alınır. Hazırlanmış emulsiyadan 5 litr hissə-hissə kalonkaya yuxarıdan tökülür. Naften karbohidrogenlərini ayırmaq üçün petroleyn efirindən və tərkibində aromatik karbohidrogen olmayan benzindən istifadə olunur. Kalonkanın aşağı hissəsinə qəbuledici olaraq şüşə Erlenmeyer kolbası qoyulur. Şüasındırma əmsalından istifadə etməklə karbohidrogen qrupları bir-birindən ayrılır. Ayrılan karbohidrogen qruplarını həlledicidən yağ hamamında qovularaq yağ halında ayrılır. Cədvəl 1- də naftalan neftindən ayrılan karbohidrogenlər və onların fiziki xassələri göstərilmişdir.

Cədvəl 1. Naftalan neftinin karbohidrogen tərkibi və ondan ayrılmış karbohidrogen qrupunun xarakteristikası.

Karbohidrogen qrupu	Çıxımı, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Molekul kütləsi	Grup-quruluş tərkibi				
					molekulda halqaların sayı			karbonun miqdarı, %	
					h_u	h_a	h_n	C_n	C_p
naften	55.0	1.4830	0.8870	285	2.5	–	2.5	59.0	41.0
aromatik karbohidrogenlər:									
yüngül	9.0	1.5152	0.9373	330	2.8	0.9	1.9	55.7	44.3
orta	11.7	1.5549	0.9944	290	3.5	1.5	2.0	75.8	24.2
ağır	10.1	1.6125	1.0492	345	4.7	3.1	1.6	80.0	20.0
qatran	14.2	–	–	–	–	–	–	–	–

Qeyd:

h_u – ümumi halqaların sayı

h_a – aromatik halqaların sayı

h_n – naften halqalarının sayı

C_n – naften halqasında karbon atomunun % - lə miqdarı

C_p – yan zəncirdə karbon atomunun % - lə miqdarı.

Cədvəldən aydın olur ki, yüngül aromatik qrupun ümumi halqaların sayı -2,8 aromatik halqalarının sayı – 0,9 [$h_a \approx 1,0$], naften halqaların sayı isə - 1,9 – dur.

C_n – 55,7%

C_p – 44,3%

Naftalan neftinin tərkibində aromatik k/h - rin ümumi miqdarı – 30,8%-dir. Bundan:

Yüngül aromatika – 9,0%

Orta aromatika – 11,7%
 Ağır aromatika – 10,1%
 Qətran aromatika – 14,2%
 Cəmi – 100%

Yüngül aromatik qrupun komponentin tərkibində hansı aromatik birləşmələrin olduğunu bilmək üçün əvvəlcə onun kiçik fraksiyalara ayrılması vakuüm şəraitində distillə edilərək 7 – kiçik fraksiyaya ayırıldıq. Yüngül aromatkanın geniş karbohidrogen qrupunun vakuüm distilləsindən alınan fraksiyalarının karbohidrogen tərkibi və fiziki xassələri cədvəl – 2 –də verilmişdir.

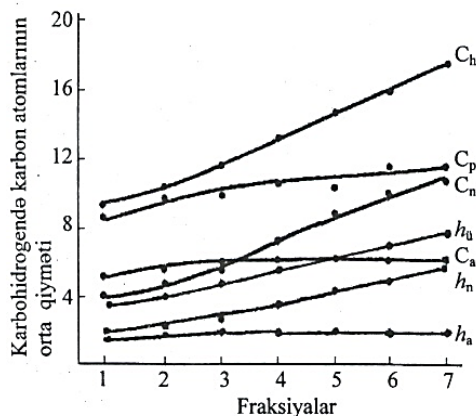
Cədvəl - 2. Naftalan neftindən ayrılmış yüngül aromatik karbohidrogen qrupunun havasız mühitdə distilləsindən alınmış kiçik fraksiyaların analizinin nəticələri.

Fraksiyaların qaynama temperaturu, °C	Çıxımı, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Molekul kütləsi
ilkin maddə	–	1.5152	0.9373	330
290°C-yə qədər	20.3	1.5025	0.9018	250
290–320	9.6	1.5100	0.9146	280
320–350	8.8	1.5140	0.9243	300
350–420	24.6	1.5190	0.9380	332
420–450	12.7	1.5215	0.9477	350
450–500	12.5	1.5220	0.9510	385
>500	11.5	1.5268	0.9657	396

Cədvəl - 3 və şəkil 1 – də alınmış fraksiyaların qrup-quruluş və element tərkiblərinin xarakter və molekulda halqaların dəyişmə ardıcılığı (Xeyzelvud və UB spektroskopik analiz) [3,4] göstərilmişdir.

Cədvəl -3. Naftalan neftindən ayrılmış yüngül aromatik karbohidrogenlərin vakuümde distillədən alınan fraksiyaların analizinin nəticələri .

Fraksiyaların qaynama temperaturu	Molekulda qrup-quruluş tərkibləri halqaların sayı											Element tərkibi		C/H	Orta empirik formula	Ümumi formul	
	karbonun miqdarı, %				karbon atomunun miqdarı				halqada			C	H				
	h_u	h_a	h_n	C _h	C _a	C _n	C _p	ümumi	cəmi	aromatik	naften						zəncirdə
ilkin maddə	2.8	0.9	1.9	55.7	23.6	32.1	44.3	23.7	13.2	5.6	7.6	10.5	87.90	11.10	7.26	C _{24,1} H _{39,9}	C _n H _{2n-8,3}
290	1.8	0.8	1.0	51.4	29.0	22.4	48.6	17.9	9.2	5.2	4.0	8.7	88.20	11.80	7.47	C _{18,4} H _{29,5}	C _n H _{2n-7,3}
290–320	2.1	0.9	1.2	51.7	27.9	23.8	48.3	20.1	10.4	5.6	4.8	9.7	88.00	12.00	7.33	C _{20,5} H _{33,6}	C _n H _{2n-7,4}
320–350	2.4	1.0	1.4	53.9	27.9	26.0	46.1	21.5	11.6	6.0	5.6	9.9	88.07	11.93	7.38	C _{22,0} H _{35,9}	C _n H _{2n-8,2}
350–420	2.8	1.0	1.8	55.5	25.2	30.3	44.5	23.8	13.2	6.0	7.2	10.6	88.01	11.99	7.34	C _{24,3} H _{39,8}	C _n H _{2n-8,8}
420–450	3.2	1.0	2.2	60.0	23.9	36.1	40.0	25.1	14.8	6.0	8.8	10.3	88.10	11.90	7.40	C _{25,7} H _{41,6}	C _n H _{2n-9,8}
450–500	3.5	1.0	2.5	60.0	21.7	38.3	40.0	27.6	16.0	6.0	10.0	11.6	88.00	12.00	7.33	C _{28,7} H _{46,2}	C _n H _{2n-10,2}
500	3.9	1.0	2.9	62.0	21.1	40.9	38.0	28.4	17.6	6.0	11.6	10.8	87.94	12.06	7.30	C _{29,0} H _{47,7}	C _n H _{2n-10,3}



Şəkil 1. Yüngül aromatik karbohidrogendə qrup tərkibinin strukturu.

Tədqiqatdan alınmış nəticələrdən görünür ki, fraksiyaların qaynama temperaturları artdıqca ardıcıl olaraq molekulda ümumi halqaların (h_u) sayı (1,8-3,9) artır. Aromatik halqanın say 0,8-dən 1,0 qədər, naften halqalarının sayı 1-dən 2,9 qədər artır. Molekulda karbon elementinin ümumi halqada (fraksiyalar üzrə) kütlə miqdarı 51,4 %-dən 62,0%-ə qədər artır, aromatik halqada 29,0%-dən 21,1%-ə qədər azalır, naften halqasında isə 22,4 %-dən 40,9%-ə qədər artır. Yan zəncirdə karbon atomunun %-lə miqdarı 48,6-dən 38,0%-ə qədər azalır. Buna səbəb qaynama temperaturunun artması şəraitində aromatik eləcə də aromatik-naften halqalarında karbohidrogen zəncirinin kiçilməsidir.

Karbon atomunun miqdarı aromatik halqada 5,2-dən 6,0 naften halqasında 4,0-dən 11,6-ya, zəncirdə isə 8,7-dən 10,8-ə kimi artır.

Yüngül aromatik karbohidrogenlərin fraksiyalarında qaynama temperaturu artdıqca molekulun aromatik halqasında karbon atomlarının kütlə payı yan zəncirdəki karbon atomlarının kütlə payına nisbətən çoxdur. Ch/C_p olan nisbət fraksiyaların qaynama temperaturları yüksəldikcə artır. Bu qrup aromatik karbohidrogenlər üçün əsas xarakter getdikcə molekulda hidrogen atomlarının miqdarının azalmasıdır. Buna səbəb fraksiyaların qaynama temperaturları artması istiqamətində kondensləşmiş aromatik və naften quruluşlu halqaların sayının artmasıdır. Şəkil 1-də yüngül aromatikada karbon atomlarının orta qiyməti göstərilmişdir.

Şəkil 2-də isə yüngül aromatik karbohidrogenlərin fraksiyalar üzrə aromatik, naften və ümumi halqaların sayının hansı ardıcılıqla artdığı göstərilir.

Yüngül aromatik karbohidrogenlərin UB spektroskopik analiz üsulu ilə aparılmış analizin nəticələri cədvəl 4-də göstərilmişdir.

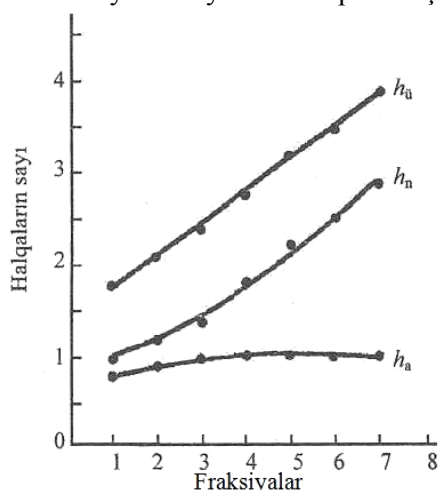
Cədvəl 4. Ültrabənövşəyi şüalanma ilə yüngül aromatik karbohidrogenlərin analizinin nəticələri

Aromatik karbohidrogenlər	C _{aromatika}			C _{aromatika} (cəmi)
	benzol tərkibli	naftalin quruluşlu	antrasen-fenantren quruluşlu	
yüngül	22.4	0.8	.	23.2
orta	9.1	25.9	0.7	35.7

Biz yüngül aromatik karbohidrogenlərin kimyəvi tərkibini daha dəqiq analiz etmək üçün ilk dəfə həm geniş aromatik qrupu, həm də vakuum distillədən alınan fraksiyaların hər birini termodiffuziya üsulu [5-7] ilə daha kiçik fraksiyalara ayırmışdıq.

Yüngül aromatik karbohidrogenləri termodiffuziya üsulu ilə kiçik fraksiyalara ayırmaq üçün Washall və Melpolder [5] spirali ilə təmin edilmiş ardıcıl işləyən termodiffuziya kolonkaları aparatından istifadə edilir. Bu tip kolonkadan istifadə etdikdə kiçik fraksiyalara ayırma müddəti azalır və əlavə olaraq termiki sirkulyasiyanın effektivliyi artır [6].

Kolonkanın yuxarı hissəsində eyni məsafədə 10 ədəd kran qoyulmuşdur. Kolonkaya tökülən 100 ml yüngül aromatika fraksiyası 8-10 saat müddətində ayırmaqdan sonra qoyulmuş kranlarla eyni həcmdə 10 kiçik fraksiyaya ayrılır. Termodiffuziya üsulu ilə maddənin fraksiyalara ayırmanın effektivliyini hesablamaq üçün Johes və Millerger tərəfindən təklif edilmiş formuladan istifadə edilir [8]. Bu üsulla fraksiyalara ayırmanın optimal şəraitini müəyyən etmək üçün müxtəlif temperaturda



Şəkil 2. Yüngül aromatik karbohidrogenlərin hava-sız şəraitdə distilləsindən alınan fraksiyalarda aromatik, naften və ümumi halqaların dəyişmə ardıcılığı.

kolonkanın qaynar və soyuqluq əmələ gətirən divarlarında qoyulmuş təcrübə qurğusunda diffuziya nəticəsində aparılan bir neçə təcrübədən orta qiymət çıxartmaqla və fraksiyalara ayırmanın davam etdirilməsi ilə müəyyən edilir. Fraksiyalara ayırmanın müddəti 8-10 saat, kolonkanın qaynar divarında temperatura 115-120°C, soyuq divarında isə 15-17°C, temperatur fərqi (gradient) 100°C olmuşdur.

Yüngül aromatik karbohidrogenləri termiki diffuziya üsulu ilə [7] kiçik fraksiyalara (10 fraksiya) ayırdıq.

Yüngül aromatiyanın termodiffuziyadan alınan fraksiyaları üçün əsas xarakterik nafiten halqalarının sayı artır, aromatik halqalarının sayı isə dəyişmir, bir benzol halqası ilə davam edir. Aromatik hissənin naftenə olan nisbəti 0,5-ə bərabərdir. Bu karbohidrogenlərin termiki diffuziyada 1-dən 10-cu fraksiyasına doğru karbon atomunun yan zəncirdə miqdarı 49,8%-dən 40,9%-ə qədər dəyişir, ümumi halqada isə üstünlük təşkil etməklə 50,2%-dən 59,1%-ə qədər artır. C_H/C_p nisbəti 1-ci fraksiyadan 10-cu fraksiyaya qədər 1-dən 1.4-ə qədər dəyişir. Termodiffuziya üsulu ilə fraksiyalara ayrılmış yüngül aromatik karbohidrogenlərin kiçik fraksiyaları UB spektrlə analiz edilmiş və nəticədə aydınlaşdırılmışdır ki, bu karbohidrogenlərin fraksiyaların tərkibində az da olsa naftalin halqası olan benzol quruluşlu halqalar üstünlük təşkil edir.

Yüngül aromatik karbohidrogenlərin termodiffuziya üsulu ilə alınmış fraksiyalarının UB spektrlə analizinin nəticələri cədvəl 5-də göstərilmişdir.

Cədvəl 5. Yüngül aromatik karbohidrogenlərin termodiffuziya üsulu ilə alınmış kiçik fraksiyanın UB spektrlə aparılmış analizinin nəticələri

Termodiffuziya fraksiyaları	Alınan məhsullar (% $C_{aromatika}$)			
	benzol	naftalin	antratsen+fenantren	$C_{aromatika}$ -nın ümumi miqdarı
yüngül aromatika				
1	21.6	0.4	-	22.0
3	22.7	0.5	-	23.2
5	22.9	0.7	-	23.6
7	23.0	1.0	-	24.0
9	23.3	1.3	-	24.0

Cədvəl 5-dən görünür ki, fraksiyalar üzrə benzolun miqdarı 21,6%-dən 23,3%-ə qədər, naftalinin miqdarı 0,4%-dən 1,3%-ə qədər artır, antratsen və fenantren tərkibli birləşmələr yoxdur.

6-cı cədvəldə verilmiş rəqəmlər UB spektrlə analiz nəticələrinin Xeyzelvud metodu ilə alınmış nəticələr arasında yaxşı uyğunluq olduğunu göstərir.

Cədvəl 6. UB spektrlə analiz nəticələrinin Xeyzelvud metodu ilə alınmış nəticələr arasında uyğunluq

Termodiffuziya fraksiyaları	$C_{aromatika}$		Nisbi yayılma, %	$C_{naften}+C_{parafin}$ %		Nisbi yayılma, %
	UB spektrlə təyin edilmiş	Xeyzelvud metodu ilə hesablanmış		UB spektroskopiyaya əsasən	qrup-quruluş tərkibinə əsasən	
yüngül aromatik karbohidrogenlər						
1	22,0	23,0	5,6	78,0	76,7	1,6
3	23,2	22,5	3,0	76,8	77,5	0,9
5	23,6	23,9	1,3	76,4	76,1	0,3
7	24,0	23,6	1,7	76,0	76,4	0,5
9	24,6	23,7	3,3	75,4	76,3	1,2

Bu karbohidrogenlərin termodiffuziyadan alınmış fraksiyalarının qrup-quruluş tərkibini ilk dəfə bu infraqırmızı şüanın udma spektri ilə analiz etmişik.

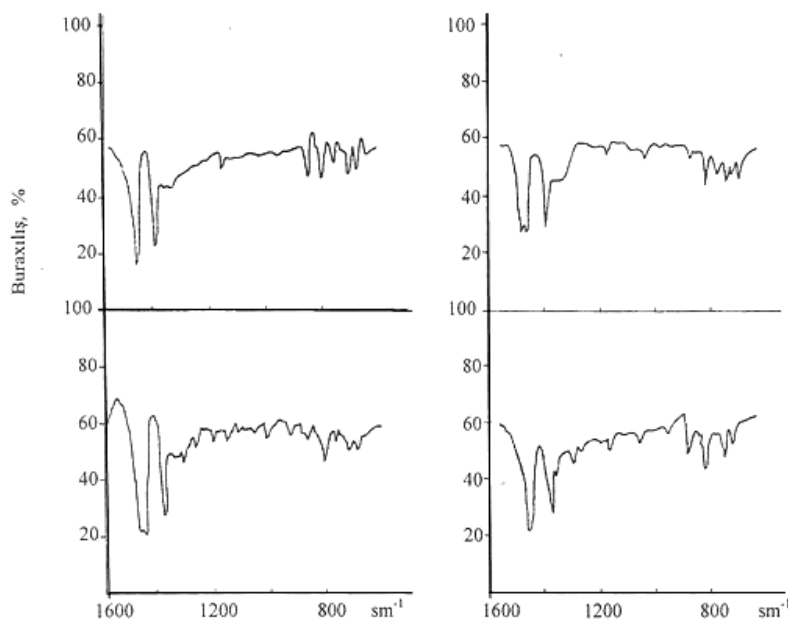
Yüngül aromatik karbohidrogenlərin termodiffuziyadan alınmış fraksiyalarının infraqırmızı şüanı udma spektrinə əsasən şəkil 3-də alkil əvəzləyicilərinin olması haqqında nəticələr verilir [9, 10]. Bi karbohidrogenlərin İQ spektrlə analizi göstərdi ki, aşağıdakı tip əvəzləyicilər benzol halqasında bir əvəzləyici üçün spektr xətti 699-701 sm^{-1} spektri bir əvəzləyicisi üçün 1, 2 vəziyyətdə iki əvəzləyici üçün 743-748 sm^{-1} spektri 1, 3 vəziyyətdə iki əvəzləyicisi üçün 775 sm^{-1} spektr xətti; 1, 2, 4 vəziyyətlərində əvəzləyici üçün 875 sm^{-1} xətti; 1, 2, 3 və 1, 2, 4 əvəzləyicilərdə üç əvəzləyici üçün 812-816 sm^{-1} spektr xəttinin olması ilə təyin edilir.

Yüngül aromatik karbohidrogenlərin termodiffuziya üsulu ilə alınmış fraksiyalarının infraqırmızı udma spektri şəkil 3-də göstərilmişdir.

İQ udma spektrindən görünür ki, uzun karbohidrogen zəncirinin olmasını 720-723 sm^{-1} sahəsində udulan spektr fraksiyalarının sayı artdıqca, yəni (1-dən 10-a qədər) udulan spektrin intensivliyi azalır. Uzunluğu 720 sm^{-1} olan spektr xətti tədqiq olunan fraksiyada qısa yan zəncirin olduğunu təsdiq edir.

Müalicəvi naftalan neftindən alınmış yüngül aromatik karbohidrogenlərin istər vakuumba istərsə də termodiffuziya üsulu ilə alınmış fraksiyalarından (1-dən 10-a qədər) aparılan analizlər

göstərdi ki, molekullarının tərkibində tədricən xarakterik dəyişmələr baş verir. Bu dəyişmələr cədvəl 7-də göstərilmişdir.



Səkil 3. Yüngül aromatik karbohidrogenlərin termodiffuziya üsulu ilə alınmış fraksiyalarının infraqırmızı udma spektri.

Cədvəl 7. Xarakterik dəyişmələr.

Karbohidro genlər	h_n	h_p/h_n	C_p/C_n	$C_{arom}^{\%}$ (UBS – a görə)	$C_{naften} - C_{parafi}$	Molekulda hidrogen çatışmazlığı
yüngül	3	0,5-0,4	1,0-1,4	23,2	76,7-77,3	7,3-10,1
orta	4	1,1-1,4	1,6-2,3	35,7	68,4-60,6	11,2-5,8
ağır	4,8	1,0-3,0	1,6-8,8	51,0	62,0-30,5	16,4-22,7

ƏDƏBİYYAT

1. Павлова С.Н., Дриаская З.В., Гофман И.С. В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1985. 235 с.
2. Кулиев А.М., Мурадов А.Н., Левшина А.М. // Матер. IV научн. конф. по проблеме нафталанна. Изд-во Минздрав. Азерб. ССР. 1968. 105 с.
3. Хеузелвуд R.N. // Anal. Chem. 1994. V. 26. No 6. P. 1073.
4. Зимина К.Н. В сб.: Переработка нефти. Т. 2. М.: Гостоптехиздат, 1998. 334 с.
5. Washall T.A., Melpolder F.W. // Ind. Eng. Chem. 1962. V. 36. P. 26.
6. Петров А.А. Химия нафтеннов. М.: Наука, 2001. 255 с.
7. Quliyev Ə.M., Muradov Ə.N. Respublika üzrə gənc alimlərin elmi-nəzəri konfransının materialları. Bakı: Elm, 1970. S. 42.
8. Johes A.Z., Millerger E.C. // Ind. Eng. Chem. 2003. V. 45. P. 2689.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ, под ред. Пентина Ю. А. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
10. Иогансен А.В. Инфракрасные спектры углеводородов. Физико-химические свойства углеводородов. Справочник / Под ред. Тилхгаева М. Д. Вып. VI. М.: Гостоптехиздат, 1957. 412 с.

Исследование современными методами химического состава легких ароматических углеводородов, выделенных из нафт аланской нефти

A.N.Muradov

РЕЗЮМЕ

Ключевые слова: *ароматические углеводороды, нафталанская нефть, бензольные конденсаты, термодиффузия, УФ спектроскопия*

Исследована вся совокупность легких ароматических углеводородов в составе нафталанской нефти. В результате исследований выявлено число ароматических, нафтеновых и ароматонафтеновых колец. Определено процентное содержание атомов углерода в кольцах и боковых цепях. При исследовании вакуумной и термо-диффузионной фракций легких ароматических углеводородов определено содержание алкилбензола, индана, тетралина и динафтенбензола.

Investigation of chemical composition of light aromatic hydrocarbons isolated from naftalan oil

A.N.Muradov

SUMMARY

Key words: *aromatic hydrocarbons, naftalan oil, benzene condensates.*

The whole totality of the light aromatic hydrocarbons has been investigated in composition of the naftalan oil. As a result of investigations has been exporsured a number of aromatic, naphthenic and aromato-naphthenic rings. The percent content of the carbon atoms in rings and in side chains has been determined. At study of vacuum and thermo-diffusion fraction of light aromatic hydrocarbons there has been determined content of alkyl benzol, indan, tetralin and dynaphthen benzol.