



FOZILOV S.F., HAMIDOV B.N.,
SAYDAXMEDOV SH.M., MAVLANOV B.A.



NEFT VA GAZ KIMYOSI

*Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi yoʻnalishi
talabalari uchun darslik*



**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**BUXORO MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA
INSTITUTI**

**FOZILOV S.F., HAMIDOV B.N.,
SAYDAXMEDOV SH.M., MAVLANOV B.A.**

NEFT VA GAZ KIMYO SI

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim
Vazirligining 2015 yil №32-sonli buyrug'iga asosan oliy o'quv
yurtlarining 5321400-Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi yo'nalishi
talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etgan*

**“DURDONA” NASHRIYOTI
2018**

35.514

N 50

Neft va gaz kimyosi [Matn] / S. F. Fozilov [va bosh.]. - Buxoro: Durdona nashriyoti, 2018. – 500 b.

KBK 35.514ya73

Mazkur darslik neft va gazni kimyoviy tarkibi ularning fizik xossalari o'rganish shuningdek neft va gaz mahsulotlarini qayta ishlash natijasida olinadigan organik moddalar tuzilishini o'rganishda ularning tarkibi va tuzilishi to'g'risida to'liq xulosa qilishga imkon beradi.

Darslikdan oliy o'quv yurtlari «Neft-gaz kimyo sanoati», «Neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi», «Kasbiy ta'lim», yo'nalishida tahsil olayotgan talabalar shuningdek kasb-hunar kolejarining Neft va gazni qayta ishlash, Neftni kimyoviy ishlab chiqarish, Neft va quduqlarini burg'ulash, Neft, gaz mahsulotlarini tashish va saqlash, yonilg'i moylash materiallari, mutaxassisligi bo'yicha tahsil olayotgan talabalar hamda neft va gazni qayta ishlash zavodlarida ishlaydigan texnik muhandis xodimlar foydalanishlari mumkin.

ISBN: 978-9943-5184-7-6

TAQRIZCHILAR:

Buxoro Davlat tibbiyot instituti

professori, kimyo fanlari doktori:

O.M.Yoriev

Buxoro Davlat universiteti

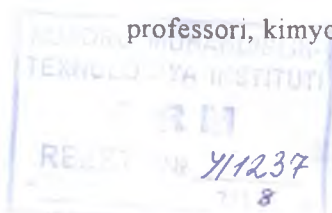
professori, texnika fanlari doktori:

M.R.Amonov

Buxoro muhandislik-texnologiya instituti

professori, kimyo fanlari doktori:

H.B.Do'stov



SO'Z BOSHI

Mustaqil O'zbekistonimizning tobora yuksalib borayotgan xalq xo'jaligining barcha sohalari, jumladan behisob kimyoviy xomashyolar;

neft va tabiiy gazlarni mo'lligini ko'zda tutib, Respublikamizda Mustaqillik davrida bir necha yirik kimyoviy zavodlar barpo etildi: Buxoro neftni qayta ishlash zavodi, Muborak gazni qayta ishlash zavodi, Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi. Shu vaqtga qadar neft va gaz kimyosi fanini o'rganishda respublikamizning oliy o'quv yurtlari talabalariga o'zbek tilida darslik yoritilmagan edi. Shu sababli oliy o'quv yurtlarining, kimyo-texnologiya fakultetlarida neft va gazni qayta ishlash yo'nalishi talabalari uchun o'zbek tilida darslik yozish zaruriyati tug'ildi.

Ushbu darslik oliy o'quv yurtlarining talabalariga mo'ljallangan bo'lib, unda nafaqat neft va gaz kimyosi balki, ularni qayta ishlashning asosiy jarayonlari ximizmi to'la bayon etilgan. Shuningdek, neft va gazning kelib chiqishi to'g'risidagi nazariyalar, turli sinfdagi birikmalar hamda neft tarkibidagi alkanlar, siklanlar, arenlar, geteroatomli birikmalar va mineral komponentlar tarkibi va xususiyatlari yoritilib, termik va termokatalitik jarayonlarda neft va gaz o'zgarishining asosiy reaksiya va kinetikasi keltirilgan.

Darslik, neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi yo'nalishi Davlat ta'lim standarti bo'yicha bakalavr darajasiga qo'yilgan bilim va ko'nikmalardan kelib chiqib tayyorlangan bo'lib, o'n besh bobdan tarkib topgan. Unda neft va gaz sanoati to'g'risidagi umumiy ma'lumotlar, neft tasnifi, ularning tarkibi va komponentlarga ajratish usullaridan tortib, qayta ishlashning gidrogenizatsion jarayonlari, ularni tozalash, yoqilg'i va moylarning tarkibi va ekspluatatsion xossalarigacha alohida boblar ko'rinishida batafsil bayon qilingan. Mualliflar darslik qo'lyozmasini o'qib

chiqib, o'zlarining qimmatli maslahatlarini bergan O'zFA akademigi M. Asqarovga, Buxoro Davlat tibbiyot instituti professori, kimyo fanlari doktori O. M. Yorievga, Buxoro Davlat universiteti professori, texnika fanlari doktori M. R. Amonovga, kimyo fanlari doktori prof. I. I. Ismoilovga va Buxoro muhandislik–texnologiya instituti professori, kimyo fanlari doktori H. B. Do'stovga o'zining chuqur minnatdorchiligini izhor qiladi.

Shuningdek, mualliflar darslikni qisqa muddatda nashrga tayorlashda katta yordam bergan Hasan Sadridin o'g'li Fozilovga tashakkur izhor etadilar.

Ushbu darslik neft va gaz kimyosi fanidan dastlabki nashr bo'lganligi sababli ayrim kamchiliklardan xoli emas. Shuning uchun mualliflar darslik haqidagi barcha fikr va mulohazalarni samimiyat bilan qabul qiladilar.

Mualliflar

KIRISH

Hozirgi vaqtda Mustaqil O'zbekiston Respublikasini iqtisodini neft mahsulotlari bilan ta'minlash vazifasi turibdi. Shuning uchun avtomobil va traktor parklarini yoqilg'i va surkov moylar bilan ta'minlash, neftni qayta ishlash sanoati oldiga katta vazifalarni qo'yadi.

Neftni qayta ishlashni chuqurlashtirib, motor yoqilg'ilarini va moylarini miqdorini ko'paytirish va sifatini yaxshilash, kimyo sanoati uchun xom-ashyoni ishlab chiqarishni talab qiladi.

Yuqoridagi vazifalarni bajarish uchun neftni qayta ishlash zavodlarida (NQIZ) katalitik kreking, gidrotozalash, gidrokreking, gidridlash va gidroizomerlash jarayonlari yordamida amalga oshiriladi. Yuqorida keltirilgan jarayonlar yordamida neft fraksiyalari tarkibidagi geteroatomli birikmalar va metalloorganik birikmalardan tozalanib yoqilg'i va moy fraksiyalari tarkibidagi uglevodorod birikmalari tarkibini muvofiqlashtirib, hozirgi zamon texnika talablarini qondirish mumkin.

Ushbu darslik bo'yicha nazariy asos o'zlashtirish: kelgusida o'tiladigan «Neft va gaz kimyosi» fanini o'zlashtirish uchun nazariy asos tayyorlashni ta'minlashdan iboratdir.

Darslikda

- neft, gaz va gaz kondensatlarining element va kimyoviy tarkibi;
- ularni tashkil qilgan barcha birikmalar haqida to'liq ma'lumotlar;
- neft, gaz va gaz-kondensatlari va ulardan olingan mahsulotlarning ba'zi bir fizik xususiyatlarini laboratoriya moslamalari yordamida aniqlash usullari;
- neftdan olingan motor yoqilg'isi va moylarni ekspluatatsiya xususiyatlari haqidagi ma'lumotlar;

–neft va gaz mahsulotlarining yuqori harorat (termik kreking, piroliz jarayoni), katalizatorlar ta’sirida uglevodorod tarkiblarini qanday yo’nalishda o’zgarish jarayonlari;

–neft va gaz mahsulotlari tarkiblarini aniqlash va tozalash usullari to’la yoritilgan. Darslik o’n besh bobdan iborat:

Birinchi bobda Neftni paydo bo’lishi haqidagi nazariyalar. Neftni paydo bo’lishi haqidagi organik va anorganik nazariyalar. Neftning organik birikmalari. Neft uglevodorodlarining hosil bo’lishi. To’g’ri zanjirli va tarmoqlangan zanjirli alkanlar. Izoprenoid uglevodorodlar. Halqali alkanlar. Arenlar haqida batafsil tushuncha berilgan.

Ikkinchi bobda – neftni ilmiy va texnologik sinflash, neft va gazning paydo bo’lishi haqidagi nazariyalar, neftning mineralli kelib chiqish gipotezalari, neftning organik kelib chiqishi tug’risidagi tushunchalarning rivojlanishi, neft va gazning hosil bo’lishi to’g’risidagi hozirgi zamon tushunchalari to’g’risida ma’lumotlar keltirilgan.

Uchinchi bobda- neft–gazning umumiy xossasi va klassifikatsiyasi. Neftning kimyoviy tarkibi va u haqida qisqacha ma’lumot. Tabiiy gazning kimyoviy tarkibi va ularning ishlatilishi. Neftni qayta ishlashdan olinadigan mahsulotlardan xalq xo’jaligida foydalanish. Neft va neft mahsulotlarini qayta ishlashning kimyoviy usullari keltirilgan.

To’rtinchi bobda - neft va neft mahsulotlarining xossalari: zichlik, molekula massasi, qovushqoqlik, qotish, xiralanish va kristallga tushish haroratlari; o’t olish, alangalanish va o’z–o’zidan alangalanish haroratlari; nurni sindirish xususiyatlari, dizel yoqilg’isi qotish haroratini laboratoriya sharoitida turli usullarda aniqlash yoritilgan.

Beshinchi bobda - neft va gazni komponentlarga ajratish usullari va ularning tarkibini o’rganish. Haydash, azeotrop va ekstrfaol rektifikatsiya. Absorbsiya. Adsorbsiya. Kristallizatsiyalar berilgan.

Oltinchi bobda – neft tarkibidagi alkanlar. Alkanlarning neft va neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan «yo‘ldosh» gazlarning tarkibidagi umumiy miqdori. Gaz, suyuq va qattiq holatdagi alkanlar to‘g‘risida fikr yuritilgan.

yettinchi bobda – Neftning tarkibidagi halqali alkanlar. Monotsiklik sikloalkanlar. Siklopentan va siklogeksanlar qatoriga mansub halqali alkanlar, ko‘p halqali alkanlar. Halqali alkanlarning xossalari hamda yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda naften uglevodorodlari, sikloalkanlarning asosiy reaksiyalari keltirilgan.

Sakkizinchi bobda - Neftning tarkibidagi aromatik uglevodorodlar (arenlar) va aralash tuzilishdagi birikmalar. Arenlarning turlari, ularning neft va neftlar fraksiyalaridagi miqdori. Arenlarni neft kimyosi sintezida ishlatilishi keng yoritilgan.

To‘qqizinchi bobda – Neftni qayta ishlashda hosil bo‘lgan to‘yinmagan uglevodorodlar. To‘yinmagan uglevodorodlarning xossalari. To‘yinmagan uglevodorodlarning neft kimyoviy sintezda ishlatilishi to‘g‘risidagi ma’lumotlar keltirilgan.

O‘ninchi bobda – neftning tarkibidagi geteroatomli birikmalar. Neftning tarkibidagi kislorodli birikmalar, ularning xossalari, bu birikmalarni neft mahsulotlarining sifatiga ta’siri, neft mahsulotlarini kislorodli birikmalardan tozalash usullari. Neftning tarkibidagi oltingugurtli, azotli birikmalar, ularning xossalari, bu birikmalarni neft mahsulotlarining sifatiga ta’siri, neft mahsulotlarini oltingugurtli va azotli birikmalardan tozalash usullari. Neftdagi smolasimon va mineral moddalar olinishi keltirilgan.

O‘n birinchi bobda – Termik jarayonlarning nazariy asoslari, Gazli fazada uglevodorodlarning termik o‘zgarishlari, Piroliz, Suyuq fazadagi termik reaksiyalarning xususiyatlar, Neft koksining hosil bo‘lishi, Neft va neft fraksiyalari termik qayta ishlashning sanoat jarayonlari berilgan.

O'n ikkinchi bobda – neft va uglevodorodlarining termokatalitik o'zgarishlari, Kataliz va katalizatorlar to'g'risida umumiy ma'lumotlar, katalitik kreking, katalitik riforming. Yoqilg'ining yuqori oktanli komponentlari sintezi. Motor yoqilg'ilari komponentlarini kimyoviy sintezi jarayonlari. Izobutanni olefinlar bilan alkillash keltirilgan.

O'n uchinchi bobda – Neftni qayta ishlashda gidrogenlash jarayonlari, gidrogenlash jarayonlarini sinflanishi (klassifikatsiyasi), gidrokreking, neft va neft mahsulotlarini gidrotozalash to'liq keltirilgan .

O'n to'rtinchi bobda– neft mahsulotlarini tozalash, tozalashning maqsadi va usullari. Kimyoviy tozalash usullari, adsorbsion va katalitik tozalash usullari, tanlash qobiliyatiga ega erituvchilarni qo'llash bilan tozalash usullari, tozalashning maqsadi va usullari, kimyoviy tozalash usullari, adsorbsion va katalitik tozalash usullari, tanlash qobiliyatiga ega erituvchilarni qo'llash bilan tozalash usullarini afzalligi to'g'risida ma'lumot berilgan.

O'n beshinchi bobda – yoqilg'i va moylar asosiy turlarining tarkibi va ekspluatatsion xossalari, neft mahsulotlarining sinflanishi, benzinlar, havo-reaktiv dvigatellari uchun yoqilg'ilar, dizel yoqilg'ilar, gazturbimli, pech va qozonxona yoqilg'ilari, suyuqlantirilgan gazlar, neft moylari, parafinlar va serezinlar, aromatik uglevodorodlar, neft bitumlari, neft koksi, plastik surkamalar, turli vazifali neft mahsulotlari to'g'risida fikr yuritilgan.

I-bob. NEFT VA GAZ SANOATI HAQIDA MA'LUMOT

1.1–§. O'zbekistonda neft va gazni qayta ishlash texnologiyasining vujudga kelishi va rivojlanishi

Mamlakatimiz mustaqillikka erishgan yillardan boshlab ishlab chiqarishning asosiy sohalaridan hisoblangan neft va gaz sanoatiga katta e'tibor qaratildi. Bu borada Prezidentimiz I. A. Karimovning 1992 yildagi neft va gaz sohasini rivojlantirish to'g'risidagi qaror va farmonlarida sohada qilinishi kerak bo'lgan ishlar ko'lamini aniq belgilab olindi. Respublikamizda yoqilg'i–energetika mustaqilligiga erishish maqsadida mavjud ishlab turgan zavodlar qatoriga yangi zavodlar qurishga kirishildi. Yangi quriladigan zavodlar ishga tushirilishi bilan ichki bozordagi yoqilg'i mahsulotlariga bo'lgan talabni qondirish bilan birgalikda tashqi bozorga ham mahsulot chiqarish ko'zda tutilgan edi.

Umuman, yurtimizda neft va gazni qayta ishlash sohasining vujudga kelishi, XIX asr oxirida Farg'ona vodiysidagi ochilgan dastlabki konlar asosida 1904–1906 yillarda respublikamizdagi birinchi Oltiariq neftni qayta ishlash zavodining ishga tushirilishidan boshlangan. Zavod asosan neftni birlamchi qayta ishlashga mo'ljallangan bo'lib, ishlab chiqarish quvvati yiliga 1,5 mln. tonnani tashkil etardi.

Mahsulot ishlab chiqarishni ko'paytirish maqsadida 1958 yilda Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi ishga tushirildi. Zavod neft va kondensatni qayta ishlashga mo'ljallangan bo'lib, uning ishlab chiqarish quvvati yiliga 5,5 mln. tonnani tashkil etadi. Zavodda xomashyoni birlamchi va ikkilamchi haydash bilan birga, yiliga 500 ming tonna moy ishlab chiqarish quvvatiga ega qurilmalar mavjud. 1996 yil Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi chet el ilg'or texnologiyalari (Yaponiya) asosida qayta rekonstruksiya qilindi. Hozirda zavodda neft mahsulotlarini 50 dan ortiq xili ishlab chiqariladi.

Respublikamizda neftni qayta ishlash bilan birgalikda tabiiy gazni qayta ishlash sohasiga ham katta e'tibor berildi. 1971 yil dekabrda Muborak gazni qayta ishlash zavodi birinchi navbati ishga tushirildi. Zavod asosan xalq xo'jaligi uchun eng arzon yoqilg'i, tabiiy gaz yetishtirib beradi. Zavodning dastlabki quvvati yiliga 5 mlrd. m³ gazni qayta ishlashdan boshlangan. 1978–80 yillarda zavodning ikkinchi va uchinchi navbatlari ishga tushirilib, umumiy quvvat yiliga 10 mlrd. m³ ni tashkil etdi. 1984 yil to'rtinchi navbati ishga tushirildi va umumiy quvvat yiliga 25 mlrd. m³ ni tashkil etdi. Hozirgi vaqtda umumiy quvvat yiliga 30 mlrd. m³ ni tashkil etadi. Muborak gazni qayta ishlash zavodi xomashyo manbalari asosan yuqori oltingugurtli (4,5–5,0 %) O'rtabuloq, Dengizko'l–Xauzak, Somontepa konlari va kam oltingugurtli (0,08–0,3 %) Kultak, Zevarda, Pomuq, Alan gaz konlaridir. Zavodning asosiy mahsulotlari tabiiy gaz, texnik oltingugurt, barqarorlashtirilgan kondensat va suyultirilgan gaz hisoblanadi.

Tabiiy gazdan asosan polimer materiallar–polietilen, polivinil-xlorid, akrilonitril, akril kislot va undan xalq xo'jaligi uchun juda zarur bo'lgan nitron tolasi olinadi.

Istiqlol yillariga kelib, 1997 yilda gaz kondensatini qayta ishlashga mo'ljallangan chet el ilg'or zamonaviy texnologiyalardan biri Fransiya «Teknip» kompaniyasi texnologiyasiga ko'ra Buxoro neftni qayta ishlash zavodi (BNQIZ) ishga tushirildi. Zavodda neft va gaz kondensati aralashmasini birlamchi qayta ishlash jarayonlari olib boriladi.

Zavodning umumiy quvvati yiliga 2,5 mln. tonna neft va gaz kondensati aralashmasini qayta ishlashga mo'ljallangan. BNQIZ UKda avtomobil benzinlarining etilsiz markalari Ai–80 Tsh 39.3–203:2004 standarti asosida, Ai–91, Ai–95 markalari Tsh 39.3–200:2003 standarti asosida, Jet A–1 rusumli aviatsion yoqilg'i O'z DSt 1117:2007 standarti

asosida, EKO rusumli dizel yoqilg'ilarining yozgi va qishki navlari O'z DST 1134:2007 standarti asosida, S4-135/220 rusumli uglevodorodli erituvchi Tsh 39.3-235:2007 standarti asosida, topka mazutlarini 40 va 100 markalari GOST 10585-99 standarti asosida, suyultirilgan gaz GOST 20448-90 standarti asosida va texnik oltingugurt GOST 127.1-93 standarti asosida ishlab chiqarilmoqda.

Zavodga xomashyo asosan "Muborakneftgaz" UshK, "Muborak GQIZ" UshK, "Sho'rtan GKM" UshK, "Ustyurtgaz" UshK, "Ko'kdumaloqgaz" QK, "Hisorneftgaz" QK, "Sho'rtangazmahsulot" QK, "Jarqo'rg'onneftniqayta

ishlash" QK, "Uz Gazoil" OHJ, "Uz-Kor-Gas" OHJ QKlar tomonidan yetkazilib turiladi.

Respublikamizda neft kimyosi va organik sintez moddalarini olishni ko'paytirish maqsadida 17 fevral 1998 yil «O'zbekneftgaz» Milliy Xolding Kompaniyasining mustaqillik yillaridagi eng muvaffaqiyatli loyihalaridan biri hisoblangan Sho'rtan gaz kimyo majmuasini loyihalash, qurilmalarini

yetkazish, o'rnatish va ishga tushirish bo'yicha dunyoning neft va gaz sohasidagi ko'zga ko'ringan «AVV Lummus Global» (AQSH), «ERMAFA», «Fisher» (Germaniya), «ABB Soimi» (Italiya), VNIIGaz, «Soyuzvneshttrans» (Rossiya), «Mitsui&Co.Ltd», «Nissho Iwai Corp.», «Toyo Engineering Corp.» (Yaponiya) xorijiy kompaniyalari bilan hamkorlikda shartnoma imzolandi. 2001 yil oxirida Sho'rtan gaz kimyo majmuasi ishga tushirildi va 2002 yil 15 avgustidan birinchi o'zbek polietilin chiqarildi.

Maydoni 150 gektar bo'lgan Sho'rtan Gaz Kimyo Majmuasi Qashqadaryo viloyatidagi Sho'rtan gaz konlari bazasi asosida qurilgan bo'lib, bu konlardan Respublikada qazib olinadigan tabiiy gazning 30 % olinadi.

Shoʻrtan gaz kimyo majmuasi umumiy quvvati yiliga 4,2 mlrd. m³ tabiiy gazni qayta ishlashga moʻljallangan boʻlib, ular asosida– donador polietilen (125 ming.tonn.); – suyultirilgan gaz (137 ming.tonn.); – gazkondensati (103 ming tonn.); – donador oltingugurt (4 ming.tonn.) ishlab chiqarilayapti. Shoʻrtan gaz kimyo majmuasida ishlab chiqarilayotgan barcha polietilen mahsulotlari ekologik va gigienik sertifikatlarga egadir. Zavod mahsulotlariga 2005 yil Halqaro ISO–9001 sifat sertifikati berildi.

Shoʻrtan gaz kimyo majmuasi mahsulotlarining 70 % i Ovroq mamlakatlari (Italiya, Gollandiya, Polsha, Vengriya, Turkiya), Osiyo (Eron, Pokiston, Xitoy) va MDH davlatlari (Rossiya, Ukraina, Ozarbayjon, Qirgʻiziston, Tojikiston) ga eksport qilinmoqda.

«Oʻzbekneftgaz» MXK «Petronas» (Malayziya) va «Sasol» (JAR) bilan hamkorlikda Shoʻrtan GKM tozalangan metani bazasida GTL texnologiyasi boʻyicha sintetik suyuq yoqilgʻi ishlab chiqaruvchi qoʻshma korxona qurilishi, qiymati 2,8 mlrd. dollar boʻlgan loyiha asosida 2017 yilda ishga tushiriladi. Loyihadagi zavod yiliga 3,5 milliard metr kub gazni qayta ishlab, 672 ming tonna dizel yoqilgʻisi, 278 ming tonna aviakerosin, 361 ming tonna nafta hamda 63 ming tonna suyultirilgan gaz ishlab chiqarishga moʻljallangan. Bu esa, Evro–4 va Evro–5 standartlariga javob beruvchi dizel yoqilgʻisi, kerosin, nafta va suyultirilgan gaz ichki bozor va eksportga chiqarilishi rejalashtirilgan.

Hozirgi vaqtda Respublikamizda yoqilgʻi energiyasiga boʻlgan talabni toʻla qondirishda «Oʻzbekneftgaz» Milliy xolding kompaniyasi asosiy oʻrin tutadi. Kompaniya 154 korxona va tashkilotni oʻz ichiga olib, ulardan 87 tasi aksionerlik hamda 67 tasi davlat korxonalaridir. «Oʻzbekneftgaz» tizimida 8 ta yirik kompaniya faoliyat yuritadi: «Oʻzgeoneftgaz qazib chiqarish», «Oʻzneftgaz-burgʻalash», «Oʻzneftgaznaqliyo», «Oʻzneftni qayta ishlash», «Oʻzneftmahsulot», «Oʻzneftgazqurilish» va boshqalari neft

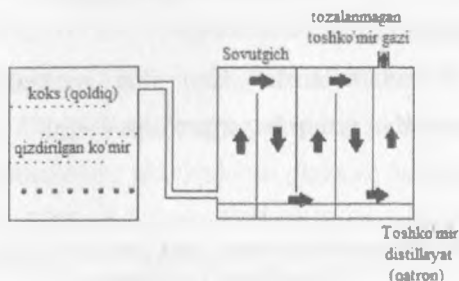
va gaz sanoatida muhim rol o'ynovchi kompaniyalardir, ya'ni «O'zneftgazmash», «O'zneftgazhimoyata'minot», «O'zneftgazaloqa», «O'ztashqineftgaz».

Hozirda Respublikamizda jaxon sifat andozalariga mos keluvchi tayyor neft maxsulotlari tashqi bozorga chiqarilayпти.

1.2- §. Neft kimyosi sintezning xom ashyosi va tipik kimyoviy texnologik jarayonlar

Organik birikmalarni ishlab chiqarish qadimdan boshlangan, ammo u uzoq yillar davomida tabiiy materiallar tarkibidagi mahsulotlarni (qand-shakar, skipidar, o'simlik va hayvon moy va yog'lari va boshqalar) ajratib olishga asoslangan yoki murakkab tabiiy mahsulotlarni oddiy moddalarga (oziq-ovqat mahsulotlarini spirt va sirka, yog'larni sovun va glitseringacha) parchalashga asoslangan edi. XIX asrning o'rtalariga kelib organik kimyo taraqqiyotida yirik muvaffaqiyatlar qo'lga kiritildi. A.M.Butlerovning organik moddalarning tuzilish nazariyasi yaratildi, fizikaviy kimyoviy va texnik fanlarning yutuqlari, toshko'mirni kokslashdan hosil bo'luvchi qo'shimcha mahsulotlarga asoslangan xomashyo bazasini yaratilishi va boshqalar, organik sintezning paydo bo'lishiga, ya'ni oddiy moddlardan murakkab moddalarni olishga olib keldi. Organik kimyoning dastlabki yutuqlari tabiiy materiallarni (tabiiy bo'yoqlar, dori-darmonlar, xid beruvchi moddalar) sintetik moddalarga almashtirishga qaratildi. Keyinchalik esa asta – sekinlik bilan tabiatda uchramaydigan (portlovchi moddalar, yuqori molekulali birikmalar) birikmalarni sintezlashga qaratilgan. O'tgan asrning 30–50 yillarda tabiiy gaz va neft qazib olish, hamda uni qayta ishlash sohasidagi ulkan muvaffaqiyatlar organik sintezning gurkirab rivojlanishi uchun mustahkam xomashyo bazasini yaratdi. Toshko'mir xom -

ashyosining neft mahsulotlari ashyosiga almashtirishga bo'lgan moyillik 1.1-rasmda yaxshi ifodalangan.

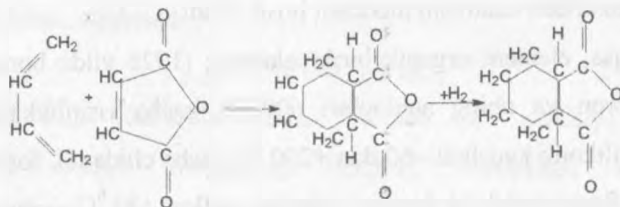


1.1-rasm. Toshko'mirni destruksiyalash qurilmasi

Bunday almashinish jarayonida yangi neft kimyo sintezi deb ataluvchi termin paydo bo'ldi. Bu sintezning yangi xomashyo bazasiga asoslanganligini ko'rsatadi xolos, biror mahsulotni qanday xom ashyodan (toshko'mir xom ashyosidan yoki neft xom ashyosidan) foydalanib sintezlanishidan qat'iy nazar ularni ishlab chiqarishda prinsipial farq bo'lmaydi. Organik sintez sanoati xom-ashyo sifatida: galogenlar va ularning birlikmalaridan, kislotalar, oksidlar, ishqorlar, ammiak, vodorod, suv, havo va boshqalardan foydalaniladi. Bu moddalar organik mahsulotlariga turli atomlar va guruhlarni kiritish uchun, bir moddani bir qancha boshqa moddalarga aylantirish uchun, individual moddalarni ajratib olish va tozalash uchun foydalaniladi.

Organik sintez o'z taraqqiyotining boshlang'ich etaplarida oxirgi asosiy mahsulot bilan oraliq yarim mahsulotlar (alkenlar, galogenli hosilalar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar, fenollar, aminlar va boshqalar) ishlab chiqarishni qo'shib olib bordi. Keyinchalik organik sintezdan bir qancha o'ziga xos ishlab chiqarishlar: plastmassalar, sintetik kauchuklar, kimyoviy tolalar, bo'yoqlar, dori-darmonlar texnologiyalari ajralib chiqdi. Hozirgi zamon organik sintez sanoati ikki muxim maqsadga qaratilgan.

2) bir qancha tayyor mahsulot (yuviish vositalari, kimyoviy xazari birikmalar, erituvchilar va boshqalar) ishlab chiqarish. Bugungi kunda organik sintez mahsulotlaridan u yoki bu darajada foydalanmaydigan xalq xo'jaligining biror tarmoqi yo'q. Organik sintez sanoatidagi taraqqiyot ma'lum darajada yangi reaksiyalarni kashf etilishi va uni ishlab chiqarishga tadbiiq etilishiga bog'liq. Ko'pincha prinsipial yangi reaksiya organik kimyodan yangi davrni boshlab beradi. Masalan, 1928 yilda 1-4 holatda bog'langan dien sistemalariga ikkilamchi va uchlamchi bog'lanish (dienofillar) tutgan moddalarning birikib olti a'zoli sikllar hosil qiladigan dien sintezi reaksiyasi (O.Dils va, K.Alder) ochilgan edi.


$$\begin{array}{ccc}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]\text{Br} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{LiBr} \\ \text{Fosfor} & & \text{Fosfor} \\ \text{metiluchfenilbrom} & & \text{metilenuchfosforan}\end{array}$$


Ular esa ko'pgina mahsulotlar ishlab chiqarish uchun ajoyib xomashyo hisoblanadi. Fazalararo katalizdan foydalanish organik sintez taraqqiyotida yangi bosqich bo'ldi, bunda reaksiyon aralashmaga maxsus moddalar-fazalararo ko'chiradigan katalizatorlar (ammoniyli, fosfoniyl tuzlar, kraun-efirlar) qo'shiladi. Bu moddalar, masalan, anionlarni suvli yoki qattiq fazada organik fazaga ko'chirishga yordam beradi, u yerda bular reaksiyaga kirishadi. Fazalararo katalizatorlar samara beradigan reaksiyalar soni juda ko'p va ular karbonionlar ishtirokidagi (Klyayzen, Mixael, Vittig, Xomer va boshqalarning reaksiyalari, S-alkillash, birikish reaksiyasi va boshqalar) barcha reaksiyalarni o'z ichiga oladi. Fazalararo katalizning oksidlanish reaksiyalarida qo'llanilishi istiqbolli hisoblanadi, bunda organik modda suvda oksidlovchi esa organik erituvchida erimaydi. Masalan, benzolda erimaydigan kaliy permanganat oz miqdorda kraun efir qo'shilganda tarkibida MnO_4 ioni bo'lgan kuchli oksidlovchi bo'lib xizmat qiladigan malinali benzol deb ataluvchi moddani hosil qiladi

Ayniqsa, element organik birikmalarning (1926 yilda borazol, 1963 yilda karboron va uning analoglari 600 °C gacha issiqlikka chidamli, silikonlar, silikonli kauchuk -60 dan +200 °C gacha chidamli, fosfororganik birikmalar, ftoroorganik birikmalar, masalan, teflon 400 °C gacha issiqlikka chidamli) sintezlanishi organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarishga keng yo'l ochib berdi.

L Organik sintezga, chiqaradigan mahsulot turlarining (assortimentini) to'xtovsiz kengaytira borish va yangilab borish bilan dinamik rivojlanib, o'sib borish xarakterlidir, ya'ni yangi qurilmalar va jarayonlarni, mukammal texnologiyani ishlab chiqarishga kiritish, avtomatlashtirish va mexanizatsiyalashtirishning samaradorligi yuqori bo'lgan vositalari bilan ishlab chiqarishni jixozlash va shu kabilar. Organik sintez sanoatning yaqin kelajadagi vazifasi bu ishlab chiqarishning energiyaga bo'lgan talabini

kamaytirish. Atrof muhitga zararli ta'sirini kamaytirish maqsadida xomashyoni qayta ishlashning samaradorligini oshirish va chiqindi miqdorini kamaytirishdan iboratdir. Organik sintez mahsulotlarini sanoat miqyosida ishlab chiqarish uchun har xil reaksiyalardan: galogenlash, sulfolash, nitrolash, oksidlanish-qaytarilish gidrogenlash va digedrogenlash gidratlash va degidratlash, siklizitsiyalash, izomerizatsiyalash, kondensatlanish, polemerlanish: eterifikatsiya alkillash va boshqalardan keng foydalaniladi. Bunda oddiy moddalardan ancha murakkab bulgan moddalar olinadi (uglerod zanjiri uzaytiriladi). Ba'zi xollarda dastlabki modda molekulasida uglerod sonini o'zgartirmay, uning tuzilishini va reaksiya qobiliyatini o'zgartirishga muvaffaq bo'linadi yoki dastlabki moddaning uglerod zanjirini parchalab yangi mahsulotlar olinadi. Ko'pchilik organik reaksiyalar kinetik sohada ya'ni kinetikasi o'zgarishiga bog'liq boradi va reaksiyaning umumiy tezligi, reaksiyaning tezlik tenglamasi bilan aniqlanadi.

$$U = dx/dt = K \cdot dC$$

Jarayonning harakatlantiruvchi kuchi dC reaksiya tartibini ko'rsatuvchi kinetik tenglamaga asosan, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga teng. Tezlik konstantasi esa Arrenius tenglamasiga bo'ysot'nadi.

Organik sintez jarayonida bir vaqtning o'zida bir qancha parallel va ketma ket reaksiyalar boradi. Ketma – ket reaksiyalarda ko'pchilik hollarda ulardan biri jarayon tezligini belgilaydi. Jarayonning umumiy tezlik konstantasi K elementar reaksiyalar tezligining murakkab funksiyalari bilan ifodalanishi mumkin.

$$K = f(K_1, K_2, K_3, \dots)$$

Maqsadli mahsulot bo'yicha (olinishi maqsad qilib qo'yilgan mahsulot) jarayonning selektivligi, asosiy va qo'shimcha reaksiyalar tezlik

konstantalarining nisbatlari bilan aniqlanadi. Shu sababli organik sintez jarayoni intensivlashtirish uchun faqat asosiy reaksiyani tezlashtiradigan yoki ketma – ket boruvchi reaktivlarning me'yorli bosqichlarini tezlashtiruvchi selektiv katalizatorlardan foydalaniladi. Organik sintezda kimyoviy – texnologik jarayonlarni intensivlash usullarini qo'llashda ko'pchilik hollarda dastlabki, oxirgi yoki oraliq birikmalarini barqarorlashtirish bilan chegaralanadi, chunki ular termik parchalanadilar yoki qo'shimcha mahsulotlarga aylanib qoladi. Bunday xollarda jarayonning tezlik konstantasini oshirish uchun katalizator bilan bir qatorda turli ion yoki radikal xarakterdagi, fotosintez, radiatsion nurlantirish, lazerli nurlantirish, elektrosintez kabi turli initsiatorlardan foydalaniladi. Masalan, ko'pgina monomerlarni polimerlash uchun turli xildagi peroksidlardan foydalaniladi, yuvish vositasining tarkibiy qismlaridan birini olish uchun ultrabinafsha nurlar bilan nurlantirib, sulfoxlorlanadi, polimerlarni «tikish» va kauchukni vulkanlashda radiatsion nurlantirishdan foydalaniladi.

└ Organik sintez sanoatning muhim ahamiyatlardan biri yaqin yillar ichida sovun, olif, surkov moylari, spirt kabi o'nlab mahsulotlar ishlab chiqarish uchun katta miqdorda oziq-ovqat mahsulotlari ishlatilishiga chek qo'yish, ya'ni bu maqsad uchun oziq-ovqat mahsulotlarini nozik mahsulotlarga aylantirishdan iboratdir.

Xozirgi zamon organik sintez sanoati korxonalari xar turli texnologik sexlarning birlashtirilgan kompleksidan iboratdir. U nafaqat maqsadli mahsulotlar ishlab chiqaradi, balki ko'pgina qo'shimcha mahsulotlarni ushlab qolish va qayta ishlash qurilmalarini ham o'z ichiga oladi.

Organik sintez o'z taraqqiyotining boshlang'ich etaplarida oxirgi asosiy mahsulot bilan oraliq yarim mahsulotlar (alkenlar, gelogenli hosilalar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar, fenollar, aminlar va boshqalar) ishlab chiqarishni qo'shib olib bordi. Keyinchalik organik sintezdan bir qancha

o'ziga xos ishlab chiqarishlar: plastmassalar, sintetik kauchuklar, kimyoviy tolalar, bo'yoqlar, dori-darmonlar texnologiyalari ajralib chiqdi.

1.3-§. Neft va gazni qazib chiqarish. Konlarda neftni barqarorlashtirish

Kondan olingan neft qayta ishlash korxonasiga yuborishdan oldin qatlam suvlari bilan mineral tuzlardan tozalanadi. Neftdagi qimmatli komponentlar yo'qolishini kamaytirish maqsadida undagi yengil qaynovchi komponentlar – asosan propan butan fraksiyasi hamda qisman pentan fraksiyali uglevodorodlari haydab olinadi. Bu jarayon *neftni barqarorlashtirish* deyiladi.

Neftni dastlabki qayta ishlashda tiniq (benzin, kerosin, reaktiv va dizel yoqilg'isi) va qora (mazut, vakuum distillatlar, gudron) neft mahsulotlariga haydaladi. Tiniq mahsulotlar chiqishini ko'paytirish maqsadida hamda sifatni yaxshilash uchun neft ikkinchi bor qayta ishlashga beriladi. Nomaqbul komponent va aralashmalarni ajratib olish maqsadida neft mahsulotlari ulardan tozalanadi. Bunda gidrotozalash va demetallashtirish usullari qo'llaniladi. Olingan neft mahsulotlari sifatini yaxshilash maqsadida ularga maxsus moddalar qo'shiladi.

Neft yer qa'rida hajmi bir necha kub mm. dan milliard kub metrgacha o'zgarib, to'plam ko'rinishida yig'iladi. Amalda neftining massasi bir necha ming tonna va undan ortiq bo'lgan neft uyumlari ahamiyatga ega bo'lib, unda neft g'ovakli va o'tkazuvchan (*masalan, qum – tosh hamda ohaktosh*) jinslarda joylashgan bo'ladi. Neft uyumlari chuqurligi 500–3500 m ni tashkil etib, neft zahiralarining asosiy qismi 800–2500 m chuqurlikda joylashgan bo'ladi.

Qadimda neft ochiq suv havzalarining yuzasidan yig'ib olish orqali yoki, quduqlardagi neftga shimilgan qum yoki ohaktoshlardan ajratib olingan. Neftni suv havzasidan yig'ib olish eramizgacha Midiya, Misr va

Vaviloniyada amalga oshirilgan. 1825–yilda Bokuda 120 ta quduqdan 4126 t neft olingan edi.

XIX asrning o'rtalarida burg'ilash quduqlaridan neft mexanik tarzda qazib olina boshlandi. Birinchi neft qudug'i AQSHda 1859 yilda burg'ilangan bo'lsa, Rossiyada esa 1864 yili Kubada burg'ilandi.

Neftni yer qa'ridan qazib olish ikki xil energiya yordamida amalga oshiriladi. Ular yer qatlamining tabiiy energiyasi va quduq tashqaridan beriladigan energiya hisobiga. Neft quduqlarini qatlam energiyasi hisobiga ishlatish usuli – *favvora usuli* deyiladi. Bu usul quduqni ishlatishning boshlang'ich davrida, ya'ni neft uyumining bosimi yuqori bo'lganda qo'llaniladi. Quduqlarni ishlatish usullarining eng samaralisi *favvora usuli* hisoblanadi. Favvora usulida ishlovchi quduqlar quduq ustini germetiklash, quduq ish tarzini nazorat qilish va boshqarish; quduqni bosim ostida to'liq berkitish imkonini beruvchi maxsus armaturalar bilan jihozlanadi.

Neft qazib olish ekspluatatsion quduqlarda tashqaridan beriladigan energiya hisobiga chiqarilsa, bu usul *mexanizatsiyalashtirilgan* usul deyiladi. Mexanizatsiyalashtirilgan usul o'z navbatida ikki xil: *kompressorli* va *nasosli* ishlatish usullariga bo'linadi.

Kompressorli usulida neft qazib olinadigan quduqqa kompressor yordamida gaz haydaladi. Oqibatda neftning zichligi kamayib, quduqni to'ldirib turgan suyuqlik ustunining quduq tubiga beradigan bosimi pasayadi va uning qatlamidagi bosimi bilan quduq tubi bosimlari orasidagi tafovut ortib, natijada neft yer yuziga qarab harakatlanadi. Shuning uchun bu usul Gazlift usuli deb ham yuritiladi. Ba'zan quduqqa yaqin joylashgan yuqori bosimli gaz uyumi gazidan foydalanilsa bu usul *kompressorsiz Gazlift* usulida ishlatish deyiladi. Ayrim konlarda quduqlarni gazlift usulida ishlatishda ishchi agent sifatida havodan foydalaniladi. Ishchi agent sifatida havodan foydalanilganda ishlatishning bu usuli – *erlift* deb yuritiladi. Erlift

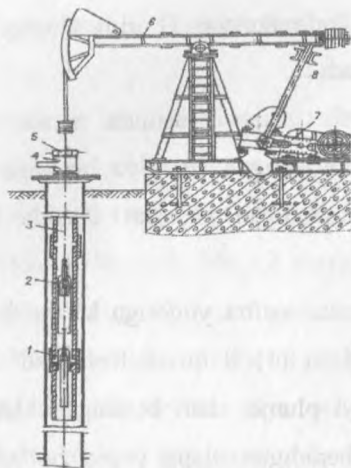
usulida G'arbiy Sibir, Turkmaniston, G'arbiy Qozog'istondagi konlarining ayrim quduqlari ishlatiladi.

Quduqlarni nasosli ishlatish usulida, nasos ma'lum chuqurlikka tushirilib, tashqaridan beriladigan energiya hisobiga ko'pgina neft qazib olinadi. Konlarda ishlatiladigan nasoslar orasida eng ko'p tarqalgani shtangali nasoslardir.

Shtangali nasos bilan neftni yuqoriga ko'tarish uchun quduq ichiga silindr va so'ruvchi klapan (1) li quvur tushiriladi. Silindrda haydovchi klapanli yuqori va quyi plunjer dam beradigan klapan (2) bilan tepaga harakatlanganda dam beradigan klapan yopiq bo'ladi, chunki uni nasos quvuridagi suyuqlik bosib turadi, so'ruvchi klapan esa ochiq bo'ladi. Plunjer pastga harakatlanganda pastki so'ruvchi klapan bekiladi, tepadagi dam beruvchi klapan esa ochiladi.

Suyuqlik silindrdan plunjer ustidagi bo'shliqqa o'tadi. Neft sekin – asta ko'tarilib, yer yuziga chiqadi. Orqa oldinga harakatlanishi plunjerga tebranma-dastgohni balansiri (6) orqali beriladi. Balansir plunjer bilan po'latdan tayyorlangan nasos shtangalari orqali ulangan bo'ladi. Shtangli nasoslarning unumdorligi quduqning chuqurligi 200 – 400 m bo'lganda 500 m³/sut, 3200 m gacha bo'lganda 20 m³/sut dan oshmaydi.

Bundan tashqari, nasosli ishlatish usulida neft qazib chiqarish shtangasiz nasoslardan foydalanish orqali ham amalga oshiriladi. Bunda chuqurlik nasoslaridan foydalanilib, nasosga elektroenergiya maxsus kabellar orqali quduq tubiga uzatiladi. Chuqurlik nasoslari orasida eng ko'p tarqalgani markazdan qochma elektro nasoslar bilan jihozlangan qurilmalardir. Ular yordamida umumiy olinadigan neftning 1/3 qismi qazib olinadi.



1.2.–rasm . Neftni shtangali chuqurlik nasosi bilan qazib olish qurilmasi sxemasi.

1–so‘ruvchi klapan; 2– dam berish klapani; 3– nasos shtangalari; 4– uch tomon o‘tkazgichi; 5–salnik; 6–balansir; 7,8– krivoship–shotun mexanizmi; 9– dvigatel.

yer qa‘ridan qazib olinadigan neft o‘zi bilan ($50\text{--}100\text{ m}^3/\text{t}$) gaz, ($200\text{--}300\text{ kg/t}$) suv, mineral tuzlar ($10\text{--}15\text{ kt/t}$) va mexanik aralashmalarni olib chiqadi. Neftni qayta ishlashga yuborishdan oldin u gazlar, mexanik aralashmalar, suvning asosiy qismi va tuzlardan tozalanishi kerak.

Konda qazib olingan neft qayta ishlashga yuborilayotganda tarkibidagi keraksiz qo‘shimchalar miqdorini standart talablarida keltirilgan me‘yorgacha tozalash maqsadida elektrosuvsizlantirish va tuzsizlantirish qurilmasida tarkibidagi mineral komponentlar ajratib olinadi, so‘ngra neft barqarorlashtirishga uzatiladi.

Neftni fizik barqarorlashtirish jarayoni gaz komponentlarni haydab chiqarish uchun mo‘ljallangan. Neftdan atrof–muhit haroratida yuqori bosim

ta'siridagi gazning to'yingan bug'lari ajralishida o'zi bilan birga benzin fraksiyalaridagi kerakli yengil kompotentlarni olib chiqadi.

Neft tarkibidagi yengil uglevodorodlar va unga mos keluvchi bosimlar quyida keltirilgan:

Harorat, °C	0	10	20	30	40	50
Etan	2,31	2,92	3,65	4,50	—	—
Propan	0,46	0,62	0,82	1,06	1,34	1,66
<i>n</i> – butan	0,10	0,14	0,20	0,27	0,37	0,48

Bunday bug'lanish rezervuarlarda neft va neft maxsulotlarini quyish va bo'shatish vaqtida kuzatiladi. Shuning uchun neft va neft mahsulotlarini saqlashdagi yo'qotishlar 5 % (mass.) gacha etadi. Bundan tashqari, neftdagi gazlar gaz quvurlarida bug' tiqinlarini hosil qilish xususiyatiga ega bo'lib, ular uzatishni qiyinlashtiradi.

Neftni barqarorlashtirish qurilmasi konlarda quriladi va ishlatiladi. Bir tonnali barqarorlashtirish qurilma faqat neftni barqarorlashtirish uchun qo'llaniladi. Ikki tonnali qurilmalarda esa birida neftni, ikkinchisida gazli benzinni barqarorlashtirish amalga oshiriladi. Ikki tonnali qurilmalar asosan tarkibi 1,5 % (mass.) dan yuqori bo'lgan erigan gaz tarkibli neftlar uchun foydalaniladi.

yengil neftni barqarorlashtirish natijasida uning tarkibidan metan, etanlar to'liq va propan 95 % gacha ajratiladi. Neftni 40 °C dagi to'yingan bug'lar bosimi 0,85 dan 0,03 MPa gacha pasayadi, bu esa neftni tashish va saqlashda uning doimiy fraksion tarkibda qolishini kafolatlaydi.

1.4-§. Neft tarkibidan tabiiy va yo'ldosh gazlarni ajratib olish

Bizga ma'lumki, neft va gaz konlarda quduqlardan burg'ilash yo'li bilan qatlam bosimi ostida yoki nasoslar yordamida yer qa'ridan tortib olinadi. Dunyo olimlari fikriga ko'ra neft organik modda mahsulati sifatida qaraladi. U dastlab dengiz loyqalari orasida qolib ketgan kimyoviy o'zgarishlari orqali vujudga kelganligi qayd qilinadi. Neft bir jinsli suyuqlik bo'lmay, turli molekula og'irligiga ega bo'lgan uglevodorodlar aralashmasidan tashkil topgan. Tarkibi ham har xil bo'lib, oltingugurtli, azotli, kislorodli va smolasimon moddalar miqdori bilan farq qiladi.

Konlardan qazib chiqarilayotgan neftlar o'zi bilan birgalikda yo'ldosh gazlar, mexanik qo'shimchalar (qum yoki, mahsuldor qatlam tog' jinslari yemirilishidan hosil bo'lgan zarralar), tuz (erigan yoki, kristall holatda) va suvni olib chiqaradi. Neftdagi yo'ldosh va erigan gazlar gaz-ajratkich (separator) larda quduq bosimidan atmosfera bosimigacha pasaytirish yo'li bilan ajratiladi.

Separatorning yuqori qismidan ajratilgan gaz qisman kondensatdan ajratilib, gazni qayta ishlash zavodlariga yoki qatlam bosimini saqlash maqsadida haydovchi quduqlarda qayta haydaladi. Neft tarkibida separatorlardan o'tgandan keyin ham erigan gazlar qoladi, ya'ni ularning miqdori 4 % (mass.) gacha yetishi mumkin. Konlarda quduq mahsulini fazalarga ajratish maqsadida foydalaniladigan separatorlarning bunday turi – trap deb, nom olgan.

Trap – gaz separator (ajratgich) larda gazlarni ajratish bilan bir vaqtda neftdagi mexanik jinslar va suvni katta miqdorini ajratish uchun tindirish jarayoni o'tkaziladi.

Neftni qayta ishlash zavodlariga beriladigan neftlar GOST 9965– 62 ga muvofiq undagi xloridlar, suv va mexanik qo'shimchaga miqdori quyidagidan ortiq bo'lmazligi kerak.

Xloridlar – 40 mg/l

Suv – 0,1 % (mass)

Mexanik qo'shimchalar – 0,05 % (mass)

Biroq ushbu talablarni hamma vaqt ham bajarish imkoni bo'lmaydi, ayniqsa yangi konlari uchun, shunga ko'ra 1971 yil 1 yanvardan neftni zavodlarga quyidagi me'yorlariga ko'ra uzatiladi:

1.1–jadval

Guruhlar	I	II	III	IV
Xloridlar mg/l, ko'p bo'lmagan	40	300	1800	3600
Suv, % (mass.) ko'p bo'lmagan	0,2	1,0	1,0	2,0
Mexanik qo'shimchalar % (mass.) ko'p bo'lmagan	0,05	0,05	0,05	0,05

Tabiiy yonilg'i gazlar metan qatori uglevodorodlari aralashmasini o'zida namoyon etadi. Ayrim konlardan chiquvchi gazlarida nordon komponentlar (vodorod sulfid, uglerod ikki oksidi, azot, kislorod, kamchil gazlar–geliy va argon) bo'ladi, shuningdek, barcha tabiiy gazlarni doimiy hamrohi suv bug'laridir.

Tabiiy gazlar tarkibidagi uglevodorodlarni miqdorini foizlarda shartli ravishda uch guruxga bo'lish mumkin:

– Birinchi guruxga metan va etan kiradi, ular quruq gazlar hisoblanib, gazlarda ularning miqdori normal sharoitda 60 dan 95 % gacha bo'ladi.

– Ikkinchi guruxga propan, izobutan va *n*-butan kiradi. Bu uglevodorodlar normal sharoitda gaz ko'rinishida, yuqori bosimlarda ular suyuq holatga o'tadi.

– Uchinchi guruhga izopentan, *n*-pentan, geksan va biroz yuqori molekulali uglevodorodlar kiradi. Ular normal sharoitda suyuq holatda bo‘lib, benzin tarkibiga kiradi.

Gazlarni qayta ishlashning mohiyati shundaki, ularni tarkibidan nordon komponentlar va namlikni yo‘qotish, so‘ngra bu gazlardan I va II guruh uglevodorodlarini ajratishdan iboratdir.

Ma‘lumki uglevodorod gazlari kelib chiqishiga ko‘ra ularni uch guruhga bo‘lish mumkin:

1. Tabiiy gazlar, mustaqil hosil bo‘lgan bo‘lib tarkibida juda oz miqdorda suyuq uglevodorod saqlagan gazlar;

2. Yo‘ldosh gazlar, neft bilan birgalikda chiquvchi gazlar;

3. Zavod gazlari, neftni qayta ishlashdagi destruktiv jarayonlarda hosil bo‘ladigan gazlar.

Tabiiy gazlardan sanoat korxonalari va aholi turar joylarida yonilg‘i sifatida keng foydalaniladi, bundan tashqari kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda xomashyo bo‘lib xizmat qiladi. Bu mahsulotlar asosan vodorod, atsetilen, polietilen, formaldegid, xloroform va boshqalar.

Yo‘ldosh gazlar maishiy ehtiyojlar uchun yonilg‘i va avtotransportlarda yoqilg‘i sifatida ishlatiladi, shuningdek, piroliz jarayonlari uchun xomashyo sifatida ham foydalaniladi.

Neft xomashyolarini qayta ishlashda har bir destruktiv jarayonlardan zavod gazlari hosil bo‘ladi. Zavod gazlari uglevodorod tarkibiga ko‘ra bir-biridan farqlanadi. Termik kreking gazlari tarkibida metan va turli miqdorlarda to‘yinmagan uglevodorodlarga boy bo‘ladi. Katalitik kreking gazlarida butanlar va butilenlar miqdori ko‘pligi bilan xarakterlanadi.

Tabiiy gazlarni qazib chiqarish va qayta ishlashda doimo gaz gidratlari hosil bo‘ladi.

Gidrat hosil qiluvchi komponentlar asosan tabiiy gaz tarkibidagi yengil uglevodorodlar—metan, etan, propan, izobutan, shuningdek, azot, uglerod ikki oksidi va vodorod sulfid hisoblanadi. Tabiiy gaz gidratlari kimyoviy jihatdan quyidagi formulaga egadir: $CH_4 \cdot 6N_2O$; $C_2H_6 \cdot 8H_2O$; $C_3H_8 \cdot 17H_2O$; $C_4H_{10} \cdot 17H_2O$; $H_2C \cdot 6H_2O$; $H_2 \cdot 6H_2O$; $CO_2 \cdot 6H_2O$

Gidratlar ko'rinishi – oq kristall moddalar bo'lib, hosil bo'lish sharoitiga ko'ra muz yoki zichlashtirilgan qorga o'xshaydi. Uglevodorodli gaz gidratlarida suvli kristall panjara katta qismi suyuq propan va izobutan to'la bo'ladi, kichik qismida esa metan, etan, azot, vodorod sulfid va uglerod ikki oksidi bo'ladi.

Gaz gidratlari hosil bo'lishi quvurlar va jihozlarda tiqinlar tufayli ko'ndalang kesim yuzasi kichrayishiga olib keladi.

Neft va gaz sanoati korxonalarida gazlarni quritish va ingibirlashni turli sxema va usullaridan foydalaniladi. Gaz gidratlari hosil bo'lishiga qarshi kurashda ingibirlash usuli (gaz oqimiga ingibitor kiritish) keng qo'llaniladi. Bu usulning mohiyati shundaki, bunda nam gaz oqimiga kiritilgan ingibitor suvda erkin eriydi va natijada suv bug'lari bosimi hamda gidratlar hosil bo'lish harorati pasaytiriladi. Ingibirlash hisobiga gidratlar hosil bo'lish harorati pasaytirilishini Gamersmidt tenglamasi yordamida aniqlash mumkin:

$$\Delta t = 0,556 K/M \cdot w/100 - w$$

bu yerda Δt — ma'lum bosimdagi gidratlar hosil bo'lishni pasayish harorati, $^{\circ}C$; w — ingibitor massa ulushi,%; K —o'zgarmas (metanol uchun $K=2335$; glikollar uchun $K=4000$); M — ingibitor molekulyar massasi.

Gidratlar hosil bo'lishiga qarshi ingibitorlar sifatida metanol va gazlarni quritishda glikollar keng qo'llaniladi. Metanol (CH_3OH) – metil spirti bo'lib, gaz oqimiga kiritilganda suv bug'larini yutadi va ularni past muzlash haroratidagi suvli spirt eritmasiga o'tkazadi.

Glikollar ham suv bug'iga to'yingandan keyin separatorlarda ajratiladi va so'ngra qayta tiklanadi.

Shuningdek, ingibitorlar sifatida kalsiy xlor (CaCl_2) va litiy xlor eritmaları ham ko'p qo'llaniladi. Gidratlar hosil bo'lishini oldini olishni yanada samarali usuli bu gazlarni quritishdir, bunda namlik miqdori keskin kamayadi.

Sanoatda gaz va siqilgan uglevodlarning quritishning keng tarqalgan usullari absorbsion va adsorbsion usullari bo'lib, ular:

- suyuq yutuvchilar – glikollar (mono, di, tri etilenglikollar)
- qattiq yutuvchilar – (faollashtirilgan alyuminiy oksidi, silikagel, boksitlar) sintetik seolitlar va boshqalarni qo'llash orqali amalga oshiriladi.

Gaz sanoatida suyuq yutuvchilar yordamida gazlarni kuritish keng qo'llaniladi. Gazlarni quritish qurilmada glikollarni qo'llash ikki ko'rinishda bo'ladi: gaz oqimiga glikolni purkash va absorbsion.

1.5-§. Neftni qayta ishlashga tayyorlash

Neft quduqlaridan qazib olingan neft tarkibida erigan gazlar, suv, tuz va mexanik aralashmalar – qum va tuproq qatlam tuzilishi va ishlatish tarziga muvofiq turli miqdorlarda uchraydi. Shuning uchun neft konlarda va neftni qayta ishlash zavodlarida tozalanadi. Kondan qazib olingan neft maxsus quvurlar orqali po'latdan yasalgan tik holdagi separatorlarga (gaz ajratgich) oqib keladi. Separotorda neftning bosimi va oqimini kamaytirish evaziga undan erigan gazlar (yo'ldosh gazlar) ajratib olinadi. Bir vaqtning o'zida neft tindirilganligi uchun mexanik aralashmalar va suv ham qisman ajraladi. Mineral tuzlarni ajratish uchun neft yumshoq va issiq suv bilan yuviladi. Neft suv bilan mustahkam emulsiya hosil qiladi. Shuning uchun ham tindirish yo'li bilan suvni to'liq ajratib bo'lmaydi. Suvni va tuzni

neftdan to'liq ajratish turli termokimyoviy va elektrokimyoviy usullarni qo'llash bilan amalga oshiriladi. Elektrotuzsizlantirish qurilmalarida shunday ishlov berish natijasida neft tarkibidagi suv 0,1 % gacha, tuz esa 70–100 mg/l gacha kamayadi. Neft suvsizlantirilgach barqarorlashtiriladi. Ya'ni yengil qaynovchi butan–pentanli fraksiya (qisman geksan fraksiyasi) haydab ajratib olinadi. Shu orqali, neftni saqlash va tashish jarayonida yengil uglevodorodlarning yo'qotilishini oldi olinadi.

Neftni qayta ishlashning asosiy usullari va foydalaniladigan qurilmalar. Neftni qayta ishlash sanoatida neft uch yo'nalishda qayta ishlanadi:

- yoqilg'i olish bilan boruvchi (motor va qozon yoqilg'isi olinadi),
- yoqilg'i moy olish bilan boruvchi (motor yoqilg'isi ham surkov moylari olinadi),
- neftekimyoviy qayta ishlash (yoqilg'ilar, surkov moylari va kimyo sanoati uchun xomashyo olinadi).

Neftni qayta ishlashning bu uchala turlari fizikaviy va kimyoviy usullar bilan amalga oshiriladi.

Kimyoviy usullari. Neft va neft mahsulotlari tarkibidagi uglevodorodlarning harorat, bosim, katalizatorlar, kimyoviy reagentlar ta'sirida chuqur strukturaviy o'zgartirishga asoslangan. Bu usullar juda muhim neft mahsulotlarini miqdorini ko'paytirish (masalan, benzin), neft mahsulotlarini sifatini oshirish (masalan, benzinning oktan sonini oshirish), ayrim individual uglevodorodlarni (benzol va uning gomologlarini) olish uchun hamda kimyo sanoatining xomashyolarini (vodorod, sintez–gaz, atsetelin, alkenlar, dienlar va boshqalarni) olish maqsadida qo'llaniladi. Sanab o'tilganlar orasida neft mahsulotlarini termik va katalitik krekninglashning turli xillari eng ko'p qo'llaniladi.

Neft va neft mahsulotlarini qayta ishlovchi qurilmalar jarayonning uzluksizligini, asosiy mahsulotning yuqori unumda chiqishini, iqtisodiy samaradorlikni, katta mahsuldorlikni ta'minlashi kerak. Neftni qayta ishlovchi qurilmalarni uch guruhga bo'lish mumkin:

- neft xomashyosini qizdirishni va o'zgarishini ta'minlovchi pechlar va reaktorlar,

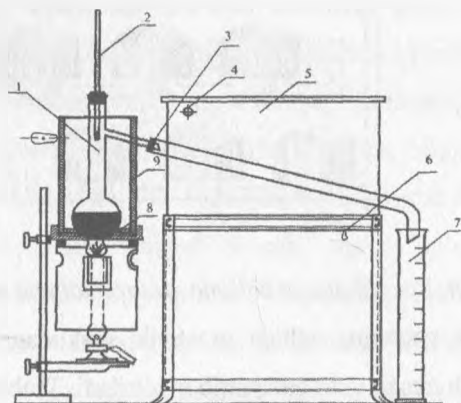
- neft mahsulotlarni bir–biridan ajratish uchun rektifikatsiya kolonnalari (ustunlari),

- issiqlikni bekorga chiqib ketmasligi ya'ni, undan foydalanish uchun (utilizatsiyalash uchun) hamda sovutish kerak bo'lgan mahsulotlarni sovutish uchun issiq almashtirish qurilmalari.

Neft va neft mahsulotlarini fizikaviy va kimyoviy qayta ishlash jarayonlari odatda endotermik jarayon bo'lib, tashqaridan issiqlik berilishini talab qiladi. Shu maqsadda qo'llaniladigan qurilmalar issiqlik berish, usullari bilan bir–biridan farq qiladi. Neft mahsulotlarini bir–biridan ajratish turli tipdagi rektifikatsiya kolonnalarida amalga oshiriladi. Qalpoqli tarelkasimon tipdagi barbotajli kolonnalar keng tarqalgan. Odatda har bir kolonnada 30–60 ta gacha tarelkalari bo'ladi (ular gorizontal tekislikda o'rnatilgan bo'ladi).

Haydab ajratib olinadigan fraksiyalarning qaynash haroratini pasaytirish uchun hamda uglevorodlarning termik parchalanishini oldini olish uchun ko'pincha suv bug'i bilan haydaladi.

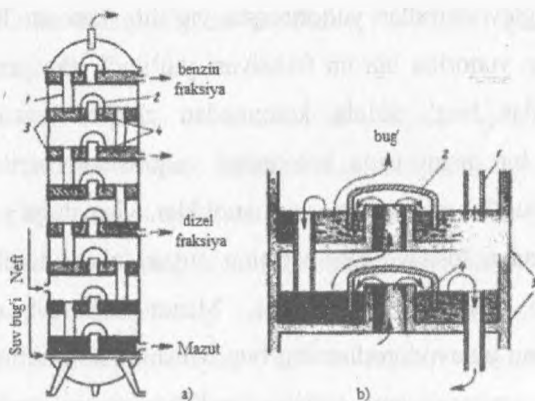
Neftni qayta ishlashning fizik usullari. Laboratoriyada neftni haydash yo'li bilan birin– ketin fraksiyalarga ajratib, neft mahsulotlari olinadi.

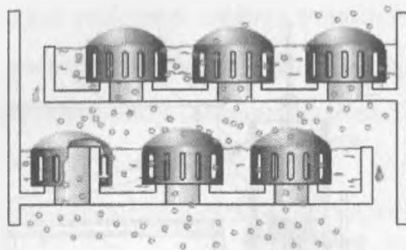


1.2.-rasm. Laboratoriya sharoitida neftni haydashni Engler qurilmasi

Bu qurilmada neftni fraksiyalarga ajratib olinadi. Neftni uzluksiz ishlaydigan naysimon qurilmalarda haydash usuli bunday kamchiliklardan xolidir.

Qurilma ikkita asosiy apparatdan–neft qizdiriladigan naysimon pech va rektifikatsiyalash kolonnasidan iborat; bu kolonnada neft fraksiyalarga (distillyatlarga) – qaynash haroratlariga qarab, ayrim uglevodorodlar aralashmasiga – benzin, ligroin, kerosin va boshqalarga ajraladi.





1.3.–*rasm. Rektifikatsion kollona va tarelkalarni umumiy ko'rinishi.*

Naysimon pechning ichida zmeevik shaklidagi uzun truboprovod joylashgan. Pech mazut yoki gaz yoqib qizdiriladi. Truboprovodda neft 320–350 °C gacha isib, bug' va suyuqlik aralashmasi holida rektifikatsiyalash kolonnasiga tushadi.

Rektifikatsiyalash kolonnasi balandligi 40 m li silindr shaklidagi po'latdan yasalgan apparatdir. Uning ichida bir necha qator gorizontal joylashgan teshikli to'siqlari – tarelkalari bo'ladi. Neft bug'lari kolonnaga kirganda, tarelka teshiklaridan o'tib yuqoriga ko'tariladi. Ular yuqoriga ko'tarilgan sari sekin – asta so'vib, qaynash haroratiga qarab tarelkalarning birortasida suyuqlikka aylanadi. Og'ir uglevodorodlar dastlabki tarelkalardayoq suyuq holga kelib, gazoyl fraksiyasini hosil qiladi; undan yengilroq uglevodorodlar yuqoriroqda yig'ilib, kerosin fraksiyasini hosil qiladi; undan yuqorida ligroin fraksiyasi yig'iladi, eng yengil (uchuvchan) uglevodorodlar bug' holida kolonnadan chiqib, benzin hosil qiladi. Benzinning bir qismi yana kolonnaga yuqorisidan beriladi, u ko'tarilib kelayotgan bug'larni sovitishga va suyuqlikka aylanishiga yordam beradi.

Kolonnaga tushayotgan neftning suyuq qismi tarelkalardan pastga oqib tushib, mazut hosil qiladi. Mazut ushlanib qoladigan oson bug'lanuvchan uglevodorodlarning bug'lanishini sonlashtirish uchun tushib kelayotgan mazutga qarama–qarshi yo'nalishda qizdirilgan bug' beriladi.

Hosil bo'lgan fraksiyalar ma'lum sathlarda kolonnadan chiqarib olinadi. So'ngra ular sulfat kislota, ishqor yordamida va boshqa usullar bilan aralashmalardan tozalanadi. Neftni qayta ishlash qurilmalarida, ko'pincha, ligroin va kerosin alohida-alohida ajratilmaydi. Ular birgalikda ligroin – kerosin fraksiyasi – reaktiv yonilg'i fraksiyasi tarzida yig'ib olinadi.

Haydalgandan keyin qolgan mazut og'ir uglevodorodlarning qimmatbaho aralashmasidir. U, yuqorida aytilganidek, surkov moylari olish maqsadida haydaladi. Mazutni haydash jarayonida fraksiyalarga ajratish uchun, neftni dastlabki haydashdagidek 350°C da emas, undan ancha yuqori haroratda qizdirish kerak. Lekin mazut tarkibiga kiruvchi uglevodorodlar molekulasi bunday qizdirishga chidam bermasdan ajrala boshlar ekan. Shuning uchun jarayon past bosimda vakuum qurilmalarda amalga oshiriladi. Bunday sharoitlarda mazut tarkibidagi uglevodorodlar juda past haroratda parchalanmasdan bug' holatiga o'tadi.

Vakuum – qurilma tashqi ko'rinishdan neft haydash qurilmasini eslatadi. Avval mazut turbali pechda qizib, so'ngra rektifikatsiyalash kolonnasiga o'tadi. Yuqorida ko'rilganiga o'xshash jarayonlar natijasida mazut bug'lari kolonnada fraksiyalarga ajralib, tozalangandan so'ng surkov moylari olinadi. Kolonnaning tubidan mazutning haydalmay qolgan qismi – *gudron* chiqarib turiladi.

Neft va mazutni haydash qurilmalari, ko'pincha, birga, atmosfera – vakuum qurilmasi sifatida quriladi. Atmosfera qismida neft haydaladi, hosil bo'lgan mazut esa ikkinchi qismida–vakuumda haydaladi.

Neft va neft mahsulotlarini qayta ishlashning bu usuli – ularni tashkil etuvchi komponentlarning fizikaviy xossalari: qaynash va qotish harorati, eruvchanligi, absorbsion qobiliyati va boshqalar orasidagi farqqa asoslangan. Bu usullar neft tarkibidagi qaynash haroratlari bir–biriga yaqin bo'lgan fraksiyalarni ajratishda, uglevodorodlarning ayrim sinflarini

(dealkanlashda) ajratishda hamda individual birikmalarni ajratib olishda qo'llaniladi. Ko'pincha neft mahsulotlarini atmosfera va past bosimda to'g'ri haydashda qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar

Neft, gaz, kon, kimyo, mahsulot, atmosfera, tabiiy fraksiya, bosim, separator, mexanik, uglevodorod, organik, vakuum, harorat, haydash.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neft va gaz haqida ma'lumot bering?
2. O'zbekiston neft konlari to'g'risida nima bilasiz?
3. Neft kimyosi haqida tushuncha bering?
4. Organik sintez mahsulotlarini aytib bering?
5. Konlarni barqarorlashtirish deganda nimani tushunasiz?
6. Neft tarkibidan tabiiy gazlar qanday ajratib olinadi?
7. Separatorning vazifasini tushuntirig?
8. Neft tarkibidan mexanik aralashmalar nima uchun ajratib olinadi?
9. Gaz sanoatida suyuq yutuvchilar nima uchun ishlatiladi?
10. Neftni qayta ishlashning asosiy usullari ayting?

II-bob. NEFTNI SINFLASH. ILMIY VA TEXNOLOGIK SINFLASH

2.1–§. Neft va gazning paydo bo'lishi haqidagi nazariyalar

Neftning kelib chiqishi to'g'risidagi hozirgi zamon tushunchalar boshlang'ich manbalarni XVIII – XIX asrning boshlarida vujudga kelgan M.V.Lomonosov neftning organik kelib chiqishi gipotezasiga asos solib, uning hosil bo'lishini «toshga aylangan ko'mirlarga», «yer ostidagi olovning ta'siri bilan» tushuntiradi, uning fikricha buning natijasida asfaltlar, neft va «tosh moylari» hosil bo'lgan. Neftning mineralli kelib chiqishi to'g'risidagi g'oya birinchi marta 1805 yilda Gumbolt tomonidan bayon qilingan.

Kimyoning rivojlanishi, M.Bertlo (1866 yil), G.Biasson tomonidan o'tkazilgan uglevodorodlarning anorganik sintezi bo'yicha eksperimentlar mineral kelib chiqish gipotezasining rivojlanishi uchun boshlang'ich nuqta bo'lib xizmat qildi.

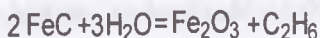
1867 yilgacha neftning organik kelib chiqishi to'g'risidagi g'oyaning tarafdori bo'lgan D.I. Mendeleev 1877 yilda uning mineral kelib chiqishi to'g'risidagi gipotezani shakllantirdi, unga binoan neft katta chuqurliklarda yuqori haroratda suvning metall karbidlari bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi.

O'tgan asr davomida ko'p sonli kimyoviy, geokimyoviy va geologik ma'lumotlar to'planib neftning kelib chiqishi to'g'risidagi ma'lumotlar to'planib neftning kelib chiqishi to'g'risidagi muammoga aniqlik kiritildi. Hozirgi vaqtda olimlarning ko'p qismi – kimyogarlar, geokimyogarlar va geologlar neftning organik genezisi to'g'risidagi g'oyalarni eng asoslangan deb hisoblaydi, ammo uning mineralli hosil bo'lishi gipotezasini afzal ko'radigan olimlar hozirgacha ham bor.

2.2-§. Neftning mineralli kelib chiqishi gipotezalari

Neftning barcha mineralli kelib chiqish gipotezalarini uglevodorodlar, kislorod, oltingugurt va azot saqlagan neftning komponentlari oddiy dastlabki moddalar – C, H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O va radikallardan yuqori haroratlarda sintez qilish g'oyasi birlashtirildi.

D.I.Mendelevning hisoblashicha uglevodorodlarning hosil bo'lish jarayonining asosi bo'lib chuqurlikdagi jinslarning metall karbamidlari yuzadan katta chuqurlikka sizib o'tadigan suv bilan o'zaro ta'sirlashishi hisoblanadi. Jarayonning sxemasi quyidagicha ifolanadi:



yoki umumiy holda



D.I.Mendelevning fikricha, hosil bo'lgan gaz holdagi uglevodorodlar yer qatlamining yuqoridagi sovuq qismiga ko'tarilib, u yerda kondensirlangan va g'ovak qoldiqli jinslarda to'planib turgan. O'sha vaqtda chuqurlikdagi jinslarda ham metall karbidlari ma'lum bo'lmagan. Hozirgi vaqtda D.I.Mendelev taxmini tasdiqlandi, karbidlar (Fe₃C, TiC, Cr₂C₃, WC, SiC) topilgan. Ammo ular juda katta uyumlarni hosil qilmaydi, bu juda kichik (millimetrning ulushlari) juda kam uchraydigan va jinslarda tarqalgan mineral qo'shimchalardir. Shuning uchun tabiatda ma'lum bo'lgan juda ko'p miqdorda uglevodorodlarning hosil bo'lish jarayonini bu nuqtai-nazardan tushuntirish juda qiyin. Shubhasiz suv yuzadan katta chuqurlikka sizib o'ta olmaydi. Ammo bu muhim emas, chuqurlikdagi jinslarning flyuid fazasi ma'lum sharoitlarda o'zida suvni saqlaydi, shuning uchun uning karbidlar bilan o'zaro ta'siri mumkin bo'lgan narsadir. Ehtimol oddiy uglevodorodlarning hosil bo'lishi ham mumkin, ammo katta miqdorda emas.

1982 yilda N.A.Sokolov tomonidan neftning kosmik kelib chiqish gipotezasi olg'a surilgan edi. Uning mohiyati yerning boshlang'ich kosmik shakllanish bosqichida uglevodorod, oddiy moddalarning mineralli sintezlanishiga asoslangan. Taxmin qilishlaricha, hosil bo'lgan uglevodorodlar gazli qobiqda bo'lgan, sovugani sari shakllanayotgan yer qobig'ining jinslari tomonidan yutilgan. So'ngra sovugan magmatik jinslardan ajralib chiqib uglevodorodlar yer qobig'ining yuqori qismiga ko'tarilib uyumlarni hosil qilgan. Bu gipoteza asosida kometa dumlarida uglerod va vodorodning hamda meteoritlarda uglevodorodlarning borligi to'g'risidagi faktlar yotadi. Hozirgi ma'lumotlarga ko'ra, Yupiter va Titanning atmosferasida hamda gaz changli bulutlarda C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , HCN , C_2N_2 lar aniqlangan. Meteoritlarda (ko'mirli xondritlarda) qattiq ko'mirli moddalar, normal alkanlar, aminokislotalar aniqlangan, ammo ularning kelib chiqishi noma'lum. Past konsentratsiyalar to'g'risidaga gap ketganda yerga tushganda meteoritlar ifloslanishdan mustasno emas. Bundan tashqari, bir qator olimlar tomonidan meteoritlarda shaklli organik tuzilmalar aniqlangan, ular yerdagi qadimgi jinslarning oddiy bir hujayrali organizmlariga o'xshaydi. Har holda yerning katta chuqurliklaridan mineral neftning kelib tushishini tushuntirishga meteoritlarda organik moddalarning borligi to'g'risidagi faktlar hech qanday aloqasi yo'q.

XX asrning birinchi yarmida neftning mineralli kelib chiqish gipotezasiga qiziqish yo'qolgan edi. Butun dunyoda neftni qidirish uning organik kelib chiqishi tushunchalardan kelib chiqqan edi. 1950 yildan boshlab mineralli gipotezaga qiziqish yana orta boshladi, bunga sabab organik konsentratsiyaning bir qator savollarida unchalik aniqlik yo'qligidadir, bu esa tanqidga olib keldi.

N.A.Kudryavsevning tushunchalari eng katta mashhurlikka ega bo'ldi. Ular vaqt davomida ancha o'zgarib turdi, ammo ularning mohiyati shundan

iboratki, yerning chuqur zonalarida neft va gaz H_2 , CO , CO_2 va CH_4 aralashmasidan uglevodorodlarni CO va H_2 dan to'g'ridan – to'g'ri sintez qilish reaksiyasi natijasida hamda $=CH$, $-CH_2$, CH_3 radikallarning polimerlanishi natijasida hosil bo'ladi.



Faraz qilishlaricha uglevodorodlarning reaksiya aralashmadan hosil bo'lishi litosferaning maydalangan chuqur siniqli uchastkalarida sodir bo'ladi. Yuqori bosim ostida bo'lgan uglevodorodlarning yuqoriga cho'kindi qatlamga otilib chiqishi neft va gaz uyumlarining hosil bo'lishiga olib keladi.

Bu fikrlarga yaqin bo'lgan fikrlar boshqa Rossiya olimlari – V.B.Porfirev, P.N.Kropotkin, E.B.Chekalyuk hamda AQSH tadqiqotchisi T.Gold tomonidan bildirilgan.

Neftning abiogen sintezi isbotini topish maqsadida ba'zi tadqiqotchilar sintetik yoqilg'ilarni sanoatda olish jarayonlariga (Fisher–Tropsch sinteziga o'xshagan) murojaat qilganlar. Ammo neftning tarkibi to'g'risidagi bilimlar chuqurlashgani sari tabiiy va sintetik uglevodorodli aralashmalarning tarkibidagi chuqur farqlar yaqqol ko'rina boshladi. Sintetik uglevodorodli aralashmalarda neftlarda bo'lgan murakkab tuzilgan uglevodorodli molekulalar, tirik modda komponentlarining to'yingan struktur analoglari – yog' kislotalar, terpenlar, sterollar va boshqalar deyarli yo'q. Neftning mineralli kelib chiqish gipotezasi tarafdorlarining bir qator argumentlari termodinamik hisoblashlarga asoslangan. E.B.Chekalyuk neft hosil bo'lish haroratini ba'zi izomer uglevodorodlar orasidagi nisbatlar bo'yicha aniqlashga harakat qilgan, bunda u yuqori haroratli sintez termodinamik muvozanatli aralashmalarning hosil bo'lishiga olib keladi deb faraz qildi. Bunday yo'l bilan hisoblangan neftni hosil qilish harorati $450-900^\circ C$ ni

tashkil etdi, bu yerning yuqori mantiyasi chegarasidagi 100–160 km chuqurlikdagi zonaning haroratiga to'g'ri keladi. Ammo xuddi o'sha neftlarning boshqa izomer juftlari uchun hisoblashlar haroratning boshqa qiymatlarini (100 dan 20000 °C gacha) beradi, bu qiymatlar yer qobig'i va mantiyasi sharoitida haqiqiy emas. Hozirgi vaqtda neftlarning izomer uglevodorodlari muvozanatda bo'lmagan sistemalar ekanligi isbotlangan. Ikkinchi tomondan, yuqori bosimlar sohasida bir necha (o'n ming paskal) uglevodorodlar termodinamik xossalariining hisoblashlari haddan yuqori ekstrapolyasiyalarga murojaat qilishga to'g'ri kelganligi uchun ancha shartlidir. Asosan yerning chuqurlikdagi sharoitlarida C va H₂ bo'lganda CH₄ ning gomologlarining hamda ba'zi yuqori molekularli moddalarning sintezi sodir bo'lishi ham mumkin. Tarkibi bo'yicha shunday murakkab va qonuniyatli uglevodorodlar, azot, oltingugurt va kislorod saqlagan birikmalardan tarkib topgan tabiiy neftning mineralli sintezining mumkinligini isbotlab beradigan yetarli darajada na nazariy, na eksperimental ma'lumotlar yo'q. Tabiiy neft optik faollikga ega va molekulyar hamda izotopli darajada ko'pgina belgilari bilan organizmning tirik moddasi va cho'kindi jinslarning bioorganik moddasiga o'xshaydi.

Yaqinda muhim izotop ma'lumotlar olingan bo'lib, ular ham cho'kindi qatlamlarda neft–gaz uyumlarining hosil bo'lishida mantiy moddalarning roli uncha katta emasligi to'g'risida dalolat beradi. Ma'lumki, uglevodorodlarning uyumlarida doimo ko'p bo'lmagan miqdorda geliy saqlanadi (odatda foizning o'ndan bir ulushidan ko'p emas). Mantiyadagi geliy uchun $^3\text{N}:^4\text{N} \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$, cho'kindi jinslar uchun $1-3 \cdot 10^{-8}$ dan ko'p emas, ya'ni ming marta kam nisbat xarakterlidir. CH₄ miqdorining geliyga mantiyada nisbati 10 ga yaqin. Bu ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki uglevodorodlarning uyumlarida mantiyadan kelib tushgan geliyning ulushi ko'pgina hollarda umumiy miqdoriga hisoblaganda 1 % dan yuqori emas,

mantiy metanining ulushi esa – 0,1 % dan yuqori emas. Ko‘rinib turibdiki, CH_4 mineralli hosil bo‘lishi yer qa‘rida haqiqatdan sodir bo‘ladi, ammo uning ulushi undan farqli o‘laroq yuqori molekulali uglevodorodlarning neft–gazli uyumlarning cho‘kindi qatlamlarida juda kamdir.

Mineralli gipotezaning geologik isboti chuqurlikda joylashgan kristall jinslarda vulqonlardan otilib chiqadigan gaz va magmalarda, chuqurlikdagi ba‘zi bir yoriq joylarda neft va gazning ko‘rinishlarida metan izlari borligi bilvosita isbotlar bo‘lib, doimo ikki xil tushuntirilishi mumkin. Yer qobig‘iga singayotgan chuqurlikdagi jinslar cho‘kindi jinslarni birgalikda suyuqlashtiradilar va assimilyasiya qiladilar; vulqonlarning bo‘g‘izlari ham cho‘kindi qatlamlar orqali o‘tadi, ba‘zida esa regional neft–gazni tashuvchilar orqali, shuning uchun ularda bo‘lgan CH_4 va ba‘zi bir boshqa neft uglevodorodlari nafaqat mineralli sintez natijasida balki cho‘kindi jinslarning tutib olingan biogenli organik moddasining termik destruksiyasida yoki magmatik jinslarning sovushidan keyin cho‘kindi jinslarga neft kelib tushganda hosil bo‘lganda bo‘lishi mumkin. Ammo asosiy isbot neftning ko‘pgina uglevodorodli va uglevodorodli bo‘lmagan birikmalarining kimyoviy va geokimyoviy ko‘rsaikichlarining shunga o‘xshagan organizmlarning tirik moddasi komponentlari va hozirgi jinslarning biogen organik moddasi bilan o‘xshashligidan iborat.

2.3-§. Neftning organik kelib chiqish to‘grisidagi tushunchalarining rivojlanishi

M.V. Lomonosovning cho‘kindi jinslarning biogen organik moddasiga yuqori haroratning ta’siri natijasida neftning hosil bo‘lishi haqida dohiyona farazi XIX asrning boshlarida eksperimental kimyoviy va geologik tekshirishlarni o‘tkazganda o‘z isbotini topa boshladi.

Engler (1888 yil) seld yog'ini haydashda jigarrang moylarni, yonuvchan gazlarni va suvni hosil qildi. Moylarning yengil fraksiyalarida S_5 dan S_9 gacha uglevodorodlar, $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagi fraksiyada parafinlar, naftenlar, olefinlar va aromatik uglevodorodlar saqlagan. Neftning hayvon yog'laridan hosil bo'lish gipotezasi vujudga keldi.

1919 yilda N.D.Zelinskiy ko'lining sapropelli balchig'ini haydashga duchor qildi, bu balchiq to'liq o'simlik materialidan lipidlarning miqdori ko'p bo'lgan planktonli yo'sin (suvda o'sadigan ko'kat)larning qoldiqlaridan tarkib topgan edi. Bunda koks, smolalar, gaz va pirogenetik suv hosil bo'lgan edi. Gaz CH_4 , CO_2 , H_2 va H_2C dan tarkib topgan edi. Smolada benzin, kerosin va og'ir smolali moddalar bor edi. Benzinda alkanlar, naftenlar va arenlar aniqlangan edi; kerosinda siklik polimetilen uglevodorodlar ko'pchilikni tashkil qilgan edi. Hosil qilingan uglevodorodlarning aralashmasi ko'p jihatdan tabiiy neftga o'xshash edi, og'ir fraksiyalar optik faollikga ega edi.

Optik faollik – tirik modda, uning o'zgarish mahsulotlari va tabiiy neftlar uchun umumiy bo'lgan fundamental xossalardan biridir. Uglevodorodlarning mineralli sintezida optik faollikka ega bo'lmagan ratselik aralashmalar hosil bo'ladi, chunki ular teng miqdordagi chapga va o'ngga buruvchi molekulalardan iborat, bunday holat termodinamik nuqtai – nazardan qulaydir (bunday aralashma entropiyaning maksimumi bilan xarakterlanadi). Tirik tabiat uchun aksincha ko'zgu assimetriyasi xarakterlidir: barcha biogen aminokislotalar – chapga buruvchi, shakarlar – o'ngga buruvchi ko'zgu izomeridir. Organik molekulalarning optik assimetriyasi – tirik modda yoki uning o'lgandan keyin o'zgarishlari natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarning borligi to'g'risidagi fikrni tasdiqlash uchun yetarli asosdir. Bu nuqtai – nazardan optik faol neft faqat biosferaning mahsuloti bo'lishi mumkin, ammo mineralli sintezniki emas.

Neftlarning optik faolligi asosan triterpanlar va steranlar turidagi uglevodorodlar bilan bog'liqdir.

Planktonli yo'sinlarning organik moddasini haydaganda neftga o'xshagan optik faol mahsulotlarning olinishi neftning o'simlik materialidan kelib chiqishi gipotezasi uchun asos bo'lib xizmat qildi.

Bunga geologik tekshirishlar ham yordam berdi. XIX asrdayoq neft konlarini izlash va tekshirish paytida geologlar neft yarata oluvchi deb atalgan soproporelli organik modda bilan boyatilgan qadimgi dengiz qatlamlariga neft uyumlarining tez-tez to'g'ri kelishini ta'kidlab o'tganlar.

A.D. Arxangelskiy (1927 yil) va P.D.Traska (1926–1932 yillarda) ishlaridan boshlab hozirgi zamon cho'kmalarini va qadimgi cho'kindi jinslardagi organik moddalarning tadqiqotlari boshlandi. I.M.Gubkin tadqiqotlarining yo'nalishiga katta ta'sir ko'rsatdi. Uning ta'kidlashicha, cho'kindi qatlamlarda neft konlarining regional barcha mumkin bo'lgan ekzotik manbalarni (hayvon yog'lari, dengiz o'simligining to'plami va shunga o'xshashlar) olib tashlashga majbur qiladi va neftning manbai bo'lib cho'kindi jinslarda keng tarqalgan, kelib chiqishi aralash o'simlik – hayvon bo'lgan tarqoq organik modda hisoblanadi.

Keyinroq ma'lum bo'lishicha unda plaktonli yo'sinlarning mayda qoldiqlaridan tarkib topgan odatda sapropelli material ko'pchilikni tashkil qilar ekan. Cho'kindi loyli jinslarda uning o'rtacha konsentratsiyasi 1 % dan kamroq ammo neftli sanoat bilan bog'liq bo'lgan bir qator bituminoz slanslarda 5–6 gacha va hatto 10–20 % gacha bo'ladi.

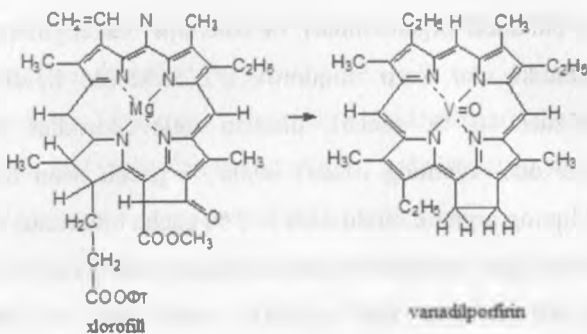
Manbai yer usti o'simliklari bo'lgan gumusli organik modda asosan kontinental ko'mirli qatlamlarda tarqalgan, bu qatlamlarda uglevodorodli gazning uyumlari uchraydi, ammo neft uyumlari yo'q. Bu yetarli darajada tushunarli, chunki gumusli moddada odatda ilpidli material kam bo'ladi va harorot ko'tarilganda u faqat quruq metan gazini paydo qiladi.

Dengiz planktonli organizimlari va balchiqli bakteriyalarni tekshirish shuni ko'rsatadiki ular ko'p miqdorda o'z tarkibida ilpidli materialni saqlaydi (ba'zida 40 % gacha), ulardan uglevodorodlar hamda kam miqdorda uglevodorodlarning o'zlari -0,06 % gacha oson hosil bo'ladi. Dengiz balchiqning organik moddasida 3-5 % gacha bituminoz moddalar va 0,5 % gacha bo'lgan uglevodorodlar aniqlangan shu bilan birga ular neft uning xarakterli bo'lgan sinf alkanlar, nadetenlar va arenlar bilan ifodalangan ular neftdan farq qilib tarkibida engil benzinli fraksiyalarni saqlamaydi. 100-150 °S gacha bo'lgan harorat va 2-3 km ga cho'ktirishni o'zida sinagan cho'kindi jinslarning sapoprelli organik moddasini o'rganish shuni ko'rsatdiki, uning tarkibida allaqachon 10-20 % gacha bituminoz moddalar (moylar, smolalar, asfaltenlar), 10-12 % uglevodorodlar shu jumladan 2-3 % gacha past harorotda qaynaydi-ganlar (S_6-S_{14}) uglevodorodlar bor.

Ularda naften uglevodorodlarining barcha sinflari alkanlar, izoalkanlar, naftenlar va arenlar bor. Bundan tashqari neftlarga xos bo'lgan azot, oltingugurt va kislorod saqlagan birikmalar ham mavjud.

Tafsilli tekshirishlar natijasida M.B.Vassoevich tomonidan mikroneft deb atalgan cho'kindi jinslarning tarqoq organik moddaning uglevodorodlari va uning konlaridagi neftlar o'rtasida ko'p o'xshashliklar borligi aniqlandi. Neftlarda tirik moddalardan meros qolgan biomolekulalarning (kimyoviy paleontologikga o'xshash) kashf etilishi katta ahamiatga ega bo'ldi.

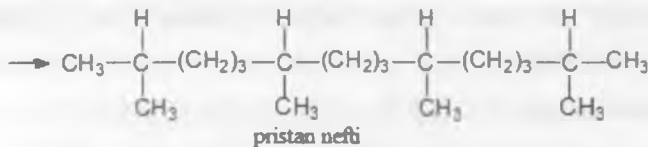
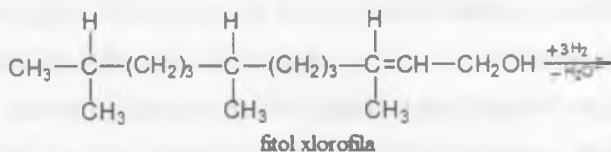
Bu birinchi navbatda porfirinlardir ular to'rtta pirrol halqasidan tarkib topgan bo'lib azot atomi orqali metallar (odatda V va Ni bilan) bilan kompleks birikmalarni hosil qiladi ularning o'simlik xlorofilidan hosil bo'lishi shubhasizdir:



bu yerda *Ft*– *fitan* – $C_{20}H_{42}$ (2,6,10,14-tetrametilgeksadekan) rangsiz
suyuqlik, $T_0=69-71$, zichligi 0,791 g/ml.

Chuqurligi va harorati oshishi bilan yer qa'rida porfirinlarning neftlardan miqdori kamayadi, chunki ular termik beqarordir. Shuning uchun yuqori haroratli zonalardan mineralli sintez mahsulotlari bilan birga porfirinlarni neftga kelib tushish imkoniyatini mutlaqo tasavvur qilib bo'lmaydi.

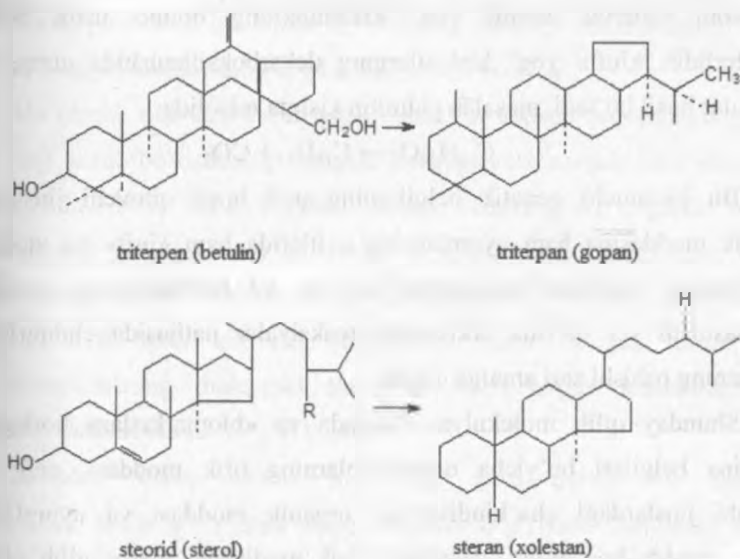
Muhim «biogenli belgilar» («biomarkerlar») bo'lib tirik moddaga xos bo'lgan ko'pgina izoprenoid uglevodorodlar ayniqsa fitan (S_{20}) va pristan (S_{19}) lardir, ularning kelib chiqishini fitol bilan, ya'ni xlorofill molekulasining perifirik struktur elementi bilan bog'laydilar. Pristan «tayyor holda» ham ba'zi hayvonlarning tanasida uchraydi.



Shunisi qiziqki $C_{20}H_{42}$ uglevodorod nazariy jihatdan 366 mingtadan ortiq izomerga ega, ammo neftlarda ancha ko'p miqdorda ulardan faqatgina bittasi strukturasi tirik moddaga xos bo'lgan fitan uchraydi.

Juda ko'p «biomarkerlar» cho'kmalarning organik moddasida va neftlarda steran va triterpanlar turidagi politsiklik uglevodorodlar bilan xususan gopanlar bilan ifodalanadi. Ularning ko'pchiligi so'zsiz barcha tirik organizimlarda eng oddiy sianobakteriyalardan tortib yuqori sut emizuvchilariga qadar bo'lgan steroidlar va triterpenoidlar kabi biomolekulalarga xos bo'lgan hosilalar bo'lib hisoblanadi va muhim biokimyoviy ahamiyatga ega. Ularga xolesterin, fitosterin va boshqalar kiradi.

Tirik modda va neftlardagi steroidlar va steranlar, triterpenoidlar va triterpanlar (gopanlar) orasidagi molekulyar strukturalardagi katta o'xshashlik borligi tufayli ularning borligi neft organik genezisining kafolatli ko'rsatgichi bo'lib hisoblanadi.



Stereokimyoviy xususiyatlari bo'yicha neft steranlari va triterpanlari dastlabki biologik birikmalardan baribir biroz farq qiladilar, bu termik o'zgarishlarda biomolekulalarning bitta yoki bir nechta xiral markaz fazoviy tuzilishining o'zgarishlari bilan bog'liqdir.

Pentatsiklik triterpenlar asosan yer usti o'simliklarda uchraydi; dengiz cho'kindi jinslarining organik moddasida va neftlarda tetratsiklik uglevodorodlar ko'k-yashil plaktonli yo'sinlarga xos bo'lgan steranlar uchraydi. Ko'k-yashil plaktonli yo'sinlar barcha geologik vaqt davomida dengiz cho'kmalarida sapropelli organik moddalarning to'planishida asosiy bioproduksentlardan biri bo'lib hisoblangan.

Meros bo'lib qolgan biogenli strukturalarga normal alkanlar (S_{17} va undan yuqori) ham kiradi. Ularning neftdagi miqdori 10–15 ba'zida esa 30 % ni tashkil qiladi. Biogen yog' kislotalardan n -alkan hosil bo'lishi to'g'risida kam o'zgargan neftlarda uglerod atomlarning soni toq bo'lgan n -alkanlarning «juft» sonlilariga qaraganda ustun bo'lishini dalolat beradi. Tirik modda va undan hosil bo'lgan cho'kmaning organik moddasi uchun juft soni uglerod atomli yog' kislotalarning doimo ustin bo'lishi xarakterlidir. «Juft» yog' kislotalarning dekarboksillanishida «toq» yog' kislotalar hosil bo'ladi, masalan palmitin kislota misolida:



Bu birlamchi genetik belgilarning neft hosil qiluvchi jinslarning organik moddasida ham uyumlarning neftlarida ham «juft» va «toq» n -alkanlarning taxminan konsentratsiyasi bir xil bo'lishigacha asta-sekin yaqinlashishi yer qa'rida ikkilamchi reaksiyalar natijasida chuqurlik va haroratning oshishi sari amalga oshadi.

Shunday qilib molekulyar darajada va «biomarketlar» borligining ko'pgina belgilari bo'yicha organizimlarning tirik moddasi, neft hosil qiluvchi jinslardagi cho'kindilarning organik moddasi va uyumlardagi neftlar orasida bog'liklik kuzatiladi. Tirik moddadan meros qilib olishga

biogenli molekulyar strukturalarning umumiy miqdori neftlarda ba'zida ularning massasiga hisoblaganda 30 % tashkil qiladi.

Cho'kindi jinslarning organik moddalarida va neftlarda «biomarker» larning tarkibi va taqsimlanishini tafsilli o'rganishi nafaqat neftning organik kelib chiqishini tasdiqlash balki muayyan uyumlar uchun konlar shakillanganda neft uglevodorodlari aynan qaysi qatlamlardan kelib tushganini aniqlashga imkon beradi. Bu masala neftlarning va cho'kindi jinslarning organik moddasi komponentlarining bitumozli fraksiyalariga o'xshagan uglevodorodning izotopli tarkibi bilan o'xshashiligi bo'yicha ham muvaffaqiyatli yechiladi.

Ma'lum bo'lishicha yerning cho'kindi qatlamlaridagi organik modda tarkibida tarqoq neft uglevodorodlarining miqdori juda ko'p ekan taxminan 10^{14} t, bu miqdor barcha ochilgan va faraz qilingan dunyodagi neft konlarining zahiralari bo'lgan neft miqdoridan 100 marta ko'pdir. Demak, barcha neft konlarini hosil qilish uchun tarqoq neft uglevodorodlarining gaz va suv bilan birgalikda migratsiyalanish jarayonida qulay geologik sharoitlarda (antiklinal qatlamlarida) ularning umumiy miqdoridan 1 % dan ko'p bo'lmagan miqdorining to'planishi yetarli bo'ladi.

Ma'lumki, neft cho'kindi qatlamlarda bir tekisda taqsimlanmagan va bu uning hosil bo'lishining organik konsepsiyasi nuqtai-nazaridan ham tushunarlidir. Neft hosil bo'lishi uchun boshlang'ich organik modda cho'kmalarda geologik vaqt davomida bir maromda to'planmagan. Uning devon, yursk-bo'rli va uchlamchi qatlamlarning maksimumlariga shu yoshdagi neft hosil qiluvchi qatlamlarda hosil bo'lgan tarqoq neft uglevodorodlarining maksimal massalari va ochilgan konlardagi neft zahiralari maksimumlari to'g'ri keladi.

Shunday qilib, barcha kimyoviy, geokimyoviy va geologik ma'lumotlar neftning organik kelib chiqishi to'g'risida shubhasiz dalolat beradi.

2.4-§. Neft va gazning hosil bo'lishi to'g'risida hozirgi zamon tushunchalar

Ma'lumki sapoprelli slanlar 150–170°C gacha qizdirilsa ekstrfaol (ekstrfaol) moddalar chiqishining oshishiga olib keladigan organik moddaning kuchsiz termik parchalanishi boshlanadi, 200°C da ekstrfaol moddalar ko'proq hosil bo'ladi, 370–400°C da 1 soat davomida qizdirganda slanets organik moddasining 60–80 % eruvchan holatga o'tadi. Neft uglevodorodlarining barcha asosiy sinflarini va CO₂, CH₄, H₂S, hamda pirogenetik suvni saqlagan ko'pgina smolali-asfalten moddalar hosil bo'ladi.

Xuddi shunday termik parchalanish jarayoni (yoki termokatalitik) tabiiy sharoitlarda sopoprelli organik moddani saqlagan qatlamlarni ularning ustida to'planayotgan yosh cho'kmalarning tagiga cho'ktirishda sodir bo'ladi. Ammo tabiiy sharoitlarda u juda sekin sodir bo'ladi, odatda cho'kmalarning 50–100 dan 300 m/mln. yil cho'kish tezligi bilan hosil bo'lgan uyumlari ko'p qismining tarqalishi va 150–160°C gacha harorat bilan xarakterlanadigan 2–3 km chuqurlikga tushish 10 dan 60 mln. yilgacha amalga oshadi. Harorati 1 °C ga 60–400 ming yil vaqt ichida ko'tariladigan soporelli organik moddaning bunday sekin tabiiy termik o'zgarishning «texnologik» jarayonini tasavvur qilish juda qiyin, ammo o'tkazilgan tabiiy sharoitlarda mumkin isbotlandiki tabiiy sharoitlarda u haqiqatdan ham to'plangan cho'kmalarning kuchli qatlamlari bilan to'ldirilgan chuqurliklarda juda keng amalga oshadi.

Bituminoz moddalarning va yuqori molekkulyar neft uglevodorolarning konsentratsiyasi deyarli oshmaydi; past haroratda qaynaydigan uglevodorodlar organik moddada ham yo'q.

Organik moddaning gazli fazasi tarkibida bu bosqichda hosil bo'ladigan uglevodorod (IV) –oksidning miqdori metan va uning gomologlarining miqdoriga qaraganda ancha ko'p. Organik moddaning molekkulyar sturukturasi bu bosqichda uncha destruksiyanmaydi. Faol neft

hosil bo'lish jarayonning har qanday davomiyligida 400–600 mln. yilgacha sodir bo'lmaydi. Harorat 50–70°C gacha (ehtimol, hatto 90°C gacha) bo'lganda organik modda molekulyar strukturasi destruksiya bo'lish reaksiyasining faollanish bo'sag'asiga hali erishilmagan va har qanday uzoq davom etadigan geologik vaqt harorat yetishmasligini qoplay olmaydi.

Ancha chuqur bo'lgan zonada (2,5–3 km gacha 90–100–150 °C gacha bo'lgan haroratda) sapoprelli organik moddaning termik o'zgarish jarayonining yo'nalishi tamoman o'zgaradi. Kerogenda uglerod miqdori bir oz o'zgarganda vodorodning miqdori ancha o'zgaradi; Xloroformin bitumoidning konsentratsiyasi tez va ancha oshadi hamda maksimumga yetadi shu jumladan yuqori molekulyar neft uglevodorodlarining (C₁₅–C₄₅) ham, benzinli fraksiyaning past haroratda qaynaydigan uglevodorodlari (C₆–C₁₄) hosil bo'ladi va maksimal konsentratsiyaga organik moddaning gazli fazasi tarkibida metan gomologlarining (C₂–C₅) konsentratsiyasi maksimumga yetadi; CH₄ ning miqdori hozircha ko'p emas.

Bitumoidning ko'pgina qismining va neft uglevodorodlarining geologik ma'noda tez hosil bo'lishi bosqichini N.B.Vassoevich neft hosil bo'lishning bosh fazasi deb atadi (NHBF). 150–160 °C gacha bo'lgan haroratlar zonasida neft hosil bo'lishning bosh fazasining yoshi 10–20 mln. yil bo'lgan «yosh» cho'kmalarida ham to'liq amalga oshishga ulgurdi, bundan ham qadimgi bo'lgan qatlamlarda esa xususan ko'rib turganimizday, geologik vaqt masshtabida tabiiy sharoitlarda bitumoid va neft uglevodorodlarining hosil bo'lishi bilan boradigan kerogen molekulyar strukturasi ancha faol destruksiya jarayoni laboratoriya sharoitidagiga qaraganda 2–2,5 marta past bo'lgan haroratda bir necha milliondan ko'p bo'lmagan vaqt davomida amalga oshadi.

Infraqizil spektrometriya ma'lumotlariga ko'ra, kerogenning molekulyar strukturasi destruksiya keyin lipidli komponentning ancha miqdori yo'qolishi bilan xarakterlanadi, avval karbon kislota, keton va

aldegidlarning funksiyalari bo'lganlari so'ngra CH_2 – guruhli uzun zanjirli strukturalari. Kerogen qoldiqli qismining aromatlanishi kuchayishi polikondensatsiyalanishi sodir bo'ladi. Kerogenning qoldiqli qismi element tarkibi va molekulyar strukturasi bo'yicha «sapoprelli» qiyofani yo'qotadi va vodorodga kambag'al bo'lgan gumusli organik moddadan deyarli farq qilmaydi. Neft hosil qilishning bosh fazasi ochishda hosil bo'lgan ko'p miqdordagi eruvchan bituminoz komponentlar(kerogenning dastlabki massasidan 30 % dan ko'p) C-80-82 %, H-9,5-10 % miqdor bilan xarakterlanadi, ya'ni sapoprelli slanslarning termik parchalanishida hosil bo'ladigan bitumga tarkibi bo'yicha yaqindir (C-81-82,5 %, H-9,1-9,5 %). Hosil bo'lgan bitumning yarmidan ko'pi (60-80 % gacha) smolalar va asfaltenlar bilan 20-40 % gacha uglevodorodlar bilan ifodalangan, ulardagi *n*-alkanlarning ulushi 10-30 % gacha, izoalkan va siklanlarning ulushi 20-60 % gacha va arenlarning 20-25 % gacha. Past haroratda qaynaydigan uglevodorodlar tarkibida siklanlar ancha ko'p ulushni tashkil qiladi (siklopentanlar ko'pchilikni tashkil qiladi); *n*-alkan va arenlarning ulushi katta emas.

Neft hosil qilishning bosh fazada hosil bo'lgan asfalten smolali va neft uglevodorodlarining aralashmasi elementli va guruhli tarkibi bo'yicha A. F. Dobrenskiy tomonidan sapoprelli moddaning neftga aylanishidagi oraliq bosqich deb qaralgan astfalstlarga o'xshaydi. Tabiiy ma'lumotlar bo'yicha qayd qilinadigan neftning hosil bo'lish manzarasi bu fikrlarga to'liq javob beradiganday. Ammo neft hosil bo'lish keyingi borish jarayoni A. F. Dobrenskiy faraz qilganday emas balki boshqacha rivojlanadi. Qattiq kerogendan ko'p miqdorda asfaltsmolali moddalar va past haroratda qaynaydiganlar ham kiritilgan neft uglevodorodlari hamda gazlarning (C_1 , C_2-C_5 , CO_2 , H_2S , N_2) hosil bo'lishi hajmning bir necha marta oshishi bilan sodir bo'ladi. Buning natijasida yuqorida yotgan qatlamlar og'irligi ta'sirida zichlashayotgan loyli jinslarda anomal yuqori bosimlar vujudga keladi, bu

bosimlar qo'shni g'ovakli suvga to'yingan qumtoshlardagi normal gidrostatik bosimdan 20–30 MPa ga yuqori bo'ladi. Kritik bosimga yetganda vaqt–vaqti bilan loyli jinslarning mikroyoriqlar hosil bo'lishi bilan boradigan flyuido uzilishlari va siqilgan neft hamda gazli uglevodorodlarning suvga to'yingan qumtoshlarga irg'itilishi bilan sodir bo'ladi, u yerda ularning akkumulyasiyalanishi (to'planishi) dan neftning uyumlari hosil bo'ladi.

Kerogenda bituminoz moddalar va uglevodorodlar konsentratsiyasining tez oshishi 2,5–3 km gacha bo'lgan chuqurlashgan zonada qayd qilinishiga sabab shuki ularning chuqurlik va haroratning o'sishi bilan eksponensial o'sib borayotgan generatsiyalanish (paydo bo'lish) tezligi uglevodorodlarning loyli jinslardan emigratsiyalanish tezligidan yuqori bo'ladi. So'ngra neft uchun dastlabki lepidli materialning konsentratsiyasi kamayishi sari uglevodorodlar generatsiyasining tezligi ancha pasayadi ularning emigratsiyalanish tezligi esa oshadi bu esa uglevodorodlarning hosil bo'lish tezligidan yuqori bo'lib avval o'sishning to'xtashiga so'ngra esa 2,5–3 km dan chuqurroqda bo'lgan organik moddada neft uglevodorodlari va bitumoidlar konsentratsiyasining tez tushishiga olib keladi.

Bitumoidlar miqdorining tez kamayishiga yana bir sabab keyinchalik harorat ko'tarilganda uglevodorodlar asosiy qismining emigratsion yo'qotishlaridan keyin smola va asfaltenlarning fizikaviy xossalari va fazoviy holatinig o'zgarishidir. Asfalt–simolali komponentlarning ko'pgina qismi past haroratda qaynaydigan neft uglevodorodlari va gazlarni hosil qilish bilan boradigan termodestruksiyalanishga duchor bo'ladi, so'ngra esa yana erimaydigan holatga o'tib erimaydigan kerogen tarkibiga kiradi.

Juda kam miqdorda qolayotgan bitumoid asosan chuqurlik va haroratning o'sishi bilan alkan va arenlarning miqdori oshib boradigan va

kamayib boradigan siklanlardan tarkib topgan uglevodorodlar bilan ifodalangan.

Uglevodorodlarning loyli neft hosil qiluvchi jinslardan ularga yaqin joylashgan g'ovakli suvga to'yingan qumtoshlarning qatlamlariga emigratsiyalanishida asfalt-smolali neft va gaz uglevodorodlaridan hosil bo'lgan aralashmaning xromatografik ajralishi vujudga keladi.

Hosil bo'lgan bituminoz moddali loyli qatlam tabiiy xromotografik ustuncha (kolonka) bo'lib hisoblanadi. Elyuent rolini bajaradigan gaz va neftning past haroratda qaynatadigan eng harakatchan uglevodorotlari bu kolonka orqali qumtoshga qarab qancha ko'p o'tsa shuncha asfalt-smolali moddalar va uglevodorodlarning birlamchi aralashmasi komponentlari to'liq ajralishi bilan xarakterlanadi.

Qumli kollektorga neft uglevodorodlarining aralashmasi chiqariladi ulardagi smola va asfaltenlar miqdori odatdagi neftdagi kabi 5–10 % dan ortiq emas. Bu haqiqiy neftning o'zidir.

NHBF oxirida kerogenda bitumoid va uglevodorodlar konsentratsiyasining ancha pasayishi S.G Neruchev tomonidan aniqlangan. Bu pasayishda bitumoidning xromatografik ajratilishi kuzatiladi va bu geologik o'tishida neft qatlam kollektorlarga neft hosil qiluvchi qatlamlardan emigratsiyalanganligining obektiv diagnostik belgisi bo'lib hisoblanadi. Bu o'zgarishlarning miqdoriy taxlili hosil va emigratsiyalangan neftning massasini hamda uyumlarda uning muqarrar zahiralari aniqlashga imkon beradi.

Sapoprelli organik moddaning termik o'zgarishlari va olingan eksperimental malumotlarga binoan neft uglevodorodlari emigratsiyalanish jarayonining balansli hisoblashlari neft hosil bo'lishining nazariy miqdoriy modelini yaratishga yordam berdi. Neft hosil bo'lishning bosh fazasi neft uglevodorodlarning generatsiyasining maksimal tezligi bilan odatda 80–90 dan 150–180 °C gacha haroratda 2–3 km chuqurlik diapazonida

harakterlanadi. Past geotermik gradientda chuqurlik bilan birgalikda harorat asta-sekin oshganda NHBF chuqurroq zonada taxminan 6–8 km gacha bo'lgan chuqurlikda amalga oshadi. Hosil bo'ladigan bitumoz moddalar va neft uglevodorodlarining umumiy miqdori 30 % dan yuqori g'ovakli qatlam kollektorlariga emigratsiyalangan neftning miqdori sopoprelli organik moddaning daslabki massasining 20 % ni tashkil qiladi. Loyli neft hosil qiladigan jinslardan suvga to'yingan g'ovakli qatlamga chiqarilgan neftning qalqib chiqishi qatlamlarning ancha ko'tarib turilgan joylaridan (antiklinal strukturalarda) asta-sekin neft to'plamlarining xosil bo'lishiga olib keladi. Neft hosil bo'lishi va uning qatlamlarning shakllanishi shu bilan tugaydi.

Neft hosil qiladigan yotqizig'lar keyinchalik cho'ktirilganda haroratning oshishi bilan kerogenning qoldig'ida uglerod miqdorining ancha oshishi (95–97 % gacha) va vodorodning kamayishi (05–1 % gacha) kuzatiladi. Metamorflashayotgan kerogen massasining ancha yoqotilishi kuzatiladi. Empirik ma'lumotlarga binoan chuqurlik zonasida 3–6 km (harorat 200–260 °C gacha bo'lganda) metanning organik modda tarkibidagi neft uglevodorotlariga nisbati bir necha o'n marta oshadi. Organik moddadagi CH₄ miqdorining maksimumgacha tez o'sishi so'ngra esa pasayishi qayt qilinadi. Nazariy balansli hisoblashlarga binoan bu bosqichda metanning asosiy qismi hosil bo'ladi, ya'ni organik moddaning daslabki massasidan hisoblaganda 12 % gacha shu tufayli bu bosqich gaz xosil bo'lishining bosh fazasi deyiladi.

Cho'kindi jinslarining bunday chuqur zonasida ko'p miqdordagi metanning generatsiyasi neft uyumlarining chuqurligi o'sishi bilan miqdorning kamayishini va so'ngra to'liq yo'qolishini belgilaydi. Bu uyumlar avval gazokondensatli so'ngra esa quruq metan gazning uyumlari bilan almashinadi. Qoldiqli sopoprelli organik modda bu zonada jadal metamorflanishga duchor bo'lib natijada grafitning uglerodli kristall panjarasini hosil qiladi.

Mavjud bo'lgan jinslar bilan birgalikda NXBF zonasidan pastroqqa ancha yuqori haroratlar sohasiga botayotib neft yengil bo'lib qoladi past haroratda qaynaydigan uglevodorotlarga to'yinadi; Uglevodordlarda alkanlarning ulushi oshadi va siklonlar konsentratsiyasining sezilarli darajada pasayishi bilan arenlarning ulushi kamayadi.

Yuzaga yaqin kelib qolganda neft yengil fraksiyalarni yoqotib og'irlashdi oksidlanadi. Uyumlarda rivojlanayotgan mikro biologik oksidlanish jarayonlari neftning biodegradatsiyasini (biotanaz-zulini) keltirib chiqaradi.

Bunday gepergen o'zgargan neftlarning belgilari bo'lib ancha yuqori zichlik, benzili fraksiyalar miqdorining kamligi, asfalt-smolali moddalarning miqdori yuqoriligi n -alkanlarning deyarli to'liq yo'qolishi va siklanlarning ustunligi hisoblanadi.

Tayanch so'z va iboralar

Kimyo, mineral, gipoteza, organik, anorganik, radikal, jarayon, karbamid, yer, jins, kosmik, magmatik, litosfera, abiogen, izotop, mantiya, sapropelli, plakton, ko'mir, porfirin, biogen, pristan.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neft va gazning paydo haqida tushuncha bering?
2. Neftning kelib chiqish gipotezasini tushuntiring?
3. Kosmik kelib chiqish gipotezasi haqida nima bilasiz?
4. Neft va gazni paydo bo'lishi haqida xozirgi zamon ta'limoti to'g'risida ma'lumot bering?
5. Neftni hosil bo'lishida bitumiodlar qanday ta'sir qiladi?
6. Neftni hosil bo'lish fazasi haqida nima bilasiz?

III – bob. NEFT VA GAZNING UMUMIY XOSSASI VA KLASSIFIKATSIYASI

3.1–§. Neftning kimyoviy tarkibi va u haqida qisqacha ma'lumot

Neft sarg'ish, ko'ng'ir, qoramtir rangli moysimon suyuqlik, zichligi 0,73 dan 0,95 g/sm³ gacha – 20 da +20 °C gacha haroratda qotuvchi juda murakkab tarkibli turli uglevodorodlar va geteroatomli organik birikmalar aralashmasidan tarkib topgan moddalar. U yuqori koloriyali yoqilg'i (40000 dan 44000 gacha k/kg). Neftning kimyoviy tarkibi asosan quyidagi elementlardan tashkil topgan : C 83–87 %; H 2–14 %; S 0,3–3 %; O 0,1–1,0 %; N 0,001–0,4 %.

Bundan tashqari juda kam miqdorda metalloorganik birikmalar shaklida vanadiy, nikel temir, titan, kobalt, germaniy va boshqa elementlardan iborat bo'ladi. Neft tarkibida uch turdagi suyuq va erigan holda qattiq uglevodorodlar, ushlaydi: alkanli uglevodorodlar (asosan to'g'ri zanjirli, C–1 dan C–30 gacha) neftda to'yinmagan uglevodorodlar bo'lmaydi, turli uzunlikdagi yon zanjirlari bo'lgan siklopentan va siklogeksan hamda ularning hosilalari tipidagi monotsiklik naftenlar va di-, tri hamda politsiklik polimetilenli uglevodorodlar, (shu jumladan, yon zanjiri bo'lganlari ham) aromatik uglevodorodlar, benzol va ularning gomologlari, naftalin, antratsen va uning gomologlari, naftearomatik gibridd uglevodorodlar va ularning hosilalari, neft, tarkibida u yoki bu sinf moddalarning ko'pligiga qarab olti tipga bo'linadi. Metanli (yoki alkanli), metanonaftenli, naftenli, metalonaftenoaromatik, naftanoaromatik va aromatik. Neftning yoshi aromatikdan metanli uglevodorodlarga o'tgan sayin o'sib boradi. Texnologik klassifikatsiyaga binoan neft 0,5 % gacha oltingugurt saqllovchi kam oltingugurtli 0,51 % dan 2 % gacha oltingugurt saqllovchi oltingugurtli, 2 % dan ortiq oltingugurt saqllovchi – ko'p

oltingugurtli, 1,5 % gacha alkan saqlovchi kam alkanli 1,51 dan 6 % gacha alkan saqlovchi-alkanli, 6 % dan ko'proq alkan saqlovchi ko'p alkanli neftlarga bo'linadi.

Neftning eng asosiy tabiiy zahiralari Amerika Qo'shma shtatlarida, Janubiy Afrikaning shimoliy rayonlarida, O'rta sharqda, ayniqsa, Iroq, Saudiya Arabistonida va Rossiyaning bir qator rayonlarida topilgan. Ozarbayjon, shimoliy Kavkaz, Kaspiy bo'yi, Tatariston ASSR, Sibir va O'rta Osiyo respublikalarida juda katta neft konlari joylashgan bo'lib, yer osti zahiralari va uni qayta ishlash jihatidan bu mamlakatlar dunyoda yetakchi o'rinlarni egallaydi.

XX asrning boshlarida ichki yonuv dvigatellar ixtiro qilingach, neftga ehtiyoj yanada ko'paydi. Neft mahsulotlaridan (benzin, og'ir suyuq yoqilg'i, surkov moylari va hokazolardan) foydalanish hozirgi davrda shu darajaga borib yetdiki, biror davlat iqtisodini neftsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. Shuni ham aytish kerakki, organik sintez uchun zarur bo'lgan ko'pdan-ko'p moddalar neft sanoatining qo'shimcha mahsulotlari hisoblanadi. Turli konlardan qazib chiqariladigan neftning kimyoviy tarkibi turlicha bo'ladi. Uning asosiy tarkibini metandan tortib to molekulasida 50 tagacha uglerod atomi bo'lgan juda murakkab uglevodorodlar tashkil etadi. Siklopentan va siklogeksan hosilalari neftda ko'p uchraydi. Ba'zi neftlar, masalan Kaliforniya, Borneo oroli va Maykop neftlari aromatik uglevodorodlarga boyroq bo'ladi. Neftda oz miqdorda oltingugurt, azot va kislorod uchraydi. Neftni oltingugurtdan tozalash muhim ahamiyatga ega chunki neft ishlatilayotganda undagi oltingugurt oksidlanib, kislota hosil qilishi va bu kislota metallni zanglatib ishdan chiqarishi mumkin.

Neftdan uchuvchan uglevodorodlar: metan, etan, propan va butan (yo'ldosh gaz) alohida ajratib olinadi va asosan, yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Bu aralashmani past haroratda fraksiyalab haydash yo'li bilan

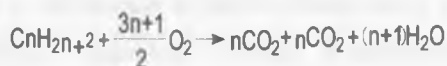
undan yuqoridagi moddalarni ayrim–ayrim ajratib olish va olingan moddalardan sof organik birikmalar (monomer moddalar) sintezlash neftkimyo sanoatining eng asosiy vazifalaridandir.

3.1–jadval

Suyuq neftni qaynash haroratiga qarab ajratilgan fraksiyalari

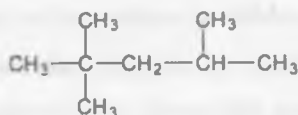
T/r	Fraksiya	Qaynash harorati °C
1	Petroley efir	20–60 °C
2	Solvint nafta	60–120 °C
3	Benzin	40–200 °C
4	Kerosin	175–325 °C
5	Gazoyl	300–500 °C
6	Vakuum–distilat	400 °C

Benzin. Ichki yonuv dvigatel silindrida benzin yonayotganda, murakkab kimyoviy jarayon sodir bo‘ladi. Ideal sharoitda yonilg‘i butunlay yonib quyidagi reaksiyaga asosan karbonat angidrid va suv hosil bo‘lishi kerak:



Agar reaksiya haddan tashqari tez ketsa, yonish vaqtida detonatsiya hodisasi, ya’ni paqillab yonish sodir bo‘ladi va dvigatelning tortish kuchi pasayib ketadi. Ma’lum bo‘lishicha, bu hodisa ham yoqilg‘ining kimyoviy tarkibiga bog‘liq ekan.

Normal tuzilishga ega bo‘lgan parafinlar (*n*–oktan) detonatsiya ancha moyil, tarmoqlangan parafinlar (izooktan) esa detonatsiyaga kamroq uchrab, ichki yonuv dvigatellarda yaxshi yonuvchi modda hisoblanadi:



izooktan yoki 2,3,4-
trimetilpentan

Amalda bunday izooktan standart yaxshi yoqilg'i, *n*- heptan esa standart yomon yoqilg'i etaloni sifatida qabul qilingan. Tarkibida 70 % izooktan bor aralashma motorda sinalayotgan benzin kabi yonsa, unda bu benzinning «oktan soni» 70 deb belgilanadi. Shartli ravishda izooktanning «oktan soni» 100, *n*- heptanning oktan soni 0 deb qabul qilingan.

Ko'pchilik benzinlarning oktan soni 50 bilan 70 orasida bo'lib ularning oktan soni 2 xil yo'l bilan oshirish mumkin:

1. Benzina ba'zi moddalar qo'shilsa, u bir me'yorda yonadi. Bu xil moddalardan tetraetilqo'rg'oshin (C_2H_5)₄Rb keng ko'lamda qo'llanadi. Tetraetilqo'rg'oshindan benzina 0,2–0,8 ml/l miqdorda qo'shilganda benzinning oktan soni 80 gacha oshishi mumkin. Bunday benzin etillangan benzin deb ataladi.

Benzinning oktan sonini oshirish maqsadida u izomerlanadi, ya'ni benzindagi tarmoqlangan zanjirli birikmalar miqdori oshiriladi. Bu jarayon *reformi*ng deyiladi, uni amalga oshirish uchun benzin xona haroratida yoki yuqoriroq haroratda katalizator ustidan o'tkaziladi. Odatda, katalizator sifatida alyumoplatinali katalizatorlar ishlatiladi.

Kerosin. Benzindan keyingi fraksiya kerosin deyiladi. Kerosin ham turli-tuman maqsadlarda, asosan, traktorlar uchun yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Hozirgi zamon samolyotlarida ham yoqilg'i sifatida kerosin ishlatiladi.

Kerosinning tutashini kamaytirish uchun tarkibidagi aromatik uglevodorodlar miqdori kamaytiriladi. To'yinmagan birikmalarni yo'qotish maqsadida kerosin sulfat kislota, vodorod xlorid kabilar bilan ishlanadi. Kerosinni turli xil katalizatorlar ishtirokida krekingga uchratib benzin va gazsimon alkan hamda alkenlar hosil qilish mumkin.

Gazoyl yoki boshqacha dizel yoqilg'isi ham deyiladi. U 250–300 °C da qaynaydi. Uning ko'pchilik qismi krekingga uchratilib, benzin olinadi va dizel dvigatellarida yoqilg'i sifatida ishlatiladi.

Surkov moylari. Neftni haydash jarayonida qolgan yuqori molekuli qovushqoq suyuqlik surkov moylari sifatida ishlatiladi. Surkov moylari ham begona moddalardan tozalanadi. Surkov moyiga xloretil efir, fenol va suyuq sulfat angidrid kabi erituvchilar ta'sir ettirilganda tarkibidagi aromatik uglevodorodlar va to'yinmagan birikmalar yo'qoladi. Surkov moyi tarkibidagi parafinni yo'qotish uchun neft metiletilketon va toluol aralashmasida eritiladi va eritma sovutilganda parafin kristallanadi. Shu yo'l bilan tozalangan moy oksidlanishi oldini olish uchun unga qo'shimcha moddalar ham qo'shiladi.

Izomerlanish. Benzin fraksiyasini reforming qilish, ya'ni tarmoqlangan uglevodorodlar miqdorini oshirish vaqtida katalizatorlar ishlatiladi. Bu xil katalitik reaksiyalarda molekulasida uglerod kationi bor oraliq moddalar hosil bo'ladi. Masalan, 100 °C va undan yuqori haroratda alyuminiy galloid katalizatori ishtirokida butan izomerlari o'rtasida tezda muvozanat vujudga keladi:



Toza alyuminiy bromid bu reaksiyaga katalizatorlik qila olmaydi. uning katalizatorlik ta'siri faqat oz miqdorda alkilgalogenid,

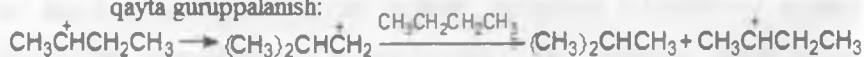
spirt yoki alken va suv aralashmasi qo'shilgandagina kuchayadi. Demak qo'shimcha moddalar katalizator bilan reaksiyaga kirishib, uglerod kationlarini hosil qiladi va bu kationlar zanjirsimon reaksiyani boshlab beradi. Zanjirsimon reaksiya vaqtida yangidan hosil bo'layotgan kationlar qayta guruhlaniadi va so'ng izomerlanadi. Tashabbuslanish (erkin radikal hosil bo'lishi)



H ning o'tishi;



qayta guruppalanish:



zanjirning uzilishi;



Alifatik va alitsiklik uglevodorodlarning alyuminiy xlorid ta'sirida krekinglanishi va izomerlanishini dastlab N. D. Zelinskiy kashf etgan va uning shogirdlari M. B. Turovoy-Polyak, N. I. Shuykin, Y.A.Arbutov hamda boshqalar davom ettirganlar.

Kreking. Neftning yuqori haroratda haydaladigan fraksiyalarini krekinglab benzin va gazsimon uglevodorodlar hosil qilish mumkin. Kreking jarayoni katalizator ishtirokida va yuqori haroratda olib boriladi. 3.2-jadvalda neft fraksiyalarini krekinglanganda qancha benzin hosil bo'lishi ko'rsatilgan.

Neftning turli fraksiyalarini 1 soat davomida 425 °C da kreklinglanganda hosil bo'ladigan benzin miqdori

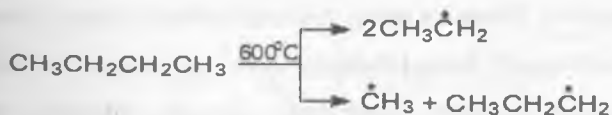
Neft fraksiyalari	Hosil bo'lgan benzin miqdori %
Solvint neft	—
Kerosin	15
Gazoyl	16
Qoldiq	18
Og'ir distillyat	22

Alkanlarda C-C bog' eng kuchsiz hisoblanadi. Bu bog' 450° da uzila boshlaydi va natijada erkin radikallar hosil bo'ladi.

Moysimon og'ir uglevodorodlar termik krekning qilinganda C-C bog'lar uzilishi hisobiga turli moddalar hosil bo'ladi. Bu jarayonni *n*-butan pirolizi misolida ko'rib chiqaylik. 600 °C da *n*-butandan hosil bo'ladigan erkin metil va etil radikallar *n*-butandan vodorod atomini tortib olib zanjirsimon reaksiyani boshlab beradi. Bunday jarayonda molekularlarning parchalanishi natijasida vodorod ham hosil bo'ladi.

Radikallarning o'zaro birikishi va ularning disproporsiyalanishi natijasida quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi.

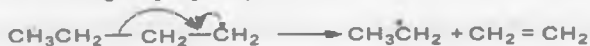
Erkin radikallarning hosil bo'lishi (tashabbuslanish):



Vodorod ajralib chiqishi:



Radikallarning disproporsiyalanishi



Zanjirning uzilishi:

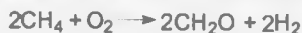


Neftni yoki uning ba'zi fraksiyalarini termik va katalitik krekingslashda juda ham murakkab kimyoviy jarayonlar sodir bo'ladi. Biz bu yerda shu kimyoviy reaksiyalarni soddalashtirilgan holda ko'rib chiqdik, xolos.

3.2-§. Tabiiy gazning kimyoviy tarkibi va ularning ishlatilishi

Tabiiy gazdan dastlab faqat energiya manbai sifatida foydalanib kelingan. Tabiiy gazni kimyoviy qayta ishlash esa fan va texnikaning ulug'vor yutuqlaridan biri hisoblanadi. Tabiiy gazlarning kimyoviy xomashyo sifatida qiymati shundaki, ularning tarkibida ko'p miqdorda metan uglevodorod bor. Masalan, Buxoro konidan olinadigan tabiiy gaz tarkibida 98 % ga yaqin metan borligi aniqlangan. Yaqin vaqtlargacha tabiiy gazlar inert birikmalar hisoblanib kelingani uchun ulardan kimyo sanoatga foydalanilmas edi. Metan va uning gomologlarining reaksiya xossasi yaxshi emas deb hisoblanardi. Biroq katalizatorlardan keng chuqur va har taraflama o'rganish ularni oksidlash parchalash, xlorlash, nitrillash va boshqa reaksiya natijasida majbur qilish imkonini berdi.

Metanning eng istiqbolli kimyoviy qayta ishlash jarayonlaridan biri uning oksidlanishidir.



Formaldegid olishning bu bevosita usuli juda qulay bo'lganligi sababli hozirgi vaqtda keng foydalanilmoqda. Metandan formaldegid ajratib olish mumkinligini dastlab akademik S.S. Medvedev kashf qilgan edi. Akademik N.N.Semyonov uglevodorodlarning zanjirli oksidlanish nazariyasini yaratdi. Shu nazariya asosida formaldegid olishning yangi usulini ishlab chiqdi.

Bu usul qo'llanilganda tarkibida 0,1 % azot oksidlari bo'lgan metan-havo aralashmasi 600–700 °C qizdirilgan reaktordan tez o'tkaziladi. Bu usulda reaksiyaga kirishgan metandan ajralib chiqadigan formaldegid 70 % ni tashkil etadi. Formaldegid faol kimyoviy birikma, u boshqa moddalar bilan oson reaksiyaga kirishadi shu tufayli ham formaldegid organik sintezning bebaxo yarim mahsulotiga aylanib qoldi. Formaldegid asosida mochevina-formaldegid, fenol formaldegid smolalari, yangi polimer, poliformaldegid, organik bo'yoqlar, dori va antiseptik preparatlar tayyorlanadi. Formaldegiddan foydalanish miqyosi yil sayin kengayib bormoqda.

Yaqin vaqtlargacha formaldegidni metil spirtini temirli va kumushli katalizatorlar ta'sirida oksidlash yo'li bilan olish asosiy usul hisoblanardi. Bu usulni M. I. Kuznetsov, E. I. Orlov ishlab chiqqan edilar.



Bunday usul qo'llanilganda asosiy xomashyo sifatida metil spirti ishlatiladi. Metil spirti oksidlanganda 90 % formaldegid olinadi. Biroq, uglerod va vodorod oksidini koksdan olish xarajatlarining ko'pligi metil stirtining ancha vaqtgacha juda qimmat turishiga sabab bo'ldi. Hozirgi vaqtda uglerod oksidi va uglerod tabiiy gaz – metandan olinadi. Bu

usulda olingan formaldegidning tannarxi ikki baravar arzonidir. Hozigi vaqtda metil spirti va formaldegidni tabiiy gazidan olinadi.



a) formaldegid fenolformaldegid smola ishlab chiqarishda foydalanilmoqda. Mazkur smolani sanoat usulida olish usulini professor G.S. Petrov ishlab chiqqan Bu smola “karbolit” deb ataladi.

Formaldegidni fenol yoki uning gomologlari bilan ko‘p marta kondensatsiyalash natijasida termoplastik yoki termoreaktiv fenol-formaldegid smolalar olinadi. U yoki bu smolaning paydo bo‘lishi asosiy moddalarning nisbatiga bog‘liq. Termoplastik fenolformaldegid smolasi spirtida, atsetonda yaxshi eriydi. Erish natijasida yupqa parda hosil qiladi. Smolaning bu xossasi undan tabiiy shelak o‘rnida foydalanish imkonini beradi. Shu tufayli ham bu smolani yangilak deb ham atashadi.

Polimerlarning ikkinchi tipi formaldegidni ko‘proq qo‘shish natijasida olinadi va rezol smolalari deb ataladi.

b) Mochevina— formaldegid smolalar plastmassa, elim, lak sifatida qat’iy o‘rnashib oladi. Ular fenolformaldegid smolalardan rangsizligi, bo‘yoq qo‘shilgach turli xil rangga kirishi bilan farq qiladi. Mazkur smolani tayyorlash uchun formaldegid va mochevina ishlatiladi. Bu moddalar esa tabiiy gazdan olinadi. Mochevina—formaldegid smolalar olish va uni qayta ishlash gazdan foydalanishning eng ratsional yo‘llaridan biridir. Respublikamizda hozirgi kunda mochevina—formaldegid smolasini Chirchiq elektrokimyo kombinatida ishlab chiqarilmoqda.

Mochevina formaldegid smolalar o‘zining qimmatli texnik xossalari tufayli texnikada keng foydalanilmoqda. Ular rangsiz, nurga chidamli, qattiq, hidsiz, turli erituvchi suyuqliklarga chidamlidir.

Mochevina-formaldegid smolalar asosan qo'yma va presslangan plastmassalar, laklar, g'ovak materiallar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Ular elektr yoyi ta'sirida azot va vodorod ajratib chiqaradi. Bu elektr yoyini tezda uchiradi. Mochevina-formaldegidning bu ajoyib xislati elektrotexnikada turli xil elektr detallarini tayyorlashda foydalaniladi. Mochevina-formaldegid smolalarning yog'och qipig'i va qog'oz qo'shib, presslangan poroshoklari eng ko'p tarqalgan Ulardan, lampalar, turli xil idishlar, asboblari, foto, radio detallari, priyomniklar, telefonlar, eshik tutqichlari, pardozlash plitalari va boshqa shunga o'xshash keng iste'mol buyumlari tayyorlanadi. Chiqindiga chiqqan o'nlab ming tonna yog'och qipig'lariga fenolformaldegid smolalar singdirilib mebel sanoatida foydalanilishi mumkin. Fenolformaldegid shimdirilib presslangan qipig' eng yaxshi navli yog'ochnikidan ham yaxshi plitalar yasashga yaraydi.

Mochevina formaldegid smolasining yana bir xislati shundaki, undan «mipora» deb atalgan g'ovak materiallar tayyorlash mumkin. Bu materiallar vagonlar, kemalar, sovutgich boshqalarni issiq, sovuq, tovush va elektr o'tkazmaydigan qiladi. Mochevina-formaldegid smolalarning turli xil eritmaları har xil gazlamalarga shimdirish uchun ham ishlatiladi. Shunda gazlamalar oqarmaydigan, g'ijimlanmaydigan, yaxshi bo'yaladigan va chidamli bo'ladi.

Quyoshda o'z xossasini yo'qotmasligi, turli xil bo'yoqlar yaxshi qo'shilishi mochevina formaldegid smolalardan lak va emal tayyorlashda foydalanish imkonini beradi. Bu smolalardan tayyorlangan lak va emallar aniq ishlaydigan asboblari, mashina va mexanizmlar, muzlatgichlar, radio va televizion qurilmauralarni yupqa parda bilan qoplashda foydalaniladi.

Keyingi vaqtlarda mochevina-formaldegid smolalardan foydalanishning eng yirik sohasi bunyodga kelmoqda. Ma'lum bo'lishicha,

yerga faqat mineral o'g'itlarga emas, balki polimer o'g'itlar ham solinishi lozim ekan. Bu tuproq va o'simliklarga yaxshi ta'sir qilar ekan.

Mochevina bundan tashqari chorvachilik uchun ham zarur ozuqa moddasidir. Tarkibida azot saqlaydigan bunday ozuqalar bilan boqilayotgan chorvo mollarning mahsuldorligi ancha oshadi.

Formaldegidan antiseptik moddalar sifatida foydalanish mumkin. Urotropin, melamin va anilin-formaldegid smolalari olishda, kimyoviy tolalarni «bog'lovchi» sifatida ishlatish mumkin. Tabiiy gazdan olinadigan formaldegid va mochevina ishlab chiqarish yildan yilga oshib bormoqda.

Metan gomologlarini olinishi va neftkimyo sanoatida ishlatilishi – CH₄. Metan tabiiy gazlar va neft bilan birga chiqadigan gazning asosiy qismini tashkil qilib, sanoatda va turmushda keng ko'lamda ishlatiladi. Metan yaxshi yonadi va yonganda (8560 kkal/m³) issiqlik chiqadi. Shu sababli u yoqilg'i sifatida ham ishlatiladi. Hozirgi vaqtda metandan juda ko'p xomashyolar olinadi. Masalan, metan maxsus qurilmada havoni kamroq berib 1500 °C gacha qizdirilganda vodorod va uglerod (bu aralashma qorakuya holida bo'ladi) olinadi:



Hosil qilingan bu qorakuya esa avtomobillarga shinalar ishlab chiqarishda qimmatbaho xom ashyodir. Metan suv bug'i yoki uglerod (II)–oksid bilan birgalikda 850 °C atrofida nikel katalizator ustidan o'tkazilganda (konversiya qilinganda) uglerod (II)–oksid va vodorodga parchalanadi:



Hosil qilingan gazlar *sintez-gaz* deyiladi va ular metil spirt, ammiak olishda hamda boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Metan tabiatda yer ostida qolib ketgan o'simlik va hayvonlarning chirishidan hosil bo'ladi. Shuning

uchun ham metan «botqoqlik gazi» deb yuritiladi. Yer ostida toshkoʻmirming qisman parchalanishidan ham metan paydo boʻladi. Shu sababli metan «kon gazi» (qaldiriq gaz) ham deyiladi. Metanning havo bilan aralashmasiga gugurt chaqilganda portlab yonadi; koʻmir konlarida portlashlar ham, koʻpincha, shu tufayli roʻy beradi. Metan neft va yorituvchi gaz tarkibida ham uchraydi. Hozirgi vaqtda juda koʻp gaz konlari topilgan boʻlib, ulardan olingan tabiiy gazlar sanoatning turli sohalarida ishlatilmoqda. Baʼzi tabiiy gaz konlari (Buxoro, Saratov, Stavropol, Dashaza va boshqa gaz konlari) gazining tarkibi, asosan, metandan iborat.

Metanning ahamiyati xalq xoʻjaligida juda katta boʻlganligi uchun kimyogarlar uni sunʼiy yoʻl bilan ham olish mumkinligini topganlar.

1856 yilda Bertelo birinchi marta metanni uglerod sulfid bilan vodorod sulfid aralashmasini nayda qizdirilgan mis ustidan oʻtkazib hosil qildi.



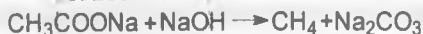
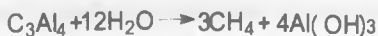
1897 yilda 1200 °C da toʻgʻridan-toʻgʻri uglerodga vodorod taʼsir ettirib metan olish yoʻli topildi:



Bu reaksiya nikel katalizatori ishtirokida 475 °C da olib borilganda metaning unumi anchagina ortishi keyinroq aniqlandi.

Hozirgi vaqtda metanni yuqorida koʻrsatilgan toʻyingan qator uglevodorrdlarining olinish usullaridan istalgan biri bilan sintez qilish mumkin.

Laboratoriyada metan alyuminiy karbidga suv taʼsir ettirib yoki sirka kislotaning natriyli tuziga oʻyuvchi ishqor taʼsir ettirib olinadi:



Metanni uglerod (P) oksid va uglerod (IU) oksidni 250–400 °C da nikel katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytarib olinishi mumkin.



Sanoatda metan tabiiy gazdan olinadi. Metan rangsiz, hidsiz gaz bo'lib, suvda kam, spirtida esa yaxshi eriydi. Metan yonganda ko'kimtir alanga hosil qiladi.

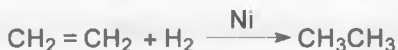
Etanning olinishi – C₂H₆. Etan tabiatda neft tarkibida va neft bilan birga chiqadigan yo'ldosh gazlar tarkibida uchraydi. Toshko'mirmi quruq haydaganda ajraladigan gaz tarkibida ham etan bo'ladi.

Laboratoriyada etan etil yodidning spirtidagi eritmasini qaytarish yo'li bilan olinadi:



Etan olish uchun yuqorida ko'rsatilgan uglevodorodlarning umumiy olinish usullaridan biri qo'llaniladi.

Sanoatda etan etilenni nikel katalizator ishtirokida gidrogenlash usuli bilan olinadi:



Etilen esa, o'z navbatida, etil spirtidan suvni chiqarib tashlash yo'li bilan hosil qilinadi.

Etan rangsiz, hidsiz gaz bo'lib, kam yorug'lik berib yonadi. Suvda yomon, spirtida esa yaxshiroq eriydi. 1 hajm absolyut spirtida 1,5 hajm etan eriydi. Etanni 4°S da 46 atm. bosimda suyuqlikka aylantirish mumkin. Er

qatlamidan ko'proq etan chiqqan joylarda u yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Etan oz miqdorda sovitch mashinalarda ham ishlatiladi.

Ko'pgina kimyoviy moddalar sintez qilishda etandan xom ashyo sifatida foydalanilmoqda. Masalan, tabiiy gaz tarkibidagi etandan etilen, etilendan polietilen olish bunga yaqqol misol bo'la oladi.

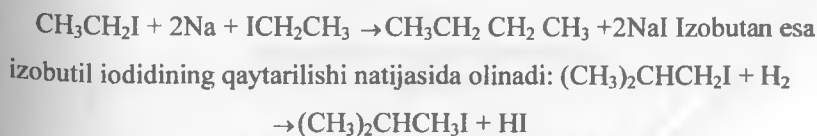
Propan—C₃H₈. Propan ko'pgina tabiiy gaz tarkibida uchraydi. Neft krekinq qilinganda ham propan hosil bo'ladi. Propan laboratoriyada propil iodidni qaytarib olinadi. Bunda rux va mis katalizator bo'ladi:



Propan etanga qaraganda ko'proq alanga berib yonadi. Propanning butan bilan aralashmasi yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Propan sanoatda keng ko'lamda amalga oshiriladigan kimyoviy sintezlar uchun xomashyo hisoblanadi. Propanni piroliz jarayoniga uchratish, oksidlash, xlorldash, nitrogenlash va boshqalar katta ahamiyatga ega. Masalan, nitroparafinlardan aminlar olish, propanni degidrogenlab propilen, undan esa allil xlorid, glitserin, izopropil spirt va hokazolar olish shular jumlasidandir. Propilenni polimerlanish reaksiyasiga uchratib, polipropilen olish sanoatda katta ahamiyatga ega.

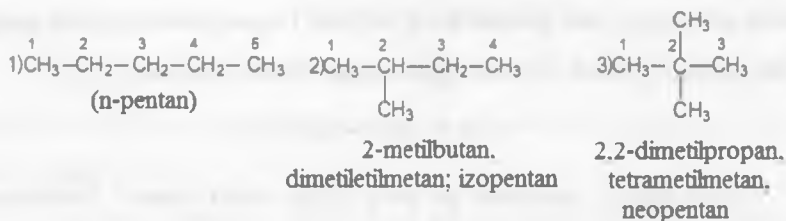
Butan — C₄H₁₀. Butan ikki xil izomerga ega bo'lib, ikkala butan ham propan uchraydigan joylarda bo'ladi.

Butanni ham yuqorida ko'rsatilgan to'yingan uglevodorodlarning umumiy olinish usullaridan biri bo'yicha sintez qilish mumkin. Etil iodidga natriy ta'sir ettirib — Vyurs reaksiyasiga muvofiq ham butan olish mumkin:



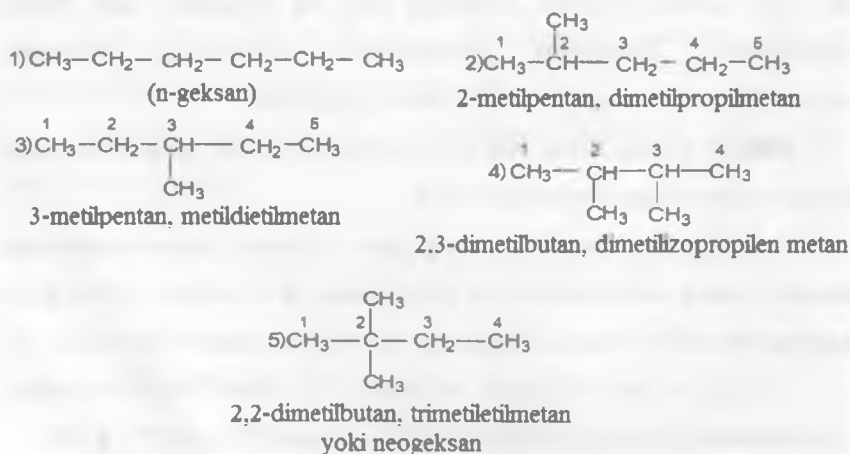
Butanlar ham ko'pgina kimyoviy moddalar sintez qilishda xomashyo rolini o'ynaydi. Izobutan boshqa moddalarni alkillashda ishlatiladi. Butanning ko'pgina miqdori degidrogenlab butadien olish uchun ishlatiladi. Bular bilan keyingi boblarda tanishamiz

Pentan – C_5H_{12} . Pentan uch xil izomer shaklida bo'lib, ular, asosan, neft tarkibida uchraydi:



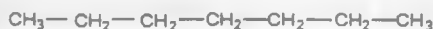
Pentanlar sintez yo'li bilan ham, yuqorida ko'rsatilgan usullarning biri bilan ham olinadi. Pentanlar har xil kimyoviy sintezlar uchun xomashyo bo'lib hisoblanadi, ular yoqilg'i (benzin) tarkibida ham uchraydi.

Geksanlar – C_6H_{14} . Geksanning beshta izomeri bo'lib, ular neft tarkibida uchraydi.

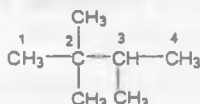


Geksanlar turli kimyoviy sintezlar uchun xomashyo bo'lib ham xizmat qiladi.

Geptan – C_7H_{16} . Geptanning to'qqizta izomeri bo'lib, ular neft va ba'zi o'simliklar tarkibida uchraydi. Geptan izomerlari orasida *n*-geptan bilan 2,2, 3-trimetilbutan (neogeptan)dan texnikada keng ko'lamda foydalaniladi:



n-geptan



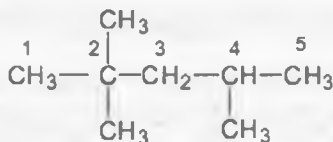
**2,2,3-trimetilbutan
(neogeptan) yoki triptan**

Molekulasida to'rtlamchi uglerod atomi bor parafinlar *neoparafinlar* ham deyiladi.

n- Geptan suyuqlik, qaynash harorati $98,5^{\circ}C$, zichligi $d_4^{20}=0,684$; nur sindirish ko'rsatkichi $n_D^{20}=1,3838$. U sintez yo'li bilan yoki amerika qarag'ay smolasini qayta ishlash natijasida olinadi. *n*- geptan neftdan yoki sintindan ham ajratib olinadi.

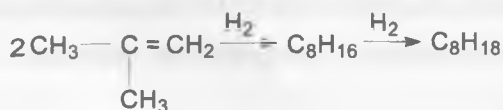
Triptan – suyuqlik, qaynash harorati $80,9^{\circ}C$, solishtirma zichligi $d_4^{20}=0,690$. Triptan sanoatda ko'p miqdorda olinadi va yoqilg'i sifatida (motor yoqilg'isi) ishlatiladi.

Oktanlar – C_8H_{18} . Oktanning 18 ta izomeri bo'lib, ularning ichida texnikada keng qo'llaniladigan 2,2,4- trimetilpentan, ya'ni izooktandir.

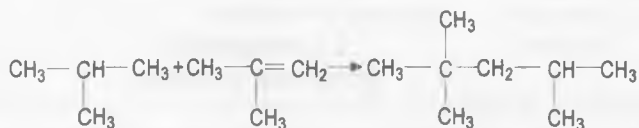


2,2,4-trimetilpentan (izooktan)

2,2,4- trimetilpentan (suyuqlik, qaynash haroratsi $99,3^{\circ}$, solishtirma zichligi $d_4^{20}=0,692$, nur sindirish ko'rsatkichi $n_d^{20}=1,3915$, U ilgarilari izobutilenning dimerini gidrogenlab olinar edi:



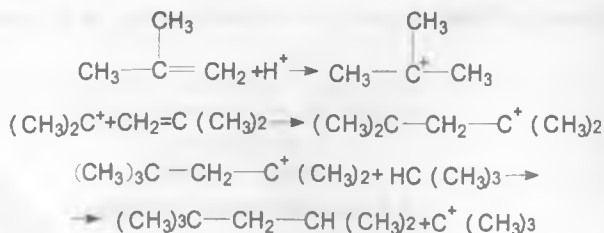
Hozirgi vaqtda izooktan sanoatda izobutanni kislotali katalizatorlar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , AlCl_3) ishtirokida izobutilen bilan alkillash orqali olinadi:



Izooktan motor yonilg'isini xarakterlovchi (benzin sifatini aniqlovchi) standart sifatida ishlatiladi.

Turli usullar bilan olingan benzin motor yonilg'isi sifatida ishlatilganda («ichki yonuv» dvigatellarda) dvigatelga har xil quvvat beradi. Buning sababi esa benzin tarkibiga kirgan uglevodorodlarning to'liq yoki chala yonishidir. Benzin chala yonganda undan chiqadigan issiqlik energiyasi to'la yongandagiga nisbatan kam bo'ladi. Natijada motorda detonatsiya jarayoni ro'y beradi, dvigatelning quvvati esa kamayadi.

Bu reaksiya mexanizmini taxminan quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu reaksiya nikel katalizatori ishtirokida 475 °C da olib borilganda metanning unumi anchagina ortishi keyinroq aniqlandi.

Tajriba shuni ko'rsatadiki, normal tuzilishga ega bo'lgan uglevodorodlar detonatsiyaga ko'p uchraydi, tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlar esa kam uchraydi. Uglevodorodlar molekulasida qanchalik ko'p tarmoqlangan bo'lsa, detonatsiya shuncha kam bo'lib, ular to'liq yonadi. Neoparafinlar (molekulasida to'rtlamchi uglerod atomi bor uglevodorodlar) yaxshi yonadi. Shu sababli izooktan (2,2,4 trimetilpentan) texnikada eng yaxshi yonilg'i sifatida qabul qilingan bo'lib, benzinning sifatini belgilovchi standart hisoblanadi. Benzinning sifatni, *oktan soni* deb ataluvchi oon bilan ifodalanadi.

Yomon yonilg'i standarti qilib *n*-geptan qabul qilingan va u ham ba'zan *geptan soni* deb ataluvchi son bilan ifodalanadi. Ushbu sonlar shartli tushuncha bo'lib, izooktanning oktan soni – 100, *n*-geptanga oktan soni esa – 0 deb qabul qilingan.

Noma'lum benzinning sifatini aniqlash uchun uni motorda yoqib, izooktan va *n*-geptan aralashmasining yonishi bilan taqqoslanadi va uning oktan soni topiladi. Masalan. 80 % izooktan va 20 % *n*-geptan aralashmasi sinalayotgan benzin kabi yonsa, shu benzinning oktan soni 80 ga, *geptan soni* esa 20 ga teng bo'ladi.

Hozirgi vaqtda eng yaxshi benzin aviyasiya benzini bo'lib, uning oktan soni 90 dan kam bo'lmasligi shart. Motor yonilg'ilarining oktan sonini oshirish uchun, ularga odatda, izooktan va boshqa tarmoqlangan zanjirli birikmalar, ko'pincha, tetraetilqo'rg'oshinning etil bromid bilan aralashmasi qo'shiladi.

Uglevodorodlar orasida oktan soni 100 ga teng bo'lgani faqat 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) emas, balki 2,2,3-trimetilbutan (triptan) hamdir. Shu sababli, triptandan ham texnikada keng ko'lamda foydalanilmoqda.

Texnikada *setan soni* degan tushuncha ham qo'llaniladi. Bu son dizel yonilg'ilarining sifatini belgilash uchun kiritilgan bo'lib, oktan sonini ko'rsatuvchi yonilg'ilarning butunlay aksariyatidir, chunki dizel yonilg'ilari havo bilan aralashganda yaxshi yonadi. Shu sababli dizel yonilg'ilari uchun etalon sifatida normal setan ($C_{16}H_{34}$) qabul qilingan. Dizel yonilg'ilari alangasi setan va metilnaftalin aralashmasining alangasi bilan taqqoslanadi va setan soni orqali ifodalanadi. Setan oddiy sharoitda qattiq modda bo'lib, $+18,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ da suyuqlanadi, $286,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi, qaynash haroratidagi solishtirma zichligi 0,7734.

3.3—§. Neftni qayta ishlashdan olinadigan mahsulotlardan xalq xo'jaligida foydalanish

Hozirgi vaqtda organik sintezning etilen, propilen, butilen, atsetilen, divinil, izopren, benzol va uning gomologlari, naftalin va boshqa bir qancha muhim mahsulotlarini ishlab chiqarish neft kimyosi xomashyosiga asoslangan. Ular esa o'z navbatida plastmassalar, tolalar, kauchuklar. Yuqori vositalari, bo'yoqlar va boshqa yuzlab ishlab chiqarish uchun xomashyo hisoblanadi.

Neftning alkanli komponentlari mikrobiologik sintez uchun (oqsil-vitaminli konsentratlar ishlab chiqarishda) dastlabki xomashyo hisoblanadi. Kelgusida neftning ahamiyati neft kimyosi xomashyosi sifatida yanada ortib boradi. Neftni kompleks qayta ishlash, neft kimyosi sanoatining o'ziga xos xarakterli xususiyatidir. Neft yoqilg'ilari foydalanish uslubiga qarab qozon va motor yoqilg'isiga bo'linadi. Motor yoqilg'isi ichki yonar dvigatellarining tipiga qarab: karbyurator (benzin, kerosin), dizel va reaktiv yoqilg'ilarga bo'linadi.

Benzin, yoqilg'i havo aralashmasini elektr uchquni bilan alanga oldiradigan porshin karbyuratorli dvigatellar uchun yoqilg'i sifatida ishlatiladi (porshenli, avtomobillar, mototsikllar va boshqa mexanizmlar).

Benzin ma'lum fraksion tarkibga, dvigatelda to'liq bug'lanish, tez alangalanish xossasiga ega bo'lgan to'yingan bug' bosimiga, detanatsiya va kimyoviy chidamlilikka ega bo'lishi qurilmalarni korroziyaga uchratmasligi lozim. Masalan, B-100 markali aviatsiya benzini 40–180 °C da 97,5 % haydaladi. 10 % 75 °C da qaynaydi. –60 °C da muzlaydi, 46200 kJ/kg issiqlik beradi.

Benzinning detonatsiyaga chidamligi, bu uning muhim xarakteristikasidir. U yoqilg'ini tashkil etgan komponentlarning termik barqarorligiga bog'liq bo'ladi. Karbyuratorli dvigatelning issiq silindriga benzin bug'i bilan havo aralashmasi keladi, porshen ularni siqadi, maksimum siqilgach svecha uchquni bilan alangalanib yonadi. Hosil bo'lgan gazlar porshenni harakatga keltiradi. Dvigatel ishining maqsuldorligi silindrda gazlar aralashmasining siqilish darajasiga bog'liq bo'lib, yoqilg'i bir xil yonganda va alanganing tarqalish tezligi 10–20 m/s bo'lganda eng yuqori bo'ladi. Ammo ba'zan yoqilg'i havo aralashmasi ma'lum darajagacha siqilgach yonish tezligi 2000 m/s gacha keskin oshadi, portlash (detonatsiyalanish) tezligi yaqinlashadi. Natijada silindrda qattiq urulish bo'lib, uni qizib ketishiga, tez ishdan chiqishiga, dvigatel kuchining pasayib ketishiga, yoqilg'ining ortiqcha sarflanishiga olib keladi.

Detonatsiyaning sababi uglevodorodlarning termik parchalanib o'ta beqaror peroksidlar hosil qilishidir. Qaysikim ular siqilishga chidamsiz bo'lib zanjirli reaksiyani kuchaytirib yuboradi. Yuqori molekulyar massaga va normal tuzilishga ega bo'lgan tuyingan uglevodorodlar detonatsiyaga moyil bo'ladi, aksincha izotuzilishga (tarmoqlangan) ega bo'lgan uglevodorodlar detonatsiyaga chidamli bo'ladilar. Shuning uchun ham benzinlarning antidetanatsion xossasiga baho berish uchun oktan soni (shkalasi) qabul qilingan. n – geptanning detonatsiyaga chidamliligi shartli ravishda «0» deb, izooktanniki (2,2,4–trimetilpentan) esa 100 deb qabul

qilingan. Oktan soni deb benzinning detonatsiyaga chidamligining o'lchov birligiga aytiladi. U son jihatdan izoaktanning n -geptan bilan aralashmasidagi foiz miqdoriga tengdir. U standart bir silindrli dvigatellarda yoki o'sha yoqilg'iga mo'ljallangan eksperimental dvigatellarda sinash yo'li bilan aniqlanadi.

Uglevodorodlarning oktan soni ularning molekulyar massasi va tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Normal tuzilishga ega bo'lgan alkanlarda molekulyar massasining ortib borishi bilan oktan soni ham o'zgarib boradi: etan-125, propan-120, butan-93, pentan-64,geksan-26, geptan-0, oktan-(-20) oktan sonining molekulyar massaga bog'liq bo'lishi to'yinmagan, siklik va aromatik uglevodorodlarga ham xarakterlidir. Uglevodorod zanjirining tarmoqlanish darajasining ortishi bilan oktan soni ham ortadi: geptan-0,2,2-dimetil pentan-89; 2,2,3-trimetilbutan-104; oktan soni to'yingan uglevodorodlardan to'yinmaganga o'tganda ham ortadi. Masalan, uglerod soni bir xil bo'lib, to'yingandan to'yinmaganga va undan ham halqaligiga, halqalidan aromatikka o'tgan sayin ortib boradi: geksan-26, geksen-1-63, siklogeksan-77, benzol-106.

Benzinning detonatsiyaga chidamligi unga **antidetonator** deb ataluvchi ba'zi bir moddalarni qo'shish bilan oshirish mumkin. Masalan, tetroetil qo'rg'oshini $Pb(C_2H_5)_4$ brometan va xlornaftalin bilan aralashmasida etil suyuqligi) 11. benzinga 3 ml. qo'yilsa uning oktan soni 70 dan 90 gacha ortadi, ammo etil suyuqligi juda zaharli bo'lganligi hamda u qo'shilgan benzin yonganida qo'rg'oshinning zaharli birikmalari hosil bo'lib, atrof muhitni, atmosferani zaharlashi sababli undan foydalanish keyingi yillarda qisqarib bormoqda. Antidetanator sifatida marganes metilsiklopentadienil karbonil ($CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$) ham ishlatiladi. Motor yoqilg'isini oktan sonini oshirishining nisbatan samarali usuli, bu yoqilg'ini qayta ishlash paytida uni uglevodorodlar tarkibini o'zgartirishdan (turli

xildagi katalitik krekinglarni qo'llash orqali) yoki benzina oktan soni yuqori bo'lgan komponentlar (izooktan, triptan, kumol va boshqa aromatik uglevodorodlar) qo'shilishdan iboratdir. Dizel yoqilg'isi kerosin, gazoyl, solyar moylari bo'lib, ichki yonar dvigatellarida qo'llaniladi. Ular yonish kamerasiga bevosita purkaladi. Katta bosim, yuqori harorat va siqilgan havo ta'sirida purkalgan yoqilg'i o'z-o'zidan yonib ketadi. Yonishdan hosil bo'lgan gazlar ish bajaradi. Bunday dvigatellarning foydali ish koeffitsienti (FIK) juda yuqori bo'ladi, (yuk avtomobillari, teplovozlar, teploxodlar, kichik elektrostansiyalar va boshqalar). Bunday yoqilg'ilarning: o'z o'zidan alangalanib yonib ketishi, qovushqoqligi, fraksion tarkibi, qotish harorati, kokslanishi va boshqa xarakteristikalar, muhim ko'ratkichlari hisoblanadi.

O'z-o'zidan alangalanib ketishi setan soni bilan baholanadi. Setan soni qanchalik yuqori bo'lsa yoqilg'i shunchalik sifatli hisoblanadi. Setan dizel yoqilg'isini etalon aralashma bilan taqqoslab ko'rish orqali aniqlanadi. Etalon aralashma bu setan (geksadekan $C_{16}H_{34}$ uning setan soni «100» deb qabul qilingan) va –metil naftalin – $C_{10}H_7CH_3$ (setan soni «0» deb qabul qilingan) aralashmasidan iborat bo'lib, dizel yoqilg'ilarida setan soni 40 dan 50 gacha bo'ladi. Dizel yoqilg'isining setan soni, yoqilg'iga yuqori molekulyar prafin uglevodorodlari, yoki perekis moddalar qo'shish bilan oshiriladi.

Reaktiv yoqilg'ilar. Hozirgi zamon aviatsiyasida havo turboreaktiv dvigatellar qo'llaniladi. Bunday dvigatellarda yoqilg'i sifatida qaynash harorati 150–280 °C bo'lgan kerosin fraksiyasi ishlatiladi. Tovushdan tez uchar somolyotlar esa (ular juda balandda uchadi) qaynash harorati 195–315 °C bo'lgan kerosin fraksiyalari ishlatiladi. Reaktiv yoqilg'ilar smola hosil qilish xossasiga ega bo'lgan to'yinmagan uglevodorodlar yoqilg'i sistemasini ifloslovchi (tiqilib) qolishiga sababchi bo'ladigan) kristallanuvchi alkanlar saqlamasligi kerak. Aromatik uglevodorodlar

qosmoq hosil qilishga moyil bo'lganligi hamda gigroskopikligi uchun kamroq bo'lishi kerak. Muzlash harorati esa -60°C dan kam bo'lmasligi lozim.

Qozon yoqilg'isi sifatida neftni qayta ishlash mahsulotlari gaz, neft, mazut va boshqalar ishlatiladi. Ular teplovozlarning, paraxodlarning issiqlik elektr stansiyalarining, sanoat pechlarining o'txonasida yoqiladi. Surkov moylari harakatdagi qismlarni bir-birisiga tegib joylarini ishqalanishini kamaytirish maqsadida qo'llaniladi. Bunda ishqalanishga kam energiya sarflanadi, mexanizmlarning mustahkamligi ta'minlanadi, ularning yedirilishini oldi olinadi. Surkov moylari qo'llanish sohasiga qarab: industrial (vereten, mashina moylariga) ichki yonar dvigatellari moylari (avtollar va aviatsiya moylari), transmission (dvigatelning harakatini yoki aylanishini g'ildirak va tasmalar orqali boshqa mexanizmlarga uzatuvchi qurilmalar uchun), turbina, kompressor va maxsus maqsadlar uchun qo'llaniladigan moylarga bo'linadi. Surkov moylarining sifati ularning surkash qobiliyati, qovushqoqligi, qotish va yonish harorati barqarorligi, zichligi kabilar bilan belgilanadi.

3.4—§. Neft va neft mahsulotlarini qayta ishlashning kimyoviy usullari

Sanoatda neft juda katta ahamiyatga ega, chunki undan xalq xo'jaligi ehtiyojlarini qondiruvchi turli xil mahsulotlar olinadi. Masalan, neft raketalar uchun, dizel hamda ichki yonuv dvigatellari uchun yonilg'i olishda eng boy manba hisoblanadi. Neftdan faqatgina mashinalar uchungina emas, balki uy-ro'zgorda, korxonalarda ham yoqish uchun ishlatiladigan mahsulotlar (tabiiy gaz, qoramoy—«mazut») chiqadi.

Surkov moylari, alkan moyi, ya'ni vazelin va boshqalar ham neft mahsulotidir.

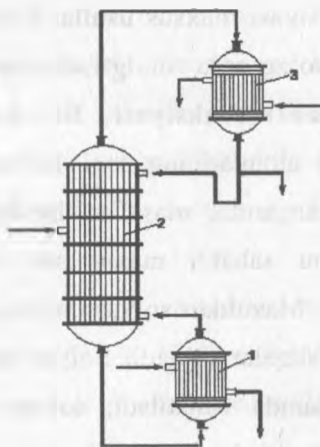
–150 °C gacha – gazolin ya'ni benzinlar.

–150 °C dan 300° gacha – kerosin.

–300 °C dan yuqori – neft qoldig'i, ya'ni qoramoy (mazut).

Ajratib olingan uchala fraksiyaning har biri qaytadan haydaladi va turli xil mahsulotlar olinadi. Neft rektifikatlash qurilmasida haydaladi.

Rektifikatlash qurilmasi, asosan, uch xil qurilmadan tashkil topgan bo'lib, birinchi qurilma kub (1) deyiladi. Haydalayotgan modda aralashmasi kubda buklanib ikkinchi qurilmaga, ya'ni rektifikatsion kolonnaga (2) o'tadi. Aralshma rektifikatsion kolonnada fraksiyalarga ajraladi va alohida fraksiyalar sovitish qurilmasida (3) kondensatlanadi (suyuqlikka aylanadi).



3.1–rasm– Rektifikatsiya qurilmasi umumiy ko'rinishi

Benzinlar fraksiyasi. Bu fraksiya molekulasida uglerod atomlarning soni 5 dan 9 gacha bo'ladigan yengil uglevodorodlardan iborat bo'lib, ulardan quyidagi mahsulotlar olinadi.

Yengil benzin gazolin yoki petroleý efiri. Qaynash harorati 40–70 °S, solishtirma og‘irligi 0,64–0,66 g/sm³. Petroleý efiri asosan, erituvchi sifatida ishlatiladi.

O‘rtacha benzin (haqiqiy benzin). Qaynash harorati 70–120 °S; zichligi 0,70 g/sm³. Benzin fraksiyasi texnikaning qaysi sohasida ishlatilishiga ko‘ra aviatsion, avtomobil benzini va hokazolarga bo‘linadi. Texnikada o‘rta benzin fraksiyasi, asosan, ichki yonuvchi dvigatellarida yonilg‘i sifatida ishlatiladi.

Og‘ir benzin yoqi boshqacha aytganda ligroin. Qaynash harorati 120–140 °C; solishtirma og‘irligi 0,73–0,77 g/sm³. Bu fraksiya dizel dvigatellari uchun yonilg‘i sifatida ishlatiladi.

Kerosin fraksiyasi. Bu fraksiyani tashkil qilgan uglevodorodlar molekulasida uglerod atomlarining soni 9 dan 16 gacha bo‘ladi. Kerosin fraksiyasi maxsus usullar bilan tozalangach, traktor dvigatellarida va uy-ro‘zg‘orda yonilg‘i sifatida ishlatiladi.

Qoramoy (mazut) fraksiyasi. Bu fraksiyadagi uglevodlar molekulasida uglerod atomlarining soni 16 va undan ortiq, bo‘ladi. Qoramoy qayta ishlanganda, masalan, haydalganda u parchalanib ketishi mumkin. Shu sababli mazut suv bug‘i vositasida yoki vakuumda haydaladi. Mazutdan solyar moylar, turli surkov moylari, vazelin, alkan va boshqalar olinadi. Solyar moy va surkov moylari texnikada keng ko‘lamda ishlatiladi; solyar moylardan dvigatellar uchun yonilg‘i sifatida, surkov moylari esa mashina mexanizmlarini moylash uchun foydalaniladi. Vazelin meditsinada, alkan esa kimyo sanoatida keng qo‘llaniladi.

Qoramoyning turli fraksiyalari haydalib bo‘lgach, qolgan qoldiq, *gudron* deb ataladi. Gudrondan sun‘iy asfalt tayyorlanadi. Sanoatimizning tobora o‘sib borayotgan talabini neftdan to‘g‘ridan-to‘g‘ri haydash usuli

bilan ajratib olinadigan benzin miqdori qondira olmay qoldi. Chunki neft haydalganda undan 5–20 % miqdoridagina benzin olinadi xolos. Shu sababli neft texnologiyasini o'zgartirishga, ya'ni benzin fraksiyasini boshqa fraksiyalar hisobiga, asosan, yuqori haroratdagi fraksiya hisobiga oshirishga to'g'ri keldi.

Neftdan olinaligan benzining miqdori kreking jarayoni yordamida amalga oshiriladi. (kreking so'zi inglizcha so'z bo'lib – parchalanish demakdir). Bu jarayon natijasida neft tarkibiga kiruvchi yuqori molekulyar uglevodorodlar parchalanib, quyi molekulyar uglevodorodlar hosil bo'ladi. Kreking jarayonida neftdagi uglevodorodlar parchalanishi bilan bir qatorda degidrogenlash, sikllanish, izomerlanish. polimerlanish kabi jarayonlar ham ro'y beradi.

Neft, asosan ikki xil usul, ya'ni termik va katalitik usulda krekinglanadi.

Neft mahsulotlarini yuqori harorat va bosim ostida chuqur destruksiya – krekingga olib keluvchi jarayonlar bilan bog'liq. Bunda uglevodorod molekulalarining parchalanishi bilan bir qatorda barqaror moddalar sintezlanishi bilan bog'liq bo'lgan ikkilamchi jarayonlar ham ketadi.

Kreking dastlabki xomashyoga va uglevodorodlar parchalanishining chuqur va sayozligiga qarab 450–720 °C da va 7 MPa gacha bosimda turli: termik kreking, riforming, piroliz va kokslash usullarida amalga oshiriladi. Bu usullarning hammasi ham qo'shimcha ravishda motor yoqilg'isi hamda neftikimy sanoati uchun gazsimon mahsulotlar olish imkonini beradi.

Turli sinf uglevodorodlarining termik parchalanish jarayonlarining murakkabligiga qaramay ba'zi bir umumiy qonuniyatlarni ko'rish mumkin. Krekingning barcha turlari vodorod atomlari taqsimlanishi bilan xarakterlanadi yani yengil komponentlarning vodorodga boyishi og'ir

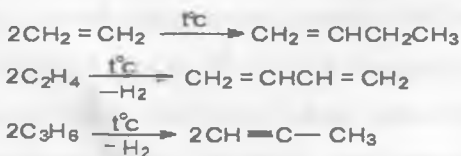
komponentlarning esa dastlabki xomashyo nisbatan vodorodlar miqdorining kamayishi jarayoni kuzatiladi.

Termik kreking jarayonlarining ko'pchiligi zanjirli radikal mexanizm asosida boradi uning boshlang'ich harorati va tezligi uglevodorodlarning termodinamik barqarorligi bilan bog'liq bo'ladi.

Neft xomashyosining tarkibida tuzilishi juda xilma xil bo'lgan turli xildagi uglevodorodlar bo'ladi tabiiyki ularning termik barqarorligi ham turlicha bo'ladi. Yuqori haroratda uglevodorodlar ayniqsa alkanlar uchun degidrogenlanishdan ko'ra uglerod bog'ining uzilishi bilan borodigan jarayonlarning termodinamik jihatdan ehtimoli katta. Alkan uglevodorodlarning molekulyar massasi qanchalik katta bo'lsa molekulaning (zanjirning) o'rtasidan uglerod bog'ining uzilish ehtimoli ham shunchalik yuqori bo'ladi.

To'yingan va to'yinmagan uglevodorodlarning miqdoriy nisbati teng bo'lganda, reaksiyon aralashmada mahsulotlarning miqdoriy nisbati chapdan o'ng tomonga keskin oshadi.

Naften uglevodorodlarning termik barqarorligi alkanlarga nisbatan ancha yuqori bo'ladi. Yuqori haroratda naftenlar uchun degidrogenlanish va zanjirning uzilishi bilan boradigan reaksiyalar xarakterlidir.



Siklogeksan siklogeksen siklogeksadien benzol alkilalmashgan naftenlar krekingi yon zanjirning uzilishi bilan boshlanadi. Aromatik uglevodorodlar nisbatan termik barqaror xisoblanadi. Ular orasida eng birinchi alkilalmashilgan hosilalari benzol va alken hosil qilib parchalanadi.



Yuqori haroratda aromatik uglevodrodlar kondensatlanishi ham mumkin, bu holat koks hosil bo'lishiga olib keladi. Turli sinf uglevodrodlarning oddiy moddalardan hosil bo'lish energiyasini haroratga bog'liqlikdan kelib chiqqan holda kreking mahsulotlarining yuqori haroratda termodinamik barqarorligi quyidagi tartibda kamayadi. Aromatik uglevodorodlar – alkenlar–naftenlar–alkanlar.

Tegishli ketma-ketlikda parchalanish tezligi ham ortadi. Demak yuqori birinchi navbatda alkan uglevodorodlar va naftenlar parchalanadi va aromatik uglevodorodlarning to'planishi kuzatiladi. Kreking mahsulotlarida aromatik uglevodorodlari ulushining ortishi ikkilamchi jarayonlar hisobiga ham (masalan, dienli sintez) bo'ladi.

Neftni termik qayta ishlashdan asosiy maqsad benzin ishlab chiqarishdir. Termodinamika qonunlariga muvofik bosim parchalanish tezligiga ta'sir etmaydi ammo, muvozanatni hajmining kamayishi tomonga siljitadi. Ya'ni gazlar hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarni sekinlashtiradi va kichik molekulyar massaga ega bo'lgan olefinlarni ikkilamchi reaksiyalarga kirishishi hamda alkanlarning alkilaniş reaksiyalariga qulay sharoit yaratadi. Shuning uchun ham benzinning yuqori unum bilan chiqishini ta'minlash uchun jarayonni yuqori bosimda olib borish aksincha krekingning yengil fraksiyalarini unumini oshirish uchun esa past bosimda, yuqori haroratda olib borish maqsadga muvofiqdir.

Uglevodorodlarning yuqori harorat sharoitida bo'lish vaqti ham kreking jarayonining borishiga ta'sir etadi. Jarayon davomiyligining ortishi (vaqtning uzayishi) bilan benzinning unumi yengil uglevodorodlarning gaz hosil qilish bilan parchalanishi xisobiga kamaya boshlaydi. Benzinning unumini maksimumga yetkazish uchun kreking jarayonini shunday olib

borish kerakki, xomashyo reaktordan bir marta o'tganda uning 50–70 % o'zgarishga uchrasin. So'ngra benzin va kreking qoldig'ini ajratib olingach oraliq fraksiyalar yana krekingga uchratiladi. Bunga xomashyoning bir qismini retsirkulyasiya prinsipidan foydalanish tufayli erishiladi. Termik kreking qilish tufayli, benzin, turli gazlar va kreking qoldig'i olinadi. Sanoatda xomashyoga bog'liq holda hamda maqsadga qarab 3 xil kreking qo'llaniladi.

Suyuq fazali kreking 470–540 °C haroratda va 70 MPa bosimda 2 fazali suyuq–bug' sistemada boradi. Odatda bu usul bilan og'ir xomashyolar (masalan, mazut) retsirkulyasiyani qo'llagan holda qayta ishlanadi. Olingan mahsulotlarning unumi kreking benzin 30–35 %, kreking gaz 10–15 %, kreking–qoldiq 50–55 % ga teng bo'ladi. Kreking–benzinning tarkibida aromatik uglevodorodlar ko'p bo'lganligi uchun, uning oktan soni (70) oddiy haydash orqali olingan benzindan ancha yuqori bo'ladi.

Kreking gazlar tarkibida etilen, etan, propilen, butilen va butan bo'ladi. Ular gazlarni ajratuvchi qurilmalarda (GAK) fraksiyalarga ajratiladi va organik sintezning qimmatbaxo xomashyosi sifatida ishlatiladi. Kreking qoldiq bug' qozonlarning yoqilg'isi xisoblanadi, yoki gudron, asfalt, neft koksi kabilarni olish uchun xomashyo sifatida qo'llaniladi.

Bug' fazali kreking kichikroq bosim va 600–630°C da haroratda yuqori oq rangli benzin olish maqsadida olib boriladi. Bunda ligroinli fraksiya ishlatiladi. Bug' fazali krekingda benzin bilan bir qatorda ko'p miqdorda qimmatli neft kimyo xomashyosi xisoblangan, tarkibida to'yinmagan uglevodorodlari ko'p bo'lgan gazlar ham olinadi.

Piroliz bu yuqori haroratli kreking bo'lib, asosan etilen va boshqa to'yinmagan uglevodorodlarni olish uchun ishlatiladigan xomashyoning turiga qarab (tabiiy gaz, gaz kondensati, kerosin, gazoyil, ligroin) keng oraliqdagi haroratda (600–1200 °C) amalda 670–720 °C larda va atmosfera

bosimida ligroinli yoki kerosinli fraksiyalarning chuqur parchalanishi hamda ikkilamchi jarayonlar natijasida xomashyoning xossasiga nisbatan 50 % gacha unum bilan gaz (tarkibida 30 % alkanlar saqlaydi) va 45–47 % moy olinadi. Moyni rektifikatsiyalab 20 % benzol, 16 % toluol va 2 % kselol olinadi va ular qayta tozalangach individual modda sifatida foydalanaladi.

Kokslash – neft qoldiqlari mazut, kreking–qoldiq gudronlarni 450–500 °C da xavosiz joyda termik parchalash jarayoni bo‘lib uning natijasida qo‘shimcha yoqilg‘i foydaniladigan kulsiz (yonganda kul hosil qilmaydigan) koks olinadi.

Katalitik jarayonlar bugungi kunda neft mahsulotlarini krekinglab oktan soni yuqori bo‘lgan va turli organik sintezlarda keng foydalanilayotgan gazlarning olish usullarining orasida asosiy o‘rinni egallaydi. Katalitik jarayonlar termik jarayonlarda katta tezlikda nisbatan pastroq haroratda va pastroq bosimda boradi hamda u oltingugurtli neftlarni ham qayta ishlashga imkon beradi.

Katalizator sifatida g‘ovak tashuvchilarga (moddalarga) shimdirilgan holda sintetik alyumosilikatlar, platina, molibdenoksidlari va xrom ishlatiladi. Katalitik kreking bu tipik geterogen kataliz bo‘lib, dastlabki moddalarning gaz fazadan katalizator sirtiga xemosorbetsiyalanishi, kimyoviy reaksiya, kreking mahsulotlarining katalizator sirtidan disorbsiyalanishi va ularning gaz fazaga diffuziyalanishi kabi ketma–ketlik tartibda boradi. Shuning uchun ham foydalaniladigan katalizatorlarning sirti katta bo‘lishi ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$), yaxshi regeneratsiyalanish xossasiga ega bo‘lishi, oltingugurt birikmalariga chidamli bo‘lmog‘i hamda mexanik mustahkam bo‘lishi lozim. Katalizator sirtida boruvchi kimyoviy jarayonlar ion xarakteriga ega. Bir vaqtning o‘zida katalizatoridan tashqarida harorat ta‘sirida zanjirli radikalli jarayonlar ham boradi, ammo sust ketadi.

Katalitik kreking sharoitiga eng chidamli bo'lgan birikmalar normal tuzilishli alkanlar va almashmagan aromatik uglevodorodlardir. Olefinlar, naftenlar va uzun zanjirli yon o'rinbosarlari bo'lgan aromatik uglevodorodlar chidamsiz bo'lib, ular birinchi bo'lib krekingga uchraydilar. Uzun yon zanjirli aromatik uglevodorodlar oddiy aromatik birikmalar va olefinlarga parchalanadilar. Kondensirlangan aromatik birikmalar o'rinbosarlarini yo'qotadi va yanada zichlashib koks hosil qiladi. Naftenlik uglevodorodlar katalizator sirtida degidrogenlanadi va yon zanjirning uzilishi hamda halqaning ochilishi bilan C-C bog' uzilib parchalanadi. Politsiklik naftenlar yon o'rinbosarlar uzilgandan so'ng oddiy aromatik uglevodorodlar hosil qiladi-yu, ammo qisman zichlashish, mahsuloti sifatida katalizator sirtida qoladi.

Kreking natijasida hosil bo'lgan olefinlar C-C bog'dan uzilib parchalanadilar, izomerlanadilar, polimerlanadilar, gidrogenlanadilar, halqali uglevodorodlarga aylanib, degidrogenlanadilarda va aromatik birikmalar hosil qiladilar. Kataliz sharoitida, olefinlarning gidrogenlanish jarayoni katta ahamiyatga ega, chunki bunda darhol tarkibida kam olefin saqlovchi turg'un benzin hosil bo'ladi. Alkan uglevodorodlari katalizator sirtida parchalanadi va izomerlanadilar. Demak, katalizatorida krekinglashning muhim o'ziga xos tomoni shundaki, bunda tarkibida oktan sonini 98 gacha yetkazuvchi tarmoqlangan zanjirli to'yingan uglevodorodlar hamda aromatik uglevodorodlar saqlovchi yengil motor yoqilg'isi benzin olinadi.

Kreking jarayonida alyumosilikatli katalizatorning sirtida qattiq koks o'tirib qolish sababli uning faolligi tezda pasayadi. Katalizator faolligini qayta tiklash uchun unga 550–600 °C da havo purkash orqali regeneratsiyalaydilar. Katalizator sirtini qoplab olgan koksning yonishi natijasida bir tomondan katalizator qayta faol holga o'tsa

(regeneratsiyalansa) ikkinchi tomondan u qiziydi va regeneratordan reaktorga issiqlik olib o'tish vazifasini ham bajaradi.

Sanoatda katalitik kreking katalizator qavatining holati bilan farq qiluvchi uch tipdagi qurilmalarda amalga oshiriladi: zarrachalari muallax osilib turuvchi katalizator qavati yoki qaynovchi qavatli va kukunsimon katalizatorning muallax zarrachalari oqimi tipida ishlashi bilan ular bir-biridan farq qiladi. Katalitik kreking 0,05–0,1 MPa bosimda 450–500 °C da bug' fazada alyumosilikatli katalizator ishtirokida amalga oshiriladi. Katalitik kreking natijasida oktan soni 76–82 bo'lgan 70 % unum bilan benzin, 12–15 % bir atomdan to'rt atomgacha uglerod saqlovchi gazlar va 6 % gacha koks olinadi. Sanoatda qaynovchi qavatli katalizatori bo'lgan katalitik tipidagi qurilma keng tarqalgan. Katalizator sifatida siyrak yer elementlari bilan faollantirilgan alyumosilikatlardan (seolitlar) foydalaniladi.

Katalizatorni qo'llash energetik xarajatlarni kamaytirishga qurilmalarning mahsuldorligini oshirishga benzinning sifatini va miqdorini oshirishga imkon beradi. Keyingi yillarda gidrokreking keng qo'llanilmoqda. Bu 6 MPa bosimda 360–450°C da alyumosilikatlarga qo'yilgan metall (Ni, W, Co, Mo) katalizatorlarda amalga oshiriladi.

Katalitik reforming – oktan soni yuqori bo'lgan benzin yoki individual aromatik birikmalar olish maqsadida oktan soni kichik bo'lgan benzin va ligroinni vodorodli muhitida qayta ishlash jarayonidir. Reformingda katalizator tasirida bir vaqtning o'zida quydagi olti a'zoli naftenlarning degidrogenlanishi, alkanlarning digidrogenlanib halqali birikmalarga aylanishi, besh a'zoli naftenlarning olti a'zoli birikmalarga degidrogenlanib izomerlanishi, alkan uglevorodlarning gidrokrekingi va izomerlanishi reaksiyalari boradi. So li va Mo li katalizatorlar neft mahsulotlarining S li birikmalarini gidrogenlab H₂S hosil qilinishiga olib

keladi. Bu hol C li (C li birikmalari ko'p bo'lgan) neftlarni qayta ishlash imkoniyatini beradi.

Riforming ikkiga bo'linadi: platforming va gidroformingga bo'linadi. Platforming ftorlangan alyuminiy oksidiga joylashtirilgan platina katalizatorida 480–510⁰C harorat va 2–4 MPa vodorod bosimida olib boriladi. Gidroforming alyumolibdenli katalizator qavatda 1,7–1,9 MPa gaz bosimida amalga oshiriladi.

Tayanch so'z va iboralar

Neft, zichlik, fraksiya, benzin, kerosin, sintez, detonatsiya, oktan, reforming, kreking, dizel yoqilg'isi, haydash, izomer,alkanlar, parchalash, formaldegid, sintez–gaz, etan, oktan soni, porshen, butan, antidetanator.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar:

1. Neftning kimyoviy tarkibi va u haqida qisqacha ma'lumot bering?
2. Gazning kimyoviy tarkibi va undan olinadigan moddalar haqida tushuncha bering?
3. Gazdan polimer moddalarni olinish reaksiyaini yozing?
4. Kimyoviy tolalar va ularni olinish usullari to'g'risida ma'lumot bering?
5. Sintez–gaz nima va u nima uchun ishlatiladi?
6. Neftni qayta ishlashdan olinadigan mahsulotlardan xalq xo'jaligida foydalanishi haqida ma'lumot bering?
7. Reaktiv yoqilg'ilar haqida ma'lumot bering?
8. Neft va neft mahsulotlarini qayta ishlashning kimyoviy usullarini izohlang?

IV – bob. NEFT VA NEFT MAHSULOTLARINING XOSSALARI

4.1–§. Suyuqliklarning zichligi va ular to‘g‘risida tushuncha

Ko‘pincha suyuq moddalarni xarakterlashda zichlik o‘rniga fizikaviy konstantalardan biri bo‘lgan solishtirma og‘irlikdan foydalanadi. Zichlik jism og‘irligining hajmga nisbatidir:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

bunda m – og‘irlik gramm hisobida, V – hajm sm^3 hisobida.

Solishtirma og‘irlik esa jism og‘irligining hajmga nisbatidir:

$$\gamma = \frac{a}{V}$$

bunda a – jism og‘irligi gramm hisobida, V – hajm sm^3 hisobida.

Jismning zichligi yer sharining qayerida aniqlanishiga bog‘liq bo‘lmay, solishtirma og‘irlikni o‘lchash esa yer sharining qayrida o‘lchanilishiga bog‘liqdir.

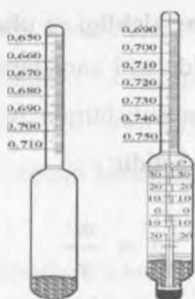
Zichlik bilan solishtirma og‘irlikning qiymati jismning erkin tushish tezligi $980,665 \text{ sm/sek}^2$ ga teng bo‘lgan joydagina bir biriga to‘g‘ri keladi. Rossiyada erkin tushish tezligining normal tushishdan farqi 0,2 % atrofida bo‘ladi. Shuning uchun zichlikdan foydalanish qulaydir.

Amalda moddalar ko‘pincha nisbiy zichligi bilan xarakterlanadi: ma‘lum hajmdagi jism og‘irlikning xuddi shunday hajmdagi 5°C li suv og‘irligiga nisbati nisbiy zichlik deb ataladi.

Suyuqliklarning nisbiy zichligini aniqlashda piknometr, mor tarozisi va turli areometrlardan foydalaniladi.

Suyuqliklarning biror haroratdagi, masalan 20°C dagi zichligini topish uchun piknometr avval suv bilan to‘ldirilib tortiladi; so‘ng tekshirilayotgan suyuqlik bilan to‘ldirilib tortiladi va bo‘sh piknometrniyaga og‘irligini

hisobga olib, ularning og'irliklari topiladi. Zichlikni aniqlashda piknometr o'rnatilgan termostat haroratining aniqligiga katta ahamiyat berish kerak.



4.1– rasm. Areometrlar: a– termometrsiz areometr; b– termometrli areometr.

Odatda, moddaning nisbiy zichligini 5°C dagi suvning og'irligiga nisbatan hisoblash qabul qilingan, u taxminan 1 g/sm^3 ga tengdir.

Suvning 20°C dagi zichligi $0,998230\text{ g/sm}^3$ ga teng bo'lgani uchun nisbiy zichlik quyidagi formula bilan topiladi:

$$d_4^{20} = \frac{m}{w} \cdot 0,998230$$

bunda t – piknometrdagi moddaning 20°C dagi og'irligi; w – xuddi shuncha hajm suvning ayni haroratdagi (20°C) og'irligi. Nisbiy zichlikni tez aniqlash maqsadida areometrlar ishlatiladi (5.1– rasm a, b). Areometrning pastki kengroq bo'lib, uning tagida pitra yoki maxsus og'irlik joylashtirilgan bo'ladi. Uning ingichkaroq yuqori qismi darajalangan shkaladan iborat. Suyuqlikning nisbiy zichligi qanchalik kam bo'lsa, areometr shunchalik chuqurga botadi. Shuning uchun areometr shkalasining yuqori qismi eng kam nisbiy zichlikni ko'rsatadi.

Ba'zi areometrlar termometrli bo'lib (5.1– rasm, b), u nisbiy zichlik aniqlanayotgan vaqtdagi haroratni ham ko'rsatib turadi.

Suyuqlik areometrning katta kichikligiga qarab, mos silindrga areometr tushirilganda toshib ketmaydigan qilib quyiladi va suyuqlik yuzasiga to'g'ri kelgan areometr shkalasining darajasiga qarab uning nisbiy zichligi aniqlanadi.

Shuningdek, suyuqlikka kerakli xarakteristikani beruvchi maxsus areometrlar ham bor. Masalan, spirtning % miqdorini ko'rsatuvchi spirtometr, sutdagi moy miqdorini ko'rsatuvchi laktometr va boshqalar.

Neft va neft mahsulotlari uchun ham zichlik muhim fizik kattalik bo'lib, modda og'irligini uni hajmiga nisbati bilan aniqlanadi. Xalqaro birliklar tizimi (SI) da zichlikni birligi sifatida (kg/m^3) nisbati qabul qilingan. Zichlik neft va neft mahsulotlarining tarkibiga bog'liq bo'lib, ularning tuzilishiga qarab neftning ko'pgina xossalari aniqlashga imkon beradi. Neftning zichligi 0,82 dan 0,90 gacha bo'ladi.

Zichlikni bilgan holda neftning molekulyar og'irligi va issiqlik sig'imini aniqlash mumkin. Amaliyotda ko'proq nisbiy zichlik qo'llaniladi. Suyuq neft mahsulotlari nisbiy zichligi – bu o'lchamsiz kattalik bo'lib, ma'lum haroratlarda uning haqiqiy zichligini distillangan suv zichligiga nisbati bilan ifodalaniadi. Shuning uchun nisbiy zichlik ρ_{n1}^t simvoli bilan belgilanadi. Bunda t_1 – suvni temepaturasi. $^{\circ}C$ (K), t_2 – neft mahsuloti harorati, $^{\circ}C$ (K), MDH davlatlarida quyidagi harorat standarti qabul qilingan: suv uchun $5^{\circ}C$, neft mahsuloti uchun $20^{\circ}C$, (ρ_4^{20}). Ma'lumki, harorat oshishi bilan zichlik kamayadi. Ko'pgina neft va neft mahsulotlari uchun bu chiziqli xarakterga ega ekanligi bog'liq bo'lib, D.I. Mendeleev formulasi bilan aniqlanadi.

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - a(t - 20).$$

bu erda

ρ_4^t – berilgan haroratdagi nisbiy zichligi;

$\rho_4^{20} - 20^\circ \text{C}$ dagi nisbiy zichlik;

α – nisbiy zichlikni bir gradusdagi o'rtacha harorati tuzatmasi.

Mendeleev formulasi neft tarkibida nisbatan ko'p bo'lmagan qattiq parafinlar va aromatik uglevodorodlar saqlagan neft mahsulotlari uchun nisbatan qisqa harorat intervali 0 dan 50°C gacha qabul qilingan.

4.2-§. Neft mahsulotlarining molekulyar massasini aniqlash

Moddaning molekulyar og'irligi shu modda molekulasini tarkibidagi barcha atomlar og'irligining yig'indisiga teng. Har bir toza modda o'zining ma'lum fizikaviy konstantalari bilan birga va ma'lum molekulyar og'irligi bilan xarakterlanadi.

Moddalarning molekulyar og'irligini aniqlash va elementar tahlil qilish ularning formulalarini aniqlashga imkon beradi. Bunda shuni ham esda tutish kerakki, organik birikmalarda bitta molekulyar formulaga hamma vaqt ham bir xil modda to'g'ri kelavermaydi va modda uchun topilgan umumiy molekulyar formula ko'pincha bir nechta moddaga to'g'ri keladi. Tekshirilayotgan har bir moddani xarakterlashda, uning molekulyar og'irligi tajriba yo'li bilan topiladi.

Moddani tekshirishda olingan miqdoriy (elementar) tahlil natijalari, ma'lum usullar (krioskopik, ebulioskopik yoki boshqa usullar) yordamida topilgan molekulyar og'irligi va shu modda uchun olingan fizikaviy konstantalardan foydalanib hamda uning kimyoviy xossalarini o'rganib turli birikmalarini olish va olingan natijalarga asoslanib uning struktura formulasini aniqlash mumkin.

Odatda, moddalarning molekulyar og'irligini aniqlashda turli usullardan foydalaniladi. Agar modda asos yoki kislota xossasiga ega bo'lsa moddaning molekulyar og'irligini kimyoviy usullardan foydalanib aniqlash mumkin.

Ko'pincha moddalarning molekulyar og'irligini aniqlashda ularning fizikaviy va kimyoviy xossalariidan foydalaniladi.

Neftning molekulyar og'irligi uning tarkibidagi uglevodorodlarga bog'liq bo'lib, u taxminan 250–300 atrofida bo'ladi. Neft tarkibidagi dastlabki suyuq uglevodorod bu pentan hisoblanib, uning molekulyar og'irligi 72 ga teng. Agar neft tarkibida yuqori molekulyar geteroatomlar va smola asfaltenlar mavjud bo'lsa, unda ularning molekulyar og'irligi 1300–2000 gacha bo'ladi. Si sistemasida o'lchamsiz kattalik. Qayd etilgan nisbiy molekulyar og'irlik va molyar og'irlik gramm/molda (kilogramm/kilomol) ifodalanishi bilan mos keladi. Amaliyotdagi hisoblashlarda odatda molyar og'irlikni o'lchashda kilogrammni kilomolga nisbati (kg/kmol) birligidan foydalaniladi.

Neft, neft fraksiyalari va neft mahsulotlari uchun «molyar og'irlik» ostidagi tushuchadan uning o'rtacha qiymati anglanib, u eksperimental yoki empirik hisoblashlarda bog'liq holda bo'ladi. Neft fraksiyasini qaynash temperaturasi oshishi bilan molyar og'irlikini M ni aniqlash uchun B.M. Voinova formulasi asosida yotadi.

Parafinli uglevodorodlar va qisqa benzin fraksiyalari uchun u quyidagi ko'rinishda yoziladi: $M = 60 + 0,3t_{pp.M} + 0,001t_{pp.M}^2$

$$\text{yoki } M = 52,63 - 0,246T_{pp.M} + 0,001T_{pp.M}^2$$

Bu formulaga tavsiflovchi (xarakter) omil K hisobga olinsa, yanada aniq natija beradi:

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t_{pp.M} + (0,003K - 0,00245)t_{pp.M}^2$$

$\ddot{e}ku$

$$M = (40,28K - 411,6) + (2,0977 - 0,2038K)T_{pp.M} + (0,0003K - 0,0245)T_{pp.M}^2$$

Keltirilgan formula orqali qaynash temperaturasi 350°C gacha o'rtacha nisbiy xatosi 5 % gacha bo'lgan fraksiyani molyar og'irligini aniqlash mumkin.

Neft va neft mahsulotlarini molekulyar og'irligini tajribada aniqlashda quyidagi usullardan: *krioskopik, ebulioskopik, rasta, izotermik distillash, gazometrik* va keyingi yillarda keng qo'llanilayotgan mass spektroskopiya hamda boshqalardan foydalaniladi. Biz bu yerda eng ko'p qo'llaniladigan ebulioskopik va krioskopik usullar haqida ma'lumot berib o'tamiz.

Agar erituvchida biror modda erigan bo'lsa, erituvchining bug' bosimi pasayadi. Bug'langan molekulalarning suyuqlik sathiga ko'rsatgan bosimi *bug' bosimi* deyiladi. Erituvchining bug' bosimi R^0 va $\Delta R = R^0 - R_1$ a ayirma eritma bug' bosimining pasayishi bo'lsa, eritma bug' bosimining

nisbiy pasayishi $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ bo'ladi. Raul qonunidan ma'lumki, elektrolit bo'lmagan modda R^0 larning suyultirilgan eritmalarida erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2$$

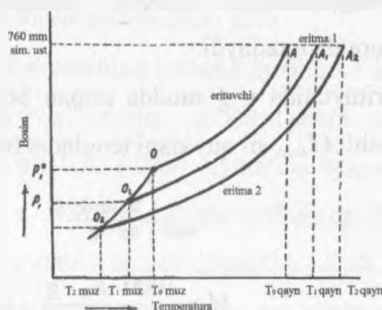
bunda p_1 – erituvchining gramm molekulalari soni; p_2 – erigan moddaning gramm – molekulalari soni; $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$ – erigan moddani molyar qismi bo'lib, u N_2 bilan belgilangan.

Eritmalarda bug' bosimining pasayishi natijasida erituvchining muzlash harorati pasayadi, qaynash harorati esa ko'tariladi.

Bunda eritmalarining muzlash harorati pasayishini va qaynash harorati ko'tarilishini o'lchab biror erituvchida erigan moddaning molekulyar og'irligini topish mumkin. Toza erituvchi va eritmada bug' bosimining

haroratga qarab o'zgarishini 5.2-rasmda ko'rsatilgan diagrammadan ko'rishimiz mumkin. Bu diagrammalardan ko'rinib turibdiki, ma'lum bir haroratda eritmaning bug' bosimi erituvchining bug' bosimidan doimo past bo'ladi. Eritma bug' bosimining erituvchi bug' bosimi bilan tenglashishi uchun eritma ma'lum haroratgacha qizdirilishi kerak.

Har qanday suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda suyuqlik qaynaydi. Erituvchining bug' bosimi 760 mm (sim. ust) ga etganda $T_{0 \text{ qayn}}$ da, eritma 1 $T_{1 \text{ qayn}}$ da, eritma 2 esa $T_{2 \text{ qayn}}$ haroratda qaynaydi. Demak, eritma erituvchiga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Eritmaning qaynash harorati bilan toza erituvchining qaynash harorati orasidagi farq eritmaning qaynash harorati ko'tarilishi deb ataladi.



4.2- rasm. Toza erituvchi va eritmalarda bug' bosimining haroratga qarab o'zgarishini ko'rsatuvchi diagramma

Eritma qaynash haroratining ko'tarilishi ΔT eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi:

$$\Delta T = K_e \cdot S$$

bu yerda S – molyal konsentratsiya, K_e – erituvchining ebullioskopik konstantasi yoki qaynash haroratining molekulyar ko'tarilishi, boshqacha aytganda K_e – bir molyal eritmaning qaynash harorati, erituvchining qaynash haroratiga qaraganda necha gradus ortiq ekanligini ko'rsatadi.

Agar g_0 ma'lum g erituvchida g modda erigan bo'lsa, bu eritmaning molyal konsentratsiyasini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$C = \frac{g}{g_0 \cdot M} \cdot 1000$$

S ning qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$\Delta T = \frac{1000 \cdot K_3 \cdot g}{g_0 \cdot M}$$

bo'ladi. Bu tenglamadan erigan moddaning molekulyar og'irligi topiladi:

$$M = \frac{1000 \cdot K_3 \cdot g}{g_0 \cdot \Delta T}$$

5.2— rasmdagi diagrammadan ko'rinib turibdiki, eritma erituvchiga qaraganda past haroratda muzlaydi.

Agar g_0 g erituvchida g modda erigan bo'lsa va eritma muzlash haroratining pasayishi ΔT_{muz} ni quyidagi tenglama bilan topish mumkin.

$$\Delta T_{muz} = \frac{1000 \cdot K_3 \cdot g}{g_0 \cdot M}$$

$$M = \frac{1000 \cdot K_3 \cdot g}{g_0 \cdot \Delta T_{muz}}$$

Tajriba yo'li bilan ΔT_{mue} ni topsak va krioskopik konstanta yoki muzlash haroratining molekulyar pasayishi K_k ni bilsak, u holda erigan moddaning molekulyar og'irligini hisoblab topishimiz mumkin:

4.3—§. Neft mahsulotlarinig molekulyar massasini turli usullarda aniqlash

Neftdan olingan organik va polimer moddalarlarda uzilishga mustahkamlik, cho'ziluvchanlik, elastiklik, plastiklik va boshqa xossalar borligini asosiy sabablaridan biri makromolekula uzunligining diameriga qaraganda bir necha yuz va hatto bir necha ming marta ortiqligidir.

Shuning uchun, neft mahsulotlarini molekulyar og'irligini aniqlash katta ahamiyatga ega. Lekin neft mahsulotlarini molekulalarining polidispersligi va molekulyar og'irligi ularni aniqlash usuliga bog'liq bo'ladi. Shu sababli, neft mahsulotlarini molekulyar og'irligining o'rtacha abadiy va o'rtacha vazniy qiymatlari degan tushunchalar kiritilgan.

Molekulyar og'irliklar yig'indisining molekulalar soniga nisbati molekulyar og'irlikning o'rtacha abadiy qiymati deb ataladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$M_a = \frac{\sum M_x \cdot N_x}{\sum N_x}$$

bu formulada, M_{x-x} zvenodan iborat molekulalarning molekulyar og'irligi; N_{x-x} zvenodan iborat molekulalar soni.

Neft mahsulotlari eritmasining osmotik bosimni o'lchash, krioskopiya, ebullioskopiya va kimyoviy usullar qo'llanilganda neft mahsulotlarini molekulyar og'irligining o'rtacha adadiy qiymati aniqlanadi.

Agar viskozimetriya, diffuziya, ultratsentrifuga usularidan foydalanilsa, molekulyar og'irlikning o'rtacha vazniy qiymati topiladi. Makromolekulalar og'irligining ular o'rtacha og'irligiga nisbati molekulyar og'irligining ular o'rtacha vazniy qiymati deb ataladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$M_b = \frac{\sum M_x^2 \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

Odatda, molekulyar og'irlikning o'rtacha vazniy qiymati o'rtacha adadiy qiymatidan ortiq bo'ladi. Ularning o'zaro nisbati quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{M_c}{M_b} = \frac{1}{1 + p}$$

bu formulada, p – neft mahsulotlarining polidisperslik darajasiga qarab, 0 dan 1 gacha o'zgarishi mumkin. Molekulyar og'irlik, asosan, ikki xil usulda – kimyoviy va fizik–kimyaviy usullar aniqlanishi mumkin.

Kimyoviy usullar. Neft mahsulotlari tarkibidagi makromolekulalar og'irligini aniqlashning kimyoviy usullari ularning uchlaridagi guruhlar sonini topishga asoslangan, chunki makromolekulalarining bir yoki ikki uchida o'ziga xos funksional guruhlar bo'ladi. Kimyoviy usullar vositasida, neft mahsulotlari molekulyar og'irligining adadiy qiymati aniqlanadi. Molekulyar og'irlikni topishning fizik kimyoviy usullari yordamida esa molekulyar og'irlikning adadiy qiymatini aniqlab bo'lmaydi.

Fizik-kimyoviy usullar. Bu usullar molekulyar og'irligining ortishi bilan neft mahsulotlari eritmalari fizik-kimyoviy xossalari (qovushoqligi, eritmasining osmotik bosimi, qaynash va muzlash haroratlari, ultratsentrifugada cho'kishi, diffuziya tezligi, shishalanish va qovushoq-oquvchan holatga o'tish haroratining) keskin o'zgarishini aniqlashga asoslangan. Bu usullarning bir nechasini tatbiq etish asosida molekulaning shaklini va neft mahsulotlarining polidispersligini ham topish mumkin.

Qovushoqlikni o'lchash usuli. Hozirgi vaqtda bu usul eng ko'p tarqalgan bo'lib, chiziqli neft mahsulotlarining molekulyar og'irligini o'lchashda yaxshi natijalar beradi.

Shtaudinger neftdan olingan polimer moddalarning molekulyar og'irligi bilan eritmasining qovushoqligi orasida quyidagi bog'lanish borligini topdi:

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{\text{qov}}}{C}$$

bu tenglamada:

M — molekulyar og'irlik;

K_1 — neft mahsuloti va erituvchi tabiatiga bog'liq konstanta;

η_{sol} — eritmaning solishtirma qovushoqligi;

C — eritmaning konsentratsiyasi.

So'ngi vaqtlarda, shtaudinger tenglamasiga yangiliklar kiritilib, xarakteristik qovushoqlik bilan molekulyar og'irlik orasidagi bog'lanishni ifodalovchi quyidagi ikkita tenglama topildi:

a) chiziqli tenglama;

$$[\eta] = K_m \cdot M + y$$

b) darajali tenglama:

$$[\eta] = K_m \cdot M^a$$

bu tenglamalarda:

$[\eta]$ – xarakteristik qovushoqlik;

y – empirik konstanta;

a – makromolekula va erituvchining xossalari hamda ularning o'zaro ta'siriga bog'liq son.

Neft eritmasining absolyut qovushoqligi eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lganligidan, molekulyar og'irligini hisoblashda solishtirma va xarakteristik qovushoqliklardan foydalaniladi. Shuning uchun neft mahsulotlarinig nisbiy qovushoqligini o'lchab, undan solishtirma va xarakteristik qovushoqlikning qiymatlari hisoblab topiladi.

Neft mahsulotlari eritmasining nisbiy qovushoqligi viskozimetr yordamida o'lchanadi. Tekshiriladigan neft eritmasining nisbiy qovushoqligini aniqlash uchun dastavval, toza erituvchining viskozimetr kapillyaridan oqib tushish vaqti o'lchanadi.

Buning uchun viskozimetrga 5 ml erituvchi solinib, termostatda 20 minut saqlanadi. So'ngra erituvchi rezina nay orqali so'rilib, sharning ustki belgisi (L) dan oshguncha ko'tariladi. So'rish to'xtatilgandan so'ng, erituvchi kepillyar orqali oqib tusha boshlaydi. U sharning ustki (A) belgisiga kelganda, sekundomer yurgizib yuboriladida, erituvchi sharning ostki (V) belgisidan o'tib ketguncha kutiladi. Erituvchi ostki belgidan

o'tganda sekundomer to'xtatiladi va erituvchining ustki belgidan ostki belgigacha tushish vaqti yozib qo'yiladi. Bu jarayon 3–5 marta takrorlanadida, natijaning o'rtacha qiymati olinadi. Shu usulda tekshiriladigan neftning har xil (0,5 % dan 0,1 % gacha) bo'lgan konsentratsiyali eritmasining oqish vaqti aniqlanadi. Nisbiy qovushoqlik quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$\eta_{nuc} = \frac{t_1}{t_0}$$

Bu tenglamada:

η_{nuc} – eritmaning nisbiy qovushoqligi;

t_1 va t_0 – eritma va erituvchining oqish vaqti, sek hisobida.

Tekshiriladigan neft erigandan keyin erituvchi qovushoqligining ortishi eritmaning solishtirma qovushoqligi deb ataladi va quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$\eta_{sol} = \eta_{nuc} - 1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0}$$

Neft mahsulotlarinig molekulyar massasi esa quyidagi tenglamadan topiladi:

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{sol}}{C}$$

bu tenglamada:

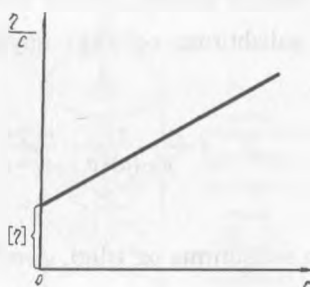
S – eritmaning molyar konsentratsiyasi;

K_r – konstanta (uning qiymati jadvallardan olinadi).

Shuni ham ta'kidlab o'tish kerakki, molekulyar og'irlikni bu usul bilan aniqlashda eritmaning konsentratsiyasi juda kichik bo'lishi kerak. Bu holda nisbiy qovushoqlikning eritma konsentratsiyasiga nisbati o'zgarmas kattalik bo'lishi lozim.

Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, molekulyar og'irlik xarakteristik qovushoqlikni aniqlash yo'li bilan ham topilishi mumkin. Xarakteristik qovushoqlikni aniqlash uchun tekshiriladigan neftning 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8 % konsentratsiyali eritmaları tayyorlanib, ularning nisbiy va qovushoqligi aniqlanadi.

Olingan natijalar asosida solishtirma qovushoqlikning eritma konsentratsiyasiga nisbati bilan konsentratsiya orasidagi bog'lanish grafigi tuziladi. Grafik to ordinata o'qini kesib o'tguncha davom ettiriladi.



4.5—rasm. Xarakteristik qovushoqlikni aniqlash grafigi

Xarakteristik qovushoqlikning qiymati grafik bilan ordinatalar o'qining koordinatalar boshigacha bo'lgan oraliqqa teng; u quyidagi tenglama asosida hisoblab topiladi:

$$[\eta] = K_{\kappa} \cdot M^a$$

bu tenglamadagi K_{κ} va a ning son qiymatlari jadvallarda berilgan bo'ladi.

4.4—§. Neft mahsulotlarining solishtirma og'irligini aniqlash

Neftning solishtirma og'irligini aniqlash. Neftning solishtirma og'irligi 20 °C da piknometr bilan o'lchanadi.

Tajriba quyidagicha bajariladi. 25 ml sig'imli piknometr yaxshilab yuviladida, distillangan suv bilan bir necha marta chayiladi va etil spirti yoki

atseton bilan tozalanadi. So'ngra u harorati 100°C bo'lgan termostatda quritilib, sulfat kislota solingan eksikatora sovutiladi va analitik tarozida tortiladi. Piknometrqa quyuq neftdan 1 g chamasi solinib, u yana tortiladi. Natijada piknometr ichidagi quyuq neftning og'irligi aniqlanadi So'ngra piknometrning $\frac{3}{4}$ qismiga etkazib suyuqlik quyiladi va 20°C li termostatda 120 minut davomida saqlanadi. Piknometr ichida qolgan havoni chiqarib yuborish uchun piknometrni yog'och tayoqcha bilan bir necha marta chertib turish zarur. Shundan keyin, piknometrning belgisigacha suyuqlik quyilib, 0,0002 g aniqlikgacha tortib ko'riladi. Shu usulda, 20°C li piknometr suyuqlik bilan va suv bilan to'ldirilib, alohida-alohida tortiladi.

Quyuq neftning solishtirma og'irligi quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$d = \frac{g}{g - (a - a_1)} \cdot \frac{a_1 - a_2}{a_2 - a_3}$$

bu formulada:

d — quyuq neftning solishtirma og'irligi, g/cm^3 hisobida,

a — suyuqlik va quyuq neft namunasi solingan piknometrning og'irligi, g hisobida;

a_1 — suyuqlik solingan piknometrning og'irligi, g hisobida. ,

a_2 — suv solingan piknometrning og'irligi, g hisobida,

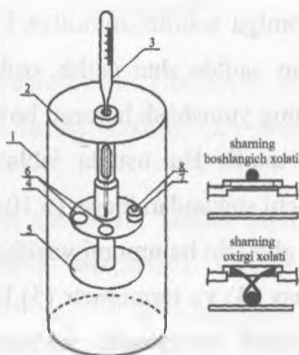
a_3 — bo'sh piknometrning og'irligi, g hisobida;

g — quyuq neftning og'irligi, g hisobida.

4.5.—§. Neft mahsulotlarini yumshash haroratini aniqlash

Shunday kimyoviy moddalar borki ularni yumshashi natijasida bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tadi. Yumshash haroratini aniqlashning juda ko'p qo'llaniladigai ikkita usuli mavjud. Bu usullardan biri «halqa va shar» usuli, ikkinchisi esa Kremer—Sarnov usulidir. Ikkala usulda ham ma'lum shakldagi idishchalardagi neft bitumi namunasi termostatda sekin-asta qizdiriladi. Namunani qizdirish vaqtida unga ma'lum

qiymatdagi kuch ta'sir ettiriladi. Namuna ko'zga ko'rinarli darajada deformatsiyalangan harorat bitumning yumshash harorati deb olinadi. Lekin amalda topilgan bu harorat nisbiy bo'lib, uning qiymati tajriba olib borish yo'llariga bog'liqdir. Odatda «halqa va shar» usulida topilgan yumshash harorati Kremer-Sarnov usulidagidan 10°S chamasi ortiq chiqadi. Shuni ham eslatib o'tish kerakki, bu usullarda molekulyar og'irligi uncha katta bo'lmagan neft mahsulotlarining yumshash harorati aniqlanadi, chunki neftni va neftdan olingan moddalarni molekulyar og'irligining ortishi bilan uning suyuq holga o'tish imkoniyati kamayadi.



4.9-rasm. Bitumni «halqa va shar» usulida yumshash haroratini aniqlaydigan asbobning umumiy ko'rinishi: 1— shisha stakan; 2— qapqoq; 3—termometir; 5—yuqori plastinka; 5—pastki plastinka; 6—otverstiya; 7— halqa;

«Halqa va shar» usuli. Bu usulda ishlatiladigan asbob biri ikkinchisining ichiga tushadigan ikkita stakandan iboratdir. Tashqi stakan termostat rolini o'ynaydi. Uning balandligi 15 sm va diametri 12 sm bo'lib, ichiga 5 sm balandlikda qilib glitserin solinadi. Ikkinchi stakaning diametri 9 sm bo'lib, ichiga latun shtativ o'rnatilgan (5.9-rasm).

Uning osti va ustiga plastinkalar yopishtirilgan. Ustki plastinka (1) da uchta teshikcha bor, bu teshikchalarning ikkitasiga halqalar (5) va bittasiga termometr o'rnatiladi. «Halqalar» ustida esa «shar»lar (3) turadi. Ostki

plastinka (2) shar tushganda stakan sinib ketmasligi uchun qo'yilgan. Sharlarning og'irligi 3,55–3,55 g va diametri 9,53 mm. Halqaning ichki diametri 15,875 mm, balandligi 6,35 mm va yo'g'onligi 2,25 mm. Plastinkalar qo'ndirilgan shtativ latun qopqoqqa biriktirilgan. Plastinkadagi halqalarning orasi 2,55 sm.

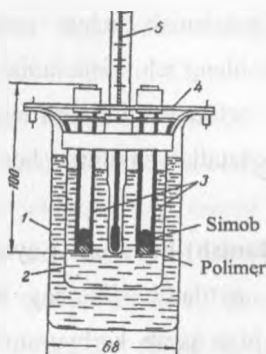
Namuna tayyorlash uchun halqalar tekis yuza ustiga qo'yilib, ichiga suyuqlantirilgan neft bitumi quyiladi. Agar neft bitumi toshib ketsa, ortiqchasi isitilgan pichoq bilan kesib tashlanadi. So'ngra sovigan neft bitumi ustiga shar qo'yilib, halqa ustki plastinka (1) ga joylashtiriladi. Shtativ glitserin hammomiga solinib, minutiga 1°C tezlik bilan qizdiriladi. Neft bitumi suyuqlangan vaqtda shar osilib, ostki plastinkaga tegadi. Ana shu harorat neft bitumining yumshash harorati bo'ladi.

Kremer–Sarnov usuli. Bu usulda ishlatiladigan asbob ham biri ikkinchisi ichiga tushuvchi stakandan iborat (5.10–rasm).

Tashqi stakan (1) glitserin hammomi vazifasini o'taydi. Ichki stakanda 6 mm diametrli ikkita nay (3) va termometr (5) bor, ular metall disk (5) ga o'rnatilgan. Polimer chinni tovoqchada suyuqlantirilib, diametri 8 mm, uzunligi esa 5 mm shisha nayga quyiladi. Buning uchun nayning bir tomoni tekis yuzaga qo'yilib, ikkinchi tomonidan suyuq bitum quyiladi. Bitum sovutilib, uznligi 10 sm bo'lgan ikkinchi shisha nayga rezina vositasida o'lchanadi. So'ngra bitum ustiga 5 g simob solinib, stakandagi termometr yoniga joylashtiriladi. Asbob asbest qog'ozi ustiga qo'yilib, minutiga 1–2 °C tezlik bilan qizdiriladi. Harorat ma'lum darajaga borganda, bitum yumshaydi va uning ustidagi simob o'z og'irligi ta'sirida stakan tubiga tushadi. Bu harorat bitumning yumshash harorati bo'ladi.

Neft bitumining yumshash harorati, yuqorida aytib o'tilgan usullardan tashqari, metall qoplangan elektr plitada ham aniqlanishi mumkin. Bu usulda, maydalangan bitumdan 1 g olinib, plita ustiga quyiladida, qizdiriladi.

Plitaga maxsus teshik qilingan bo'lib, bu teshikdan termometr o'tkazib, plitaning haroratini o'lchash mumkin.



4.10–rasm. Neft mahsulotlarini yumshash haroratini aniqlaydigan Kremer–Sarnov asbobi 1–tashqi stakan; 2– ichki stakan; 3– naylar; 5– disk; 5– termometr

Bitum ohistalik bilan qizdirilib, shisha tayyoqcha bilan aralashtirib turiladida, yumshash harorati aniqlanadi. Lekin bu usulda aniqlangan yumshash harorati juda taxminiy bo'lganligi uchun bu usuldan hozir kam foydalaniladi.

4.6–§. Neft mahsulotlarini kristallanish, loyqalanish va qotish haroratlari

Kristallanish. Uglevodorodlarning kristallanish harorati, qoida bo'yicha, ularning molekulyar massasi ortishi bilan ortib boradi. Molekulalari simmetrik tuzilgan uglevodorodlarda ko'p hollarda yuqori kristallanish harorati kuzatiladi. Kuchli tamoqlangan alkanlar, hamda bir necha alkil o'rinbosarlarni saqlagan (monotsiklik siklo alkanlar, arenlar va naftalin gomologlari) kristallanmaydi, amorf holatga o'tadi.

Parafilar va serezinlar odatdagi kristallanishi nisbatdan yuqori haroratda amalga oshadi, bu holda neft mahsulotlari harakatchanligini yo'qotadi. Bu shu bilan tushuntiriladiki, tegishli haroratda parafin (serezin) hosil bo'layotgan kristall strukturalari hali mustahkam emas. Shuningdek,

bu sharoitda parafin kristallari yoqilg'i filtrini berkitishi mumkin va yoqilg'i bakidan dvigatelga keladigan trubka(nay) larda tiqin hosil qiladi. Shuning uchun yoqilg'ilardan foydalanish uchun nafaqat parafinlarning qotish haroratini, balki ularni boshlang'ich krislallanish haroratini bilish muhimdir. Parafinlarni kristallanishi neft mahsulotlarini loyqalanishga olib keladi. Neft mahsulotlarida mayda kristallar «buluti» hosil bo'lishi loyqalanishning boshlanishi hisoblanadi.

Loyqalanish (xiralanish) harorati. Loyqalanish (xiralanish) harorati deb, shunday haroratga aytiladiki, bunday haroratda yoqilg'i xiralana boshlaydi. Shu ko'rsatgichiga qarab, karbyuratorli va reaktiv yoqilg'ilarning gigroskopikligi to'g'risida fikr yuritiladi. Yoqilg'i tarkibida aromatik uglevodorodlar miqdori oshishi bilan uning gigroskopligi oshadi. Maxsus hollarda, aviatsion yoqilg'ilarda qisman aromatik uglevodorodlar qo'shiladi. Umuman, suvning uglevodorodlarda erishi juda kam miqdorda bo'lib, ya'ni bu ko'rsatkich 0,01 % dan ko'p emas. Lekin aromatik uglevodorodlarda bu ko'rsatkich 2–3 marta yuqori. Haroratning pasayishi bilan uglevodorodli yoqilg'ilarda suvning erishi kamayadi, shuning uchun qisman yoqilg'i tomonidan xavo tarkibidan ushlab qolingana suv mayda tomchi sifatida ajralib, yoqilg'ini xiralashtira boshlaydi. Agar yoqilg'i o'z tarkibida erigan suvni qanchalik ko'p saqlasa u shunchalik ko'p gigroskopik bo'lib hisoblanadi va yuqori haroratlarda u suvni ajrata boshlab xiralashadi.

Qotish harorati. Neft mahsulotlarining qotish harorati fizik konstanta bo'lolmaydi. Lekin, texnik tasnifga ega bo'lgan kattalik xisoblanadi. Uning bu xarakteristikasi orqali past haroratlarda tashish ayniqsa kichik sharoitda, bilish muhim ahamiyatga ega. Aniq standart usulda qotish haroratini inobatga ola turib, past haroratlarda neft mahsulotlarini so'rib olish to'g'risida, muloxaza yuritish noaniq bo'lib qoladi. So'rib olish vaqtida harorat qiymati xamma vaqt 10–15 °C da, qotish haroratiga qaraganda yuqori bo'ladi. Past haroratlarda neft va neft mahsulotlarining qotishi.

qovushqoqlikning past haroratda oshib borishiga olib keladi. Bundan tashqari, neft va neft mahsulotlarining qotishi, uning tarkibida ortiqcha erigan parafin va serizin uglevodorodlarini bo'lishi bilan ham xarakterlanadi. Qotish harorati bilan turib, maxsulotdagi parafin miqdori to'g'risida muloxaza yuritish mumkin. Parafin miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, qotish harorati shunchalik yuqori bo'ladi. Masalan, Grozniy konidagi parafinli neft 11°C da 1 % qotadi, undagi mazut -30°C da qotadi. Lekin shuni ham aytish kerakki, shu rayondan chiqadigan tarkibida parafini bo'lmagan neft 20°C da qotadi. Parafinli zarrachalarini qurshab olib, smolali asfaltenlar qotish haroratiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi, ya'ni u parafinlarni kristall panjara hosil qilishini qiyinlashtiradi. Shuning uchun ikkita turli xildagi neftda bir xil miqdorda parafin bo'lsa xam ularning qotish harorati har xil bo'lishi mumkin. Qaysi neftda smolali modda kam bo'lsa shu neftning qotish harorati yuqori bo'ladi. Deyarli xamma neft moylari, dizel va kotel yoqilg'ilari qotish haroratida normallasadi. Yil mavsumiga qarab, neft mahsulotlari past yoki yuqori haroratda qotish haroratiga ega bo'ladi. Ba'zi bir maxsus moylar, 60 % dan 70 % gacha qotmasligi kerak. Bu ko'pgina mashinalar va jihozlarni ishlashi uchun me'yoriy vosita bo'lib hisoblanadi.

4.7-§. Dizel yoqilg'isi qotish haroratini laboratoriya sharoitida turli usullarda aniqlash

1. Dizel yoqilg'isining loyqalanishi va qotishi. Tashqi havo harorati pasayishi bilan yuqori suyuqlanuvchi parafinlarni kristallanishi hisobiga yuqori bosimda ishlaydigan dizel dvigateli bak nasos sohasida dizel yoqilg'isini normal uzatilishi buzilishi mumkin (birinchi navbatda normal parafinlar hisobiga). Alohida kristallar o'zaro payvandlanib (birikib) to'rsimon kristall panjarani hosil qiladi, u yoqilg'ini butun hajmi bo'ylab tarqaladi va u suyuq holatda bo'lgan uglevodorodlarning asosiy qismi harakatchanligini yo'qotishi (sekinlashtirish) qobiliyatiga ega bo'ladi.

Kristallangan uglevodorodlarning panjarasi yoki to'rsimon struktura hosil bo'lishi hisobiga dizel yoqilg'isi (neft mahsuloti) harakatini yo'qotishiga qotish deb atash qabul qilingan. Standartda uglevodorodlarni kristallanish jarayoni boshlanishi dizel yoqilg'isining loyqalanish harorati yoki yoqilg'i harakatlanishi yo'qolishi qotish haroratini tavsiflaydi.

Loyqalanish harorati – bu harorat, suvsiz tiniq dizel yoqilg'isini sovish jarayonida ko'z yordamida ko'rib bo'lmaydigan dastlabki loyqalanish belgisi hosil bo'lishidir.

Qotish harorati – bu haroratda dizel yoqilg'isini standart qurilmada 55° burchakka burilganda 1 minut davomida harakatlanish kuzatilmaydi.

Dizel yoqilg'isini loyqalanish va qotish harorati bo'yicha xizmat qilishini baholash yoqilg'ini sovutilganda probirka devorlarida kristallar o'sishi paydo bo'lishi bilan belgilanadi. Yig'ilgan asbob shtativga o'rnatilib vertikal holatga keltiriladi. Analiz qilinayotgan dizel yoqilg'isini (neft mahsuloti) solingan asbobni sovutish aralashmasiga tushirib $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$ gacha sovutiladi. Sovitish aralashmasi sifatida etanol bilan qattiq uglerod (IV)– oksid yoki kerakli haroratni ta'minlaydigan boshqa reagentlar qo'llaniladi. Sovituvchi aralashma harorati dizel yoqilg'isini (neft mahsuloti) uchun taklif qilinayotgan qotish haroratidan 5°C ga past bo'lishi kerak. Sovitish aralashmasi harorati $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ aniqlikda ushlab turiladi. Tahlil qilinayotgan dizel yoqilg'isi (neft mahsuloti) qotish harorati chegarasini aniqlash 5°C aniqlikda bo'lguncha, o'rganish haroratini $2,0^{\circ}\text{C}$ ga kamaytirib yoki oshirib qayta–qayta aniqlanadi.

Dizel yoqilg'isi (neft mahsuloti) meniski o'zgarmay qolguncha o'rganish davom ettiriladi. Bu harorat qayt etiladi va bu harorat analiz qilinayotgan dizel yoqilg'isini qotish harorati hisoblanadi.

Dizel yoqilg'isi qotish haroratini aniqlash uchun ikkita parallel tajriba qo'yiladi. Ikkinchi sinov birinchi sinovga nisbatan $2,0^{\circ}\text{C}$ yuqori haroratda o'tkaziladi. Ikkala parallel sinovning o'rtacha arifmetik qiymati natijasi

analiz qilinayotgan dizel yoqilg'isi (neft mahsuloti) qotish harorati deb qabul qilinadi. Natijalar orasidagi farq $2,0^{\circ}\text{C}$ dan ortmasligi lozim.

2. Qotish haroratini aniqlashning standart usuli. Asboblari va reaktivlar: Uzunligi 160 ± 10 mm va ichki diametri $20\pm 1,0$ mm bo'lgan shisha probirka, uzunligi 130 ± 10 mm va ichki diametri $50\pm 2,0$ mm bo'lgan shisha probirka, termometrlar, suv hammomi, shtativ, sulfat kislota yoki oleum, etanol, qattiq uglerod (IV)—oksid.

Qotish haroratini aniqlash GOST 20287-75 bo'yicha amalga oshiriladi. Usulning mohiyati shundan iboratki, analiz qilinayotgan dizel yoqilg'isi (neft mahsuloti) dastlab qizdiriladi, so'ngra dizel yoqilg'isi (neft mahsuloti) harakatchanligini yo'qotguncha sovutiladi.

Suvsizlantirilgan dizel yoqilg'isi (neft mahsuloti) namunasi uzunligi 160 ± 10 mm va ichki diametri $20\pm 1,0$ mm bo'lgan toza quruq shisha probirkani halqali belgisigacha probirka devoriga tegizmasdan solinadi. So'ngra probirkaga po'kakli tiqin va qotish haroratiga mos tegishli termometr o'rnatiladi. Bunda termometr probirkani o'rtasigacha tushiriladi, uning rezervuari probirka ostidan 8–10 mm masofada joylashadi. Termometr harakatlanmasligi uchun ikkinchi g'ovak tiqin o'rnatiladi, u termometr pastki qismi o'rtasiga kiygiziladi.

Analiz qilinayotgan dizel yoqilg'ili (neft mahsuloti) probirka va termometr suv hammomiga joylashtiriladi va $50\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ gacha qizdiriladi. So'ngra probirka suv hammomidan olinadi, quruq material bilan artilib, po'kak tiqin yordamida uzunligi 130 ± 10 mm va ichki diametri $50\pm 2,0$ mm bo'lgan shisha probirkaga solinib shtativ muvtasiga qotiriladi. Agar analiz qilinayotgan dizel yoqilg'ili (neft mahsuloti) qotish harorati 0°C dan past bo'lsa, probirka oldindan 0,5 – 1,0 ml sulfat kislota, oleum yoki boshqa quritkich bilan chayiladi. Probirkadagi quritgich havodagi namni yutish uchun zarur va u quyi haroratda yoqilg'ini bakdan dvigatelga doimiy uzatilishini ta'minlaydi. Tajribalar natijasida shu aniqlandiki, har qanday

dizel yoqilg'ili (neft mahsuloti) loyqalanish harorati tashqi havo haroratidan 3–5 °C dan yuqori bo'lganda va qotish harorati 10–15 °C dan yuqori bo'lganda qo'llanilishi mumkin.

Tayanch so'z va iboralar

Suyuqlik, zichlik, solishtirma og'irlik, ariometr, nisbiy zichlik, krioskopik, ebulioskopik, muzlash harorati, polimer, qovushqoqlik, viskozimetr, osmotik bosim, piknometr, kristallanish, loyqalanish.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar:

1. Neft va gazni xossalarini ayting?
2. Krioskopik usulda neft mahsulotlarinig molekulyar og'irligini aniqlashni tushuntiring?
3. Neft mahsulotlarinig solishtirma og'irligini aniqlang?
4. Neft mahsulotlarini optik xossalarini tushuntiring?
5. Neft mahsulotini kristallanish harorati qanday aniqlanadi?
6. Neftdan olingan mahsulotlarni loyqalanish (xiralanish) harorati to'g'risida ma'lumot bering?
7. Neft va neft mahsulotlarini qotish harorati qanday topiladi?
8. Ebulioskopik usulda neft mahsulotlarining molekulyar og'irligi qanday aniqlanadi?
9. Krioskopik usulni mohiyatini tushuntiring?

V – bob. NEFT VA GAZNI KOMPONENTLARGA AJRATISH USULLARI

5.1–§. Ajratish usullarini klassifikatsiyalanishi

Neft va gaz mahsulotlarini tahlilini yengillashtirish maqsadida har xil usullar qo'llaniladi. Ulardan kimyoviy tarkibi va molekulyar og'irligi bo'yicha ajratishdir. Neftni ajratish va uning tarkibidan turli uglevodorod guruhlari va geteroatomli komponentlarni ajratish uchun kimyoviy va fizikaviy usullardan qo'llaniladi. Bu usullar quyidagilardir.

1. Neftni haydash usullari.
2. Rektifikatsiya usullari.
3. Ekstraksiya usullari.
4. Adsorbsiya.
5. Adsorbsiya usuli ularning turlari.
6. Kristallizatsiya usuli.

Kimyoviy usullar bir xil reaksiya qobiliyatiga ega bo'lgan komponent ajralishi fizikaviy usullarga quyidagilar kiradi.

5.1–jadval

Fizikaviy usullar bilan neftni komponentlarga ajratish

Faza holati	Oddiy usullar	Murakkab usullar
Gaz–gaz	Membrana orqali diffuziya	Gaz tashuvchilar diffuziyasi
Gaz–suyuqlik	Haydash va rektifikatsiya	Suv bug'i bilan haydash adsorbsiya, azeotrop rektifikatsiya, ekstroaktiv
Gaz–qattiq faza	Vozgonka	Adsorbsiya
Suyuqlik–suyuqlik	Membrana orqali diffuziya	Ekstraksiya
Suyuqlik–qattiq faza	Kristallash	Adsorbsiya, ekstraksiya kristallash, adduktiv–lik kristallash

Keyingi vaqtlarda neft va gaz mahsulotlarini komponentlarga ajratish va ularni tozalashda kristallash, sublimatlash, ekstraktsiya va haydash usullardan foydalaniladi. Shuningdek neftning kimyoviy tarkibini tekshirish, uning murakkab tuzilishiga ega ekanligi, hamda har xil haroratlarda ularning har bir komponentining alohida qaynash harorati mavjud ekanligi ma'lum bo'lib qoldi. Neft komponentlarini, qismlarga bo'lish, hamda uni ajratib olishning bir qancha fizikaviy va kimyoviy usullari mavjud.

Molekulyar massasi bo'yicha neft komponentlarini ajratib olish uchun asosan haydash usulidan foydalaniladi.

Haydashning eng muhim turlari quyidagilardir.

1. Oddiy bosim ostida haydash
2. Kichik bosim ostida haydash ya'ni vakuumda haydash.
3. Suv bug'i bilan haydash.
4. Murakkab haydash (rektifikatsiyali haydash).

5.2–§. Neftni haydash va rektifikatsiyalash

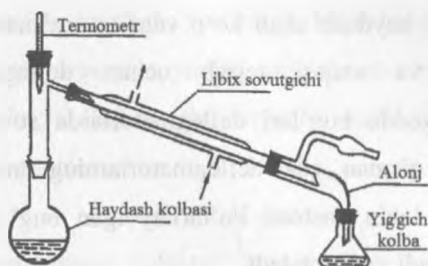
Neft mahsulotlarini haydash usuli bilan tozalash, ularning qaynash haroratidagi farqqa asoslangandir. Haydash usulida bir–birida aralashadigan suyuq moddalarni yoki suyuq neft mahsulotlarni qattiq modddalardan (ularning eritmalarida) ajratiladi.

Haydash usulida 120–130 °C qaynaydigan moddalarni tozalashda yoki bir–biridan ajratishda suv sovutkichlardan shiddat bilan o'tkaziladi, 130 °C dan yuqori haroratda qaynaydigan moddalarni tozalash va ajaratishda suv sovutkichidan suvni sekinlik bilan o'tkazamiz. (5.1–rasm).

Aks holda harorat farqi kattaligi natijasida moddalarni ajratishda va esa, havo sovutkichlardan – oddiy shisha naylardan foydalaniladi.

Moddalarni qaynash harorati orasidagi farqi katta bo'lsa, ularni **oddiy haydash** usuli bilan ajratib olinadi. Avval past haroratda qaynaydigan

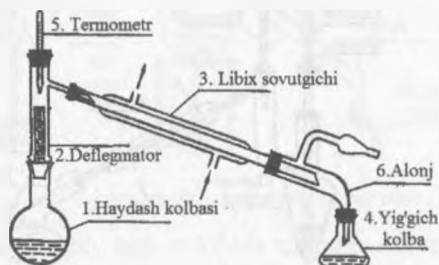
modda ajratib, keyin yuqori haroratda qaynaydigan modda haydashda yoki qattiq modda ajralib kristallanib qoladi.



5.1–rasm. Oddiy haydash qurilmasi

Moddalarning qaynash haroratidagi farq unchalik katta bo'lmaganda, avval past haroratda qaynaydigan I modda haydaladi. Bu birinchi fraksiya deyiladi va uni alohida ajratib olinadi. Harorat ko'tarila boshlag'ich yig'gich kolbani almashtiramiz, bunda harorat asta ko'tarilib, yuqori haroratda qaynaydigan (II modda) ham qo'shilib haydala boshlaydi bu II fraksiya deyiladi. Huddi shunday uchinchi marta harorat ko'tarilishi bilan yig'gich kolba almashtiriladi va toza ikkinchi modda ajraladi bu III fraksiyadir. Demak bunda avval I modda haydaladi, ya'ni aralashma uchta fraksiyaga bo'linadi. Bu fraksiyalab haydash deyiladi.

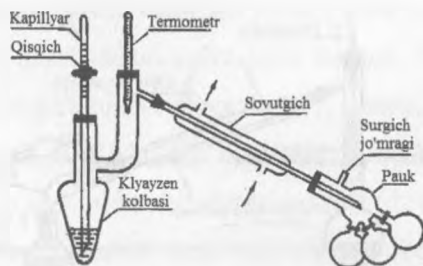
Moddalarning qaynash haroratidagi farq qancha kichik bo'lsa, I va II modda shuncha kam va aralashma shuncha ko'p bo'ladi.



5.2–rasm. Deflekmtor bilan haydash usuli

To'laroq tozalash uchun aralashma ya'ni II fraksiya yana qayta-qayta haydaladi. Bunday takroriy haydash usulda moddalarni To'la ajratish mumkin. Bunday haydash usuli ko'p vaqt va mehnatni talab qiladi. Buni yengillashtirish va vaqtni tejash uchun deflegmatorlar ishlatiladi. Ko'tariladigan modda bug'lari deflegmatorlarda sovub, qisman kolbaga qaytib tushadi, qisman esa deflegmatorlarning maxsus likopchalarida kondensatlanadi, lekin pastdan ko'tarilayotgan bug' ta'sirida yana qizib qaytadan bug'lanadi va haydaladi.

Kolbadagi suyuqlikning bir tekis qaynashi uchun «qaynatgichlar» dan (chinni bo'laklari, pemza yoki ikki tomoni kavsharlangan shisha kapilyarlardan) foydalaniladi. Oddiy haydash usulida ba'zi bir moddalar, ayniqsa qaynash harorati yuqori bo'lgan moddalar haydalanilayotganda qisman parchalanadi. Shuning uchun bunday moddalarni vakuum ostida haydab olinadi. Bosimni ikki marta kamaytirish moddalarning qaynash haroratini $14-20^{\circ}\text{C}$ ga, bosimni $10-20$ mm. simob ustuniga kamaytirish esa moddaning qaynash haroratini atmosfera bosimidagiga qaraganda $80-120^{\circ}\text{C}$ ga kamaytirishga olib keladi. Masalan: modda normal atmosfera bosimida 220°C da qaynasa, 380 mm simob ustunida $200-205^{\circ}\text{C}$ da, $10-20$ mm. Simob ustunida $200-205^{\circ}\text{C}$ da 190 mm simob ustunida $185-190^{\circ}\text{C}$ da, $10-20$ mm. simob ustunida esa $100-120^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi.



5.3-rasm. Laboratoriyada vakuumda haydash asbobi

Vakuum hosil qilish uchun suv nasoslari (10–25 mm simob ustgacha) va maxsus mos nasoslari (1–2mm simob ustunigacha) dan foydalaniladi. Suv bug'i haydash usulida tozalash. Suv bug'i, bilan haydash suv va unda erimaydigan (aralashmaydigan) suyuqlik aralashmasi ustidagi bug'ning umumiy bosimi suv bug'i (R_s) va shu suyuqlik bug'i (R_h) bosimlarning yig'indisiga tengligiga asoslangan:

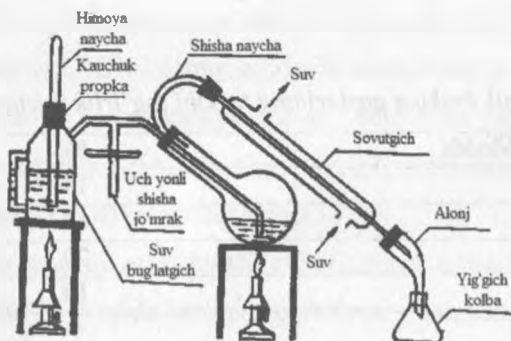
$$R = R_s + R_h$$

Shunday qilib, aralashma ustidagi umumiy bug' bosimi doimo shu aralashma tarkibidagi alohida komponentlarning bug' bosimidan katta bo'ladi.

$$R_s = R - R_h < R$$

Bunday aralashmalarning qaynash harorati doimo quyi haroratda qaynaydigan komponentlarning qaynash haroratidan past bo'ladi. Bu usuldan foydalanib suvda kam eriydigan yoki erimaydigan, aralashmaydigan, suv bilan reaksiyaga kirishmaydigan, qaynash haroratida parchalanadigan moddalar tozalanadi yoki ajratiladi.

Suv bug'i bilan haydashda quyidagi asbobi ishlatiladi.



5.4–rasm. Suv bug'i yordamida haydash laboratoriya asbobi

Neftni haydash. Tabiiy neft tarkibida hamma vaqt suv, mineral tuzlar va turli hil mexanik aralashmalar bo'ladi. Shuning uchun neftni haydashdan

oldin suv, tuz va boshqa aralashmalardan tozalash maqsadga muvofiq bo'ladi.

5.2-jadval

Neftni haydash natijasida olinadigan asosiy fraksiyalar

Fraksiyalar	Fraksiyalarning qaynash chegarasi °C	Uglevodorodlar molekulasidagi uglerod atomlarining soni
Benzin	20 – 200	4 – 12
Kerosin	175 – 275	9 – 16
Gazoyl	200 – 400	15 – 25
Surkov moylari	300 dan yukori (vakuumda haydaladi)	20 – 70

Laboratoriyada neftni haydash yo'li bilan birin-ketin fraksiyalarga ajratib, neft mahsulotlari olinadi. Bu usulni sanoatda tadbqiq etib bo'lmaydi. Bu usul juda unumsiz, ko'p mablag' sarflanadi va uglevodorodlarni molekulyar massasiga mos holda fraksiyalarga aniq ajratib berolmaydi.

5.3-jadval

Termik kreking gazlarining tarkibi (og'irlik foizlarda)

Modda	%
Metan	14
Etan	15
Propan	20
Butanlar	10
Etilen	4
Propilen	11
Butilenlar	10
YUkori uglevodorodlar	16
Jami	100

Neftni uzluksiz ishlaydigan naysimon asboblarda haydash usulida haydaladi. Qurilma ikkita asosiy qurilmadan – neft qizdiriladigan naysimon pech va dektifikatsiyalash kolannasidan iborat; bu kolonnada neft fraksiyalarga (distillyatlarga) – qaynash haroratlariga qarab, ayrim uglevodorodlar aralashmasiga benzin, ligroin, kerosin va boshqalarga ajraladi.

5.4-jadval

Katalitik kreking gazlarining o'rtacha tarkibi (og'irlik foizlarda)

Modda	%	Modda	%
Vodorod	1,2	n-butilenlar	13
Metan	6,5	izobutilen	13
Etilen	1,7	n- butan	6,5
Etan	5,5	n-aminlar	5,75
Propilen	11	izoaminlar	1,2
Propan	12	pentanlar	23
Izobutilen	1,3		

Rektifikatsiya usuli: Haydash ajralib chiqqan bug' kondensatsiya jarayoniga uchraydi, hosil bo'lgan kondensat distilyat yoki rektifikat deb ataladi. Rektifikatsiyali haydash, atmosfera bosimida yoki vakuum ostida olib boriladi. Hattoki, XIX asrning oxirlarida rektifikatsiya usuli bilan neft fraksiyalarga ajratilib identifikatsiya qilingan edi. Bular jumlasiga: pentan, izopentan, 2-metilpentan, 2va 3-metilgeksan, 2,3-dimetilbutan va qator past haroratda qaynovchi uglevodorodlar kiradi.

Ko'p komponentli aralashmani rektifikatsiya qilishda misol uchun benzinni xaydash jarayonida haroratning ixtiyoriy intervalida (5,6 yoki 10 °C da) kam miqdordagi komponentlarni tahlil qilish uchun qisman olib tekshirish mumkin. Laboratoriya sharoitida rektifikatsion kolonna ko'p pog'onali bo'lib, ajralishning aniqlik darajasi ko'p omillarga bog'liq. Bu qerda muhim ahamiyatga ega bo'lgan narsa nasadka formasi va materiali

bo'lib, u juda yaxshi ishlov berilgan yuzaga ega bo'lishi kerak, chunki unda bug'larning flegmalar bilan o'zaro to'qnashuvi sodir bo'ladi. Agar nasadkaning sifati qanchalik yaxshi bo'lsa, bitta nazariy hisoblangan tarelkaning balandligi shunchalik kam bo'ladi, buning hisobiga kolonnaning balandligi ham kamayadi. Flegma sonini ham to'g'ri tanlab olish o'ta muhim hisoblanadi. Flegma soni flegma hajmining bir vaqt oralig'ida olingan hajmning nisbatiga aytiladi.

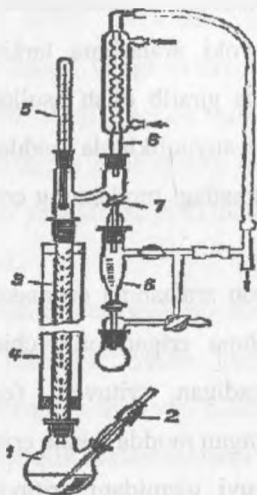
Rektifikatsiyalashning aniqligi bundan tashqari yana kolonna diametriga xamda boshqa konstruktiv xarakteristikalariga xam bog'liq. Boshqacha qilib aytganda, issiqlikdan izolyasiyalanganligiga ham bog'liq. Laboratoriya kolonnasining ish sharoitida effektivligini nazariy tarelkalar soni bilan baholash qabul qilingan. Amaliyotda foydalaniladigan komponentlarning tarkibiga qamrab, ya'ni aralashmalarga qarab tarelkalar soni 20 dan to 150 tagacha bo'lish mumkin.

Aralashma komponentlarining uchuvchanligi o'rtasidagi farq ancha katta bo'lsa, bunda oddiy haydash usulidan foydalaniladi. Oddiy haydash paytida suyuqlikning bir marta qisman bug'lanishi yuz beradi. Odatda bu usul suyuq aralashmalarni birlamchi ajratish hamda murakkab aralashmalarni keraksiz qo'shimchalardan tozalash uchun ishlatiladi.

Suyuq aralashmalarni komponentlarga to'la ajratish uchun rektifikatsiya usulidan foydalaniladi, ya'ni rektifikatsiya usuli bilan bir jinsli suyuq aralashmalarni komponentlarga ajratishda foydalaniladi. Rektifikatsiya jarayoni aralashmani bug'latishda ajratilgan bug' va bug'ning kondensatsiyalanishi natijasida hosil bo'lgan suyuqlik o'rtasida ko'p marotabalik kontakt paytidagi modda almashinishga asoslangan.

Suyuq aralashmalarni rektifikatsiya yordamida ajratish kolonnali apparatlarda olib boriladi, bunda bug' va suyuqlik fazalari o'rtasida uzluksiz va ko'p marotabalik kontakt yuz beradi. Fazalar o'rtasida modda

almashinish jarayoni boradi. Suyuq fazadan yengil uchuvchan komponent bug' tarkibida o'tadi, bug' fazasidagi qiyin uchuvchan komponent esa suyuqlikka o'tadi.



5.5—rasm. Rektifikatsiyalash qurilmasi:

1—kolba; 2—kapilyar; 3—kolonka; 4—izolyasiya; 5—termometr;
6—kondensator; 7—flegma va kondensatmiqdorlari orasidagi nisbatni
rostdlash krani; 8—yig'gich.

Rektifikatsion kolonnaning yuqorigi qismidan chiqayotgan bug' asosan engil uchuvchan komponentlardan iborat bo'lib, u kondensatsiyaga uchraganda so'ng ikki komponentga ajraladi. Kondensatning birinchi komponenti distilyat yoki rektifikat (yuqoridagi mahsulot) deb aytiladi. Kondensatning ikkinchi komponenti esa apparatga qaytariladi va u flegma deb yuritiladi. Hozirgi vaqtda kimyoviy texnologiyaning ko'pchilik sohalari ayniqsa neft sohasida shuningdek, organik sintez, izotoplar, polimerlar, yarim o'tkazgichlar va hokazolar toza mahsulot ishlab chiqarishda rektifikatsiya keng qo'llaniladi. Bundan tashqari spirt, vino, likyor—aroq va efir moylari ishlab chiqarishda ham rektifikatsiyadan foydalaniladi.

5.3—§. Neft mahsulotlarini ekstraksiya usuli bilan tozalash va ajratish

Ekstraksiya – bu moddalarni aralashmalardan erituvchilar bilan ajratib olish usuli bo‘lib, bitta moddani aralashmalardan toza holda ajratib olish yoki kondratsiyalash yoki aralashma tarkibidagi hamma moddalarni alohida–alohida toza holda ajratib olish usulidir. Ekstraksiya usuli ikkita bir–birida aralashmaydigan suyuqliklarda moddaning taqsimlanish qonuniga va tozalanayotgan aralashmadagi moddaning erituvchilarda har xil erishiga asoslangan.

Ajralishi zarur bulgan aralashma eritmasini yoki emulsiyani ajratish voronkasiga solib aralashma erigan erituvchida aralashmaydigan, lekin moddani yaxshiroq eritadigan erituvchi (ektragent)dan ozroq solib chaykatsak, ajratib olinayotgan modda ikkala erituvchi orasida taksimlanadi. Moddaning yuqori va quyi qismidagi erituvchilaridagi konsentratsiyasi nisbati o‘zgarmas kattalik bo‘lib taqsimlanish koeffitsienti (K) deyiladi. (K) taqsimlanish koeffitsienti modda hamda erituvchining tabiatiga bog‘liq, lekin aralashmadagi moddaning dastlabki miqdoriga (konsentratsiyasiga) va erituvchi tabiatiga bog‘liq emas. (Nernst taqsimlanish qonuni).

$$K = C_x / C_y$$

Bu erda ; Sh – moddaning ekstragentdagi konsentratsiyasi

S_u – moddaning aralashma eritilgan erituvchidagi konsentratsiyasi

K – taqsimlanish koeffitsienti

Erituvchini ma‘lum miqdoridagi moddani to‘laroq ajratib olish uchun erituvchi qayta–qayta ekstraksiya qilish kerak. Qattiq moddalarni aralashmadan kamroq miqdordagi erituvchi bilan qayta–qayta ekstraksiya qilib ajratib olish mumkin. Bu usul agar xona haroratida olib borilsa

migratsiya, qizdirish bilan olib borilsa, **digerirlash**, agar to'xtovsiz **ekstraksiya** qilinsa **perkolyasiya**, **perforatsiya** deyiladi.

Migratsiyada maydalangan qattiq moddani erituvchi bilan aralashtirib turib ma'lum vaqt saqlab keyin filtrlanadi. Filtrga tushgan moddani kolbadagiga qayta qo'shib ustiga yangi erituvchi solib ma'lum vaqtdan keyin ya'ni filtrlaymiz. Bu ishini modda tula ajralguncha aytaramiz. Ekstraksiya usuli bilan moddaning to'la ajratib olinganligini shu moddaga xos maxsus rangli reaksiyalar yordamida yoki modda rangli bo'lsa rangning o'zgarishiga qarab aniqlanadi.

Yuqorida aytganimizdek ekstraksiyalash deb – eritmalar yoki qattiq moddalar tarkibidan bir yoki bir necha komponentlarni erituvchilar yordamida ajratib olish jarayoniga aytiladi. Ekstraksiyalash jarayoni ham asosan rektifikatsiya kabi suyuqlik aralashmalarni ajratish uchun ishlatiladi. Bu usullarni qaysi birini tanlash aralashma tarkibidagi moddalarning xossalriga bog'liq. Rektifikatsiyalashda odatda issiqlik kerak. Ekstraksiyalashda esa issiqlik talab etilmaydi. Aralashma komponentlarining qaynash haroratlarga beqaror bo'lsa, bunday xollarda ekstraksiyalash jarayoni qo'llaniladi. Ekstraksiya usulida tanlab olingan erituvchining zichligi ekstraksiyalanishi lozim bo'lgan suyuqlik zichligidan kam bo'lishi shart. Ekstraksiyalash jarayonida eritma va erituvchi o'zaro ta'sir ettirilganda ikkita faza hosil bo'ladi. Ajratib olingan modda erituvchidagi eritmasi ekstrakt, dastlabki eritma qoldig'i esa rofinat deyiladi. Rofinat tarkibida ma'lum miqdorda erituvchi bo'ladi.

Bu usulni kamchiliklari: qo'shimcha erituvchini ishlatish va uni regeneratsiya qilishni tashkil etish apparat sxemasini murakkablashtiradi va ekstraksiyalash jarayonini kimyo, neftni qayta ishlash, neft kimyosi va sanoatning boshqa tarmoqlarida keng qo'llaniladi. Shuningdek organik moddalarni sintez qilishda chiqindi suvlarini tozalashda keng qo'llaniladi.

5.4–§. Neft va gazni absorbsiya, adsorbsiya usullarida tozalash

Absorbsiya – bug‘, gaz yoki tutunli gazlarning hamda bug‘–gaz aralashmalaridagi bir yoki bir necha komponentlarning suyuqlikka yutilish jarayoniga aytiladi. Yutilayotgan gaz absorbtiv, yutuvchi suyuqlik absorbent deyiladi. Absortiv va absorbentning o‘zaro ta’siriga ko‘ra absorbsiya jarayoni ikki xil bo‘ladi.

- 1) Fizik absorbsiya
- 2) Kimiyoviy absorbsiya (xemosorbsiya)

1) Fizik absorbsiyada yutilayotgan gaz bilan absorbent o‘zaro bir –biri bilan kimyoviy birikmaydi. Agar yutilayotgan gaz absorbent bilan o‘zaro birikib, kimyoviy birikma hosil qilsa xemosorbsiya deyiladi. Fizik adsorbsiya ko‘pincha qaytar jarayondir, ya’ni suyuqlikda yutilgan gazni ajratib olish mumkin bo‘ladi, bu xol desorbsiya deyiladi.

Absorbsiya bilan desorbsiya jarayonlarini uzluksiz olib borish natijasida yutilgan gazni toza holda ajratib olish va yutuvchi absorbentni bir necha marta qayta ishlatish imkoni tug‘iladi. Absorbtiv va absorbent arzon va ikkilamchi mahsulot bo‘lgani uchun ular jarayondan keyin qayta ishlatilmaydi.

Absorberlarda kontakt yuzalar fazasida boradi. shu yuzaning o‘lchamlariga qarab absorberlar 4 ta guruhga bo‘linadi.

- 1) Sirtiylar yoki plyonkali absorber
- 2) Nasadkali absorber
- 3) Torelkali yoki barbotajli absorber
- 4) Sochiluvchan absorber

1) Sirtiylar absorberlar. Bu absorberlar yaxshi eriydigan gazlarning suyuqlik hajmda yutilishida ishlatiladi. Bunda apparatlarda haratkatsiz va juda sekin harakatlanayotgan suyuqlik yuzasidan gaz o‘tadi.

2) Plenkali absorberlar. Bu absorberni tuzilishi sirtiyl absorberlarga nisbatan ixcham, plyonkali absorberlarda fazalarning kontakt yuzasi oqayotgan suyuqlik plyonkalari orqali hosil qilinadi. Bu absorberlar quyidagi turlarga bo'linadi.

a) Trubali absorber

b) Listli-nasadkali absorber

v) ko'tariladigan suyuqlik plenkali absorberlar

Sanoatda adsorbsiya quyidagi maqsadlarda ishlatiladi.

1) Gaz aralashmalaridan qimmatbaho komponentlarni (masalan: krekinglangan gazlardan yoki metan pirolizidan atsetilenni; koks gazi aralashmasidan olingan, benzolni; neftni qayta ishlash natijasida hosil bulgan gaz aralashmalaridan har hil uglevodorod vash u kabilarni) ajratib olishda;

2) Komponentlarni har xil zaharli moddalardan tozalash uchun (mineral ug'itlarni olishda hosil bulgan gaz aralashmalarini fluor birikmalaridan, ammiak sintez qilganda azot-vodorod aralashmalari-ni SO va SO_2 oksidlardan tozalashda) ;

3) Tayyor mahsulotlar masalan SO_3 va azot oksidlar, HCl ning suvda yutilishi natijasida sulfat, azot xlorid kislotalar olishda ishlatiladi.

Adsorbsiya usuli. Gaz aralashmalari hamda eritamalarida bir va necha komponentlarning g'ovaksimon qattiq jismlar yuzasi bo'lib (adsorbentda) yutilish protsesi adsorbsiya deyiladi. Yutiluvchi modda adsorbant yoki adsorbativ deyiladi. Har bir adsorbent murakkab aralashmalarda ma'lum komponentlarni yutib, aralashmaning boshqa komponentlariga ta'sir qilmaydi. Demak, adsorbentlar tanlovchanlik qobiliyatiga ega. Yutitlgan modda adsorbentdan desorbsiya yo'li bilan ajratib olinadi.

Adsorbtsiya jarayoni ko'pincha gaz va suyuqlik aralashmalaridagi yutilayotgan komponentning konsentratsiyasi kam miqdorda bo'lganda, adsorbtsivni butunlay ajratib olish uchun qo'llaniladi. Agar yutilayotgan komponentning konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, u holda adsorbtsiya jarayoni qo'llaniladi.

Adsorbtsiya jarayoni ikki xil: fizik va kimyoviy (xemosorbtsiya) bo'ladi. Fizik adsorbtsiyada adsorbent va yutilayotgan komponent o'zaro kimyoviy jihatdan ta'sir qilmaydi. Kimyoviy adsorbtsiya prosesida adsorbent bilan yutilayotgan moddaning molekullari o'zaro ta'sirlashib, adsorbentning yuzasida kimyoviy birikma hosil bo'ladi.

Klassifikatsiyalash jihatdan adsorbentlarni uch turga bo'lish mumkin:

Birinchi turi: nospetsifik adsorbentlar, ularga grafitlangan qurum kiradi. Bu turdagi adsor, bentlar sirtida almashinishga qodir funksional guruh va ionlar bo'lmaydi. Yuqori molekullari uglevodorodlarni, masalan, polietilenni ham shu turga kiritish mumkin.

Ikkinchi turi: spetsifik adsorbentlar, ularning sirtida) ma'lum joylarda musbat zaryadlar, masalan silikagellarda gidroksil guruhlar, seolitlarda kationlar to'plangan bo'ladi. Bu turdagi adsorbentlarga ayrim chetki zvenolarida elektron zichligi to'plangan molekullar bilan o'ziga xos ta'sirlanish xarakterlidir.

Uchinchi turi: sirtida elektron zichligi to'plangan bog'lanishlar yoki atomlar guruhlari bo'lgan spetsifik adsorbentlar. Bunday adsorbentlar nospetsifik adsorbentlar sirtiga elektron zichligi to'plangan molekullarning monoqatlamini joylashtirish yo'li bilan olinadi. Bu turdagi adsorbentlarga qutbli serg'ovak polimerlar kiradi.

Adsorbentlardagi xromatografik zonalarining yuvilib ketish sabablarini ko'rib chiqishda shuni nazarda tutish kerakki, adsorbtsiya izotermasi

ko'pincha to'g'ri chiziqli shaklida bo'lmaydi, natijada zonaning orqa tomoni asimetrik yuvilib ketadi va xromatogrammada «dum» lar paydo bo'ladi.

Adsorbentlar kamdan-kam hollarda barcha aytilgan talablarga javob beradi. Adsorbentlarning ayrimlari ba'zi moddalarni qaytmas tarzda yutadi, boshqalari katalitik ta'sir ko'rsatadi, uchinchlari xromatografiyalanuvchi moddalarning polimerlanishiga imkon beradi. Shuning uchun gaz-adsorbsion xromatografiyada, ko'pincha, adsorbentlarni modifikatsiyalashdan foydalaniladi. Adsorbentlar quyidagicha modifikatsiyalanadi:

- 1) kislotaga, ishqor yoki anorganik tuzlar bilan ishlav berish;
- 2) qutbli adsorbentlar sirtidagi gidroksil guruhlarini xlor bilan yoki boshqa moddalar vositasida bog'lash;
- 3) suv bug'i bilan to'yintirish;
- 4) geometrik modifikatsiyalash.

Birinchi usul xalaqit beruvchi aralashmalarni, masalan silikagel kabi adsorbentlardagi metall oksidlarini chiqarib yuborishni ta'minlaydi.

Ikkinchi usulda adsorbent sirtida joylashgan faol guruhlar nafaol guruhlariga almashtiriladi. Masalan, silikagelni silanlashda gidroksil guruhlar nafaol metall guruhlariga almashinadi.

Uchinchi usulda adsorbentlarning dezaktivatsiyasi, ya'ni faolligining kamayishi sodir bo'ladi. Masalan, suv bug'lari miqdorini o'zgartirish natijasida alyuminiy oksidining adsorbsion faolligini o'zgartirish mumkin. Bundan tashqari, adsorbent yuzasiga bug'lanmaydigan organik suyuqliklar kiritish ularning faolligini pasaytiradi. Bu usul quruq tashuvchi yuzasiga suyuq faza kiritish singaridir. Geometrik modifikatsiya usuli adsorbentlarni 900–1000°C da qizdirishdan iborat bo'lib, bunda qovushib qolish natijasida adsorbentdagi g'ovaklarning strukturasi o'zgaradi va ultrag'ovaklar yo'qolib, adsorbent sirtida faqat yirik g'ovaklar qoladi.

Keyingi vaqtlarda qattiq inert tashuvchi yuzasiga adsorbent changini o'tkazish orqali adsorbentlarni modifikatsiyalash usuli keng tarqalmoqda. Adsorbent changini kapillyarning ichki devorlariga ham shimdirish mumkin. Bunda gaz–suyuqlik kapillyar xromatografiyasi gaz–adsorbsion kapillyar xromatografiyasiga aylanadi.

Gaz–adsorbsion xromatografiyada turli markali silikagellar, faollantirilgan ko'mir, grafitlangan qurum singari qutbli adsorbentlar ishlatiladi. Molekularining geometrik o'lchamlari turlicha bo'lgan moddalar aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish uchun, ko'pincha molekulyar elaklardan–seolitlardan foydalaniladi. Keyingi vaqtlarda adsorbentlar sifatida g'ovak polimerlar tobora kengroq ishlatilmoqda.

Silikagel: kapillyar strukturali gidrofil sorbent bo'lib, uning adsorbsion qobiliyati yuzasida joylashgan silanol =SiON guruhlarining mavjudligi tufaylidir, bu guruhlar sorbat molekulari bilan vodorod bog'lanish hosil qiladi.

Alyuminiy oksidi: katta solishtirma yuzali qutbli, sorbent bo'lib, organik adsorbentlarga nisbatan uning issiqqa chidamliligi yuqori va adsorbsion sig'imi kichikroq bo'ladi.

Seolitlar: kristall panjarasidagi g'ovaklarining o'lchamlari muayyan va o'zgarmas bo'lgan sintetik sorbentlar bo'lib, ular molekulyar elaklar deyiladi.

G'ovak shishalar: g'ovaklari bir–biri bilan tutashib bir fazoviy panjara hosil qilgan borosilikat shishalardir. Ular qattiq inert tashuvchilar sifatida gaz–suyuqlik xromatografiyasida ishlatiladi. G'ovak shishalarning adsorbsion xossalari ularda silanol guruhlar mavjudligi tufayli bo'lib, bu guruhlar molekulasida elektrodonor funksional guruhlar bor moddalar bilan vodorod bog'lanish hosil qiladi. G'ovak shishalarning shu maqsadda ishlatiluvchi boshqa materiallardan asosiy farqi ularning kimyoviy inertligi.

g'ovaklarining o'lichamlarini nazorat qilish mumkinligi va regeneratsiya qilish osonligidadir.

Faollantirilgan ko'mirlar: juda serg'ovak tuzilgan adsorbentlar bo'lib, ular uglevodorodlar va ularning hosilalarini, aromatik birikmalarni, bo'yoq moddalarni tanlab adsorbilaydi (yutadi). Quyi spirtlar, karbonat kislotalar va murakkab efirlarni kamroq yutadi.

Grafitlangan qurum: odatdagi qurumga 3000 °C da vakuumda yoki inert gaz muhitida ishlov berish orqali olinadi. Grafitlangan qurum sirtining adsorbsion xossalari grafit guruhining adsorbsion xossalariga juda yaqin bo'lib, ular nospetsifik adsorbentlar qatoriga kiradi.

Polimer sorbentlar: keyingi vaqtlarda gaz xromatografiyasida keng ishlatila boshlandi. Stirol, etilstirol va divinilbenzol asosida tayyorlangan g'ovak materiallar eng ko'p ishlatiladi. G'ovak polimerlar mexanik jihatdan pishiq, sirti katta, tanlovchanligi kuchli va termik jihatdan ancha barqaror bo'ladi.

G'ovak polimerlar: juda tanlovchan adsorbentlar sifatida gaz-adsorbsion va suyuqlik-adsorbsion xromatografiyasida ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratishda, shuningdek, gaz-suyuqlik xromatografiyasida tashuvchi sifatida ishlatiladi.

Yuza qatlamli sorbentlar: keyingi vaqtlardagina ishlatila boshlandi. Faol moddalari tashuvchining faqat tashqi yuzasida bir tekisda taqsimlangan sorbentlar yuza qatlamli sorbentlar deyiladi. Faol modda sifatida qattiq yoki suyuq sorbent xizmat qilishi mumkin. Sorbent qatlamining yupqaligi va yutiladigan moddalarning sorbentga etib borishi osonligi tufayli sorbentlarning sirt qatlamlarida massa uzatishga qarshilik kamayadi va demak, sorbsion qatlamda turish vaqti qisqaradi. Bu esa xromatografik kolonkaning samaradorligi ortishiga olib keladi.

Yuzasi g'ovak adsorbentlarda (YUG'A): chuqur g'ovaklar bo'lmagani sababli g'ovaklardagi harakatchan fazada moddalarning tutilib turish vaqti qisqaradi va massa almashish tezligi ortadi. YUG'A jarayonni muvozanatga yaqin sharoitlarda, yuvilib ketish tezligini susaytirmay olib borish imkonini beradi. Bulardan tashqari, YUG'A mexanik puxtaligi katta bo'ladi, chunki ularning o'zagi odatda shisha soqqachalardan iborat bo'ladi. YUG'A juda yaxshi regeneratsiyalanadi va oqimga nisbatan oz qarshilikka ega.

YUG'A ning adsorbsion xossalari yuza g'ovak qatlami sifatida ishlatiluvchi moddaning tabiatiga bog'liq. Xossalarning majmui jihatdan YUG'A lar selektiv va juda samarali adsorbentlar sifatida hozirgi yuqori tezlikli suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi (SAX) da ishlatish uchun eng yaroqli adsorbentdir.

Adsorbent tanlashda SAX da yuzaga keluvchi quyidagi uch muammoga e'tiborni qaratish zarur:

- 1) aniqlanuvchi moddalarning kolonkada adsorbent bilan kimyoviy yoki katalitik ta'sirlanishi natijasida yo'qolishi yoki o'zgarishi;
- 2) adsorbent ishlashini tiklash qiyinligi
- 3) kolonkaning barqaror ishlamasligi.

Ishlatiladigan adsorbentlar odatda kislota yoki asos xossalarga ega bo'ladi. Shu sababli muhit rN iga sezgir xromatografiyalanuvchi moddalar o'zgarib qolishi mumkin.

Kristallantirish usuli – Qattiq organik moddalarni ko'pincha kristallantirish yo'li bilan tozalanadi.

Kristallantirish—biror qattiq moddani ma'lum bir erituvchida qaynoq holda eritib, sovutilganda asosiy moddaning aralashmalardan tozalanib yana qattiq holda o'tishidir.

Har xil moddalarning kristallanish tezligi turlicha bo'ladi. Bazan modda butun kristallanishi uchun uzoq vaqt talab qilinadi. Kristallga tushirilgan moddani qayta tozalash maqsadida kayta kristallanadi.

Kristallantirish uchun erituvchilar tanlash. Moddalarni kristallantirishda erituvchilarni kayta tanlash katta ahamiyatga ega. Kristallantirishga erituvchi sifatida suv, etil va metil spirt benzin, petroley, benzol, efir, muz, sirka kislota, xloroform, etilatsetat, va boshqalar yoki erituvchilarning ma'lum nisbatdagi aralashmalari ishlatiladi.

—birinchidan tozalanayotgan moddadagi aralashmalarni toza eritishi lozim. Modda bilan aralashmalarning eruvchanligi o'rtasidagi farq qanchalik katta bo'lsa, tozalanish shuncha yaxshi natija beradi;

—ikkinchidan tozalanayotgan moddaning eruvchanligi harorat ko'tarilishi bilan keskin ortishi kerak; shundagina olinayotgan moddaning miqdori yaxshi chiqadi;

—uchinchidan tozalanayotgan moddaning oddiy haroratdagi eruvchanligi o'rtacha bo'lishi kerak. Agar moddaning olingan erituvchidagi eruvchanligi yaxshi bo'lsa, uning ko'p qismi qo'r eritmada (matochnikda) qolib ketadi.

Kristallarni ajratish. Hosil bo'lgan kristallarni qo'r eritmadan (matochnikdan) ajratib olish maqsadida odatda kamaytirilgan bosimda filtrlash (vakuumda filtrlash) usuli qo'llaniladi. Bu ishini bajarish uchun Bunzen kolbasi bilan shotta yoki Byuxner voronkalaridan tuzilgan vakuumda filtrlash asbobi ishlatiladi. Kam miqdordagi moddalar esa maxsus probirkasimon surgich idishda vakuumda filtrlanadi. Bunda vakuumda filtrlash uchun suv nasosidan foydalaniladi. Filtr kog'oziga ta'sir kilmaydigan organik erituvchidagi yoki suvli eritmadagi moddalarni filtrlashda oddiy filtr kog'ozini ishlatiladi. Konsentrlangan ishqor va kislotali eritmalar shisha paxtasi, asbest yoki shotta varonkasi yordamida filtrlanadi.

Qo'r (matochnik) eritmaları haydab quyultirish va sovitish bilan yana bir oz miqdorda kristallar olib, modda miqdorini oshirish mumkin. Olingan kristallarni yanada tozalash uchun ular odatda qaytadan kristallantiriladi.

Tayanch so'z va iboralar

Haydash, ekstraksiya, kristallizatsiya, absorbsiya, adsorbsiya, rektifikatsiya, voronka, filtrlash, vakuum, g'ovak, sorbent, seolit.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar:

1. Neftni haydash usullari haqida nima bilasiz?
2. Ekstraksiya usullari mohiyatini tushuntiring?
3. Kristallizatsiya usulidan qachon foydalaniladi?
4. Absorbsiya deganda nimani tushunasi?
5. Adsorbsiya usuli ularning turlari haqida nima bilasiz?
6. Rektifikatsiya usulidan qachon foydalaniladi?
7. Gazlar qaysi usulda tozalanadi?
8. Neft nima uchun absorbsiya va adsorbsiya usullarida tozalanadi?

VI – bob. NEFT ALKANLARI

6.1–§. Neft va yo'ldosh gazlardagi alkanlarning miqdori

Neft tarkibida mavjud bo'lgan alkanlar tuzilishi va tarkibiga ko'ra gazsimon, suyuq yoki qattiq holatdagi moddalardir. Gazsimon alkanlar zanjirida birtadan to'rttagacha uglerod (C_1-C_4) atomlarni saqlaydi va ular tabiiy va yo'ldosh gazlar tarkibiga (metan, etan, propan, butan, izobutan) kiradi. Tarkibida 5 tadan–15 tagacha ($C_5 - C_{15}$) uglerod atomini saqlagan birikmalar suyuq moddalardir. n -alkanlar geksadekandan (C_{16}) boshlab qattiq moddalar hisoblanadi, qachonki ular odatdagi haroratda neftda erigan yoki kristall holatda bo'lib yuqori haroratli fraksiya hisoblanadi.

Ko'pchilik neftlar o'z tarkibida to'yingan uglevodorodlar (alkanlar, metan uglevodorodlar yoki alkan uglevodorodlar deb ham ataladi), sikloalkanlar (naften uglevodorodlar) va aromatik (arenlar) uglevodorodlarni saqlaydi.

Neft qaysi kondan qazib chiqarilganligiga qarab tarkibi turlicha bo'ladi. Masalan, O'zbekistonda Farg'ona vodiysi va Rossiyaning Volgograd oblastidagi neftlar. Ayrim hollarda bir regiondan qazib olingan ikki neft namunasi tarkibi jihatidan o'zaro keskin farq qilishi mumkin.

To'yingan uglevodorodlar (C_nH_{2n+2}) qatoridagi alkanlar hamma neft tarkibida mavjud bo'lib, uning fraksiyalarining asosiy tarkibiga kiradi. Metan neftning uglevodorodlar fraksiyalariga bir tekisda taqsimlanmaydi. Ular, asosan, neft gazlari va benzin, kerosin fraksiyalarida konsentrlangan bo'ladi. Moy fraksiyalarda esa ularning miqdori keskin kamayadi. Ayrim neftlarning yuqori fraksiyalarida amalda alkanlar bo'lmaydi.

Neftda alkanlarning umumiy mikdorini 25–30 % (erigan gazlarni hisoblaganda) tashkil etadi. Erigan holatdagi uglevodorodlarni hisoblaganda alkanlar miqdori ba'zi neftlarda 50–70 % ga ortadi. Shuningdek, neftlar

borki, ularda alkanlar miqdori faqat 10–15 % bo'ladi. Rosiyada Ozeksuat (Stavropol o'lkasi) neftlari nisbatan alkanlarga boydir, mangishlak, grozninsk parafinsimon, ba'zi bir Embensk va shinbaev, Maykom, Tuymazin, Buguruslan, Romashkin, Markovsk va boshqalar, hamda O'zbekistonda Fargona, Mingbuloq, Ko'kdumalok, Jarqo'rg'on neftlari alkanlar tarkibi (6.1–jadvalda) keltirilgan.

6.1–jadval

MHD asosiy tumanlaridagi tipik neftlar alkanlar tarkibi

Neftli davlatlar	350 °C gacha haydaladigan fraksiya unumi, %	Parafin miqdori, %	28–200 °C fraksiyada hisob–langan alkanlar miqdori yig'indisi, %	
			Normal holatdagi	Tarmoqlangan holatdagi
O'zbekiston	42–55	yuqori parafinli	50 – 60	
Azərbayjan	38–59	0,32–0,96	27 gacha	23 gacha
Belarusiya	40,2–59,3	6,0	n–alkanlar ko'p uchraydi	
Tatariston	40–47	–	55–69	
Qozog'iston Mangishlak	30–50	9,0–29	20–58	

Neftda o'rtacha molekulali massali fraksiya miqdori ortishi bilan ulardagi alkanlar miqdori kamayadi. 200–300 °C oralig'ida haydaladigan o'rtacha fraksiya, ular odatda 55,0– 61,0 % (kam bo'lmagan), 500 °C da esa qoida bo'yicha bu uglevodorodlar mikdori 19,0–5,0 % gacha kamayadi. Mang'ishlak yarim orolida yuqori parafinli neft bundan istisno, ya'ni bunga kirmaydi. Shunday qilib, Uzensk neftida temperatura ortishi bilan fraksiyalarni ajratish, uglevodorodlarning miqdori ortishi, og'ir fraksiyalarda esa doimo kamayishi namoyon bo'ladi.

Neftdagi alkanlar mikdori konning joylashgan o'rniga ham bog'liq. Masalan keng fraksiyada 300 °C gacha ularning miqdori Mangishlak neftida

88 % gacha, Sibir neftida 53,71 % gacha, Tataristonda 55 % va Boku neftida 30–40 % gacha etadi. Yuqori fraksiya neft alkanlari parafinlar, gohida serezin qattiq modda hisoblanadi.

Neft alkanlari normal va tarmoqlangan tuzilishli izomerlar holida bo'ladi, ularning nisbiy miqdori neft turiga bog'liq. Shunday qilib, neftda alkanlarni keng oraliqda o'zgarishlari gohida 50 % ni tashkil etadi va bu ko'proq izomerlar miqdoriga bog'liq, ayniqsa ikki holatda joylashgan metil guruhli izomerlar joylashgani ko'proq. Uchinchi holatda o'rinosar saqlagan izomerlar miqdori bir muncha past. Mono – almashingan izomerlar ichida ikki yoki uch holatda o'rinosarlar joylashgan izomerlar asosiy miqdorni tashkil etadi. Bir uglerod atomida ikki almashingan izomerlar keng tarqalmagan, simmetrik tuzilishga ega izomerlar miqdori ortiq bo'ladi. Shuningdek, yon zanjiri metil guruhiga nisbatan uzun bo'lgan alkanlarning izomerlari oz miqdorda mavjud ekanligi aniqlandi. Bu qoidadan istisno ravishda, masalan, Rossiyaning Krasnodar o'lkasidagi Anastashev nefti va Neften Kamni neft konlarida kuchli tarmoqlangan uglevodorodlar topildi, hozirgi vaqtda Anastashev neftida geksan, geptan va oktan amalda uchramaydi.

Neften tabiatli neftlar asosan 75 % izo– tuzilishli alkanlarni saqlaydi. Jirnovsk nefti benzinida tarmoqlangan uglevodorodlar uchida 2– almashinganlari tajribada aniqlandi. Jirnovs neftida oddiy sikloalkanlar (siklopentan va siklogeksan) uchramaydi.

Neften kamni koni neftidan olingan benzinda topilgan hamma alkanlarni yarmidan kami uchlamchi uglerod atomini saqlagan, tarmoqlangan alkanlar qismiga, so'ngra ikki almashingan uglevodorodlarga, uch almashinganiga juda kam qismi to'g'ri keladi.

Neftning turli fraksiyalarida tarmoqlangan alkanlar tekis taqsimlanmagan. Masalan, AQSH ning Ponka–Siti neftida 50 % C₆–C₁₀

fraksiya miqdoriga, 32,2 % esa C_{11} – C_{17} fraksiyaga, faqat 10,8 % – C_{18} – C_{25} fraksiyaga to'g'ri keladi Bu neftda tarmoqlangan alkanlar yig'indisiga nisbatan hisoblaganda C_{26} – C_{38} uglevodorodlar 5,9 % ni tashkil etadi.

Ponka–Siti nefti 140–180 °C haroratda haydaladigan fraksiya–sidagi uglevodorodlar individual tarkibi yangi usullarda o'rganildi. Alkanlar va sikloalkanlardan 49 tasi ajratib olindi va identifikatsiya qilindi, ular hamma uglevodorodlarni 84 % ini yoki neftni 10 % ga hisoblaganda undan tashqari 12 ta mumkin bo'lgandan 6 ta 2,4, 2,5, 2,6, 3,4, 4,4, 4,5 dimetiloktan borligi aniqlandi. Qolgan 6 ta 2,2, 2,3, 3,3, 3,5 va 3,6– dimetiloktan neft tarkibida juda kam miqdorda uchraydi. Neft ikkita uglevodorodni 2,6– dimetiloktan va 2– metil 3– propil geksanni (0,55 va 0,64 %) odatdagidan ko'p miqdorda saqlaydi. Ularning birinchisi atsiklik izoprenoidlar analogini gidridlab olish mumkin, ikkinchisini monotsiklik terpen – sil'vitrandan olish mumkin. Boshqa uglevodorodlarga nisbatan ularni har birini miqdori foizning yuzdan bir qismidan oshmaydi.

Juda katta gaz konlari Kanada, Buyuk Britaniya, Norvegiya, Fransiya, Pokiston, Eron va boshqa davlatlarda, nihoyatda katta konlar Niderlandiyada (Graningel), Aljirda (Xassiriel), Eronda (Pazenun, Pore, Kangan) joylashgan. Qator katta neft konlari Meksikada (Bormedus, Nikomtanek) ochildi, ularda erigan gaz va gazokondensatni katta qo'ri mavjud.

Gaz sanoati xom ashyo bazasi yaratish 1950– yillarda Ukraina, shimoliy Kavkaz, O'zbekistondagi Farg'ona konlari hisobiga gaz qazib chiqarish o'sib bordi. Ukrainada shebelinsk, shimoliy Stavropol', O'zbekistonda Gazli konlari kabi qator katta konlar ochildi. Bu vaqtda G'arbiy Sibir va Yakutiyadagi birinchi dastlabki konlar ochildi. Sharqiy Sibirdagi Urengoy koni tabiiy gazga boy kon hisoblanadi. Bu gaz o'zida vodorod sulfid saqlamaydi, u asosida sharqiy Sibir, G'arbiy Evropa gaz quvuri magistralini tashkil etish taklif qilingan.

6.2–§. Neft tarkibidagi gazsimon alkanlar

Gazsimon alkanlar gazlar qazib olinadigan joyga bog'liq holda tabiiy, yo'ldosh va gazokondensat gazlarga bo'linadi.

Tabiiy gazlar toza gaz konidan qazib olinadi. Ular asosan metan va oz miqdorda etan, propan, butanlar, pentanlar va azot, vodorod sulfid, azot (II)–oksid gazlari aralashmasidan tashkil topgan ba'zi gaz konlaridagi aralashmalar tarkibi (6.2– jadvalda) keltirilgan. Bu gazlar quruq gazlar guruhiga kiradi. Metan miqdori asosan 93,0 – 98,0 % ga, etan va propan oz miqdorni tashkil qiladi. Nisbatan yuqori molekullari uglevodorodlarni miqdori, asosan juda oz miqdorda kuzatiladi, ba'zi gazlarda ularni miqdori yuqori bo'lishi ham mumkin. Shuningdek gazlarda SO va azot gazlari aralashmasi oz miqdorda bo'ladi.

6.2–jadval

Ba'zi tabiiy gaz konlarining hajmi tarkibi (foizda)

Gaz konlari	CH ₄ %	C ₂ H ₆ %	C ₃ H ₈ %	C ₄ H ₁₀ %	C ₅ H ₁₂ %	CO ₂ %	H ₂ va siyrak gazlar
Fag'ona	63,0	–	27,3	–	–	3,0	–
Gazli	94,9	3,5	0,9	0,6	–	–	–
Saratov	94,7	1,80	0,25	0,05	–	3,0	3,0
Maykop	53,6	14,2	11,7	8,2	5,4	6,9	–
Krasnokamsk	19,4	–	48,6	–	–	0,4	–
Stavropol	98,0	0,61	0,44	0,05	–	0,9	–
Melnikova	88,0	–	0,8	–	–	–	–
Dashava	98,3	0,33	0,12	0,15	–	–	0,6
Urengoy	98,5	0,10	Yuqi	yuqi	yo'q	0,21	1,116
Medvej	98,6	0,35	0,02	0,003	0,04	0,22	0,017
Komsomolsk	97,8	0,15	0,004	0,001	yo'q	0,28	1,74
Zapolyarn	98,5	0,20	0,05	0,012	yuqi	0,50	0,70

Yo'ldosh gazlar neft bilan birgalikda qazib olinadi. Neft chiqishida uni yuzasidagi gaz bosim kamayishi bilan neftdan ajraladi. Yo'ldosh gazlar yog'li hisoblanib, gaz benzin deb ataladigan Yengil benzin ishlab chiqarish uchun manba bo'lib xizmat qiladi.

6.3– jadval

Neft tarkibidagi yo'ldosh gazlarning hajmiy tarkibi, %

Gaz konlari	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	N ₂	N ₂ + siyrak gazlar
Tuymazin	41,0	19,5	18,3	6,4	2,8	–	–	12,0
G'arbiy Kush Dag	86,8	4,5	3,0	2,0	3,2	0,4	–	0,1
Anastasnensk	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	5,0	–	0,1
YAngi Dmitrovsk	69,2	10,0	10,0	5,0	5,0	0,7	–	0,1
Sokolov–Gorsk	53,0	9,0	11,2	10,0	5,8	1,0	–	10
shpakovsk	41,2	15,0	15,8	6,9	4,0	0,1	–	17
Bavlinsk	38,5	21,0	20,0	8,0	3,5	0	–	9,0
YAblovsk Otag	29,6	16,0	16,5	8,8	3,5	0,6	–	27,0
Ishimbaevsk	53,6	14,9	12,7	7,7	2,6	0,8	4,0	3,7
Romashkinsk	46,5	21,4	14,4	4,5	2,2	–	–	17,0
Muxanovsk	31,4	19,0	22,0	9,5	5,0	4,0	0,1	9,0
groznensk	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–	–	–
Apsherovsk yarim oroli	90,0 –94,0	0,1 – 3,0	0,1– 0,8	1,6	0,3– 2,0	1,0– 8,0	–	–

Gaz fraksiyalash qurilmasi (GFQ) neft – zavod gazlaridan neftni ajratishda quyidagi uglevodorod (90–96 % tozalikdagi) fraksiyalar olinadi.

– etan – piroliz uchun xomashyo, moylarni deparafinlash qurilmasi uchun sovutuvchi, ksilol va boshqalar ajraladi;

- propan – piroliz uchun xomashyo. Siqilgan gaz olinadi, ya'ni sovutuvchi;
- izobutan – sintetik kauchuk sanoati va alkillash uchun xomashyo;
- *n* – butan – piroliz uchun xomashyo, sintetik kauchuk sanoati maishiy siqilgan gaz komponenti;
- izopentan – izopren kauchuk sanoati va yuqori oktanli benzin komponenti uchun xomashyo;
- *n* – pentan – etil spirt olish, piroliz va izomerlash jarayonlari uchun xom-ashyo.

O'zbekiston g'arbida, Rossiyaning Tyumen' viloyati shimolida katta gaz koni qidirib topildi. Komi respublikasi sharqida, Orenburg viloyati, Saxalin respublikasi, shimoliy Kavkaz, Kasbiy Oldi, Dnepraveko–Donsh kengliklari, Turkmaniston sharqi va shimolida gazni katta konlari aniqlandi. Topilgan gaz zahiralarini 87 % Sibir va O'rta Osiyo tumanlarida joylashgan, uni iste'molchilarga Yetkazib berish uchun 2,5–4,0 ming kilometr uzunlikdagi gaz magistralini qurish zaruriyati kelib chiqdi.

Hozirgi vaqtda Rossiya hududida 700 dan ortiq gaz, gazokondensat va gaz–neft konlari ochilgan. Shulardan 300 ta kon ishlab chiqarishga jalb qilingan bo'lib, ularni zahirasi 25 trln. m³ (bu 53 % hamma Rossiya gaz zahirasini) tengdir. Sanoat uchun esa 55 kon o'zlashtirildi, ularni zahirasi 14 trln m³ ga teng. Yana 250 ta kon qazib topildi, ularni zahirasi 8 trln m³ dan ortiq. Shuningdek, 130 ta kon konservatsiya qilindi, ularni zahirasi 1,5 mlrd m³ ga yaqindir.

Topilgan gaz zahiralarida 35 tasida etan mavjud. Bu Rossiya bo'yicha 18 trln m³ (hamma zahiralarini 39 %) tashkil etadi. Etan saqlagan 125 ta gaz konida 1,1 mlrd t. yaqin etan, 550 mln t. dan ortiq propan va 350 mln t. dan ortiq butan bor. G'arbiy Sibir' konlarida etan, propan va butanlar zahirasini 70 % dan ortig'i joylashgan.

Rossiyada vodorod sulfidli gaz konlaridagi gazni umumiy zahirasi 4 trln. m³ dan ortiq bo'lib, u asosan Arxangelskda Orenburg, Astraxan va Perm viloyati, shuningdek Boshqirdistonda joylashgan.

Qidirib topilgan 275 ta konda gazokondensat zahirasi 1,7 mlrd.t. yaqin baholandi, ularni 60 % G'arbiy Sibirda joylashgan. Keyingi 20 yil ichida qidirib topilgan Rossiya gaz zahiralaridan gazni qazib olish 15–20 trln m³ ga yetkazish mo'ljallangan. 2020 yilgacha Rossiya gaz sanoatini yuqori resurs taminlanishini saqlash uchun, shu 20 yil ichida 20 trln m³ gaz qidirib topish mo'ljallangan.

Muhim uglevodorod xomashyosi manbai neftdagi yo'ldosh gazlar hisoblanadi. Rossiyada yo'ldosh gazlar asosan yoqilardi va gohida boshqa maqsadlarda ishlatilardi. Shunday qilib, 1991 yilda 45,1 mlrd m³ gaz resursidan 35 mlrd m³ qazib olingan va 10 mlrd m³ fakelda yoqilgan, faqat 7,4 mlrd m³ gaz ishlab chiqarishda ishlatildi.

6.4–jadval

Ba'zi gazokondensat konlaridagi gazlarning hajmiy tarkibi

Gaz konlari	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	C ₅ va og'ir	H ₂ + siyrak gazlar
shebelensk	93,6	4,0	0,6	0,7	0,1	0,4	0,6
Stepionovsk	95,1	2,3	0,7	0,4	0,5	0,8	0,5
Karagandinsk	89,3	3,1	1,8	1,1	–	4,7	–
Kievsk	88,5	3,8	2,9	1,7	–	1,3	1,4
Messoyaxsk *	98,87	yuqi	–	–	0,68	–	0,455
Gubkinsk *	97,50	0,12	0,015	yuqi	0,1	yuqi	1,244
Zapolyarn *	98,50	0,20	0,050	0,012	0,5	yuqi	0,70
Komsomolsk *	97,80	0,15	0,004	0,001	0,28	yo'q	1,71
Medvej *	98,63	0,35	0,02	0,008	0,22	0,04	0,74

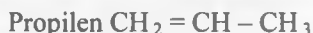
*Rossiyaning shimoliy Tyumen oblastida joylashgan.

Gazokondensat konlaridagi gazlar katta miqdorda metan saqlaydi, shuningdek tarkibiga benzin, kerosin kiruvchi yuqori molekullar uglevodorodlarni, gohida dizel fraksiyasini ko'proq saqlaydi. Keyingi yillarda qidirilgan va foydalanishga topshirilgan gaz konlari ko'pchiligi gazokondensat turiga kiradi. Bu konlardagi gazlar 2,0–5,0 % dan ortiq suyuq uglevodorodlarni saqlaydi (6.4–jadval).

Neft gaz kondensatlari alkanlari naftenlar va arenlardan tashkil topgan. Shunday qilib, kondensatlardagi bu guruh uglevodorodlarini tarqalishida qator o'ziga xosliklar mavjud.

Neftga nisbatan kondensatlarni benzin fraksiyada arenlarni absolyut miqdori yuqoridir. Benzin fraksiyasida alkanlar va arenlar miqdori orasida teskari bog'lanish mavjud (qanchalik alkanlar ko'p bo'lsa, shunchalik arenlar kam bo'ladi). Tarmoqlangan alkanlarni miqdori esa n - alkanlarga nisbatan kamroqdir.

Neft va gaz maxsulotlaridan quyidagi monomerlar olindi:



Starominsk–Leningraddan Ust–Labinsk regional yo'nalishi buyicha G'arbiy Kavkaz oldi gazokondensatlari kondensat turiga qarab – alkanan alkan – naften orqali va alkan – arendan aren – alkangacha o'zgarishi bilan xarakterlanadi. Bu kondensatlarda alkan va aren nisbati tegishli 17–22, 5,4–7,2, 0,8– 1,2 va 0,7– 0,8, aromatik uglevodorodlar miqdori 3,0–4,0 dan to 44,0–48,0 % gacha ortadi.

Hamma o'rganilgan O'rta Osiyo gazokondensatlarining asosiy qismi (50 ta turli kondensatlar o'rganilgan) benzin (ligroin) fraksiyasi (100–200 °C) yoki $\text{C}_7 - \text{C}_{18}$ tarkibli uglevodorodlar tashkil qiladi, kondensatda yengil (100 °C gacha) fraksiya miqdori 10 % gacha keskin oshadi. Ba'zi

kondensatlar benzol gomologlari (20–30 % gacha) yuqoriligi va siklogeksan gomologlari (20–25 % gacha) yuqoriligi bilan farq qiladi. Boshqasi esa – bu uglevodorodlar miqdori kamligi va siklopentan gomologlari miqdori yuqoriligi bilan tavsiflanadi.

Kondensatlarning uglevodorod tarkibi quyidagi qonuniyat bilan tavsiflanadi. Alkanlar ichida 2–, 3– va 4– monometil almashinganlari tarmoqlangan tuzilishni namoyon qiladi. Dimetil hosilalar ichida asosan 2,3– va 2,4– dimetil izomerlar uchraydi. Siklopentan uglevodorodlari metil– va etil– almashingan bo‘ladi. Shuningdek 1,2– va 1,3 – dimetilsiklo-pentan ko‘rinishida ham mavjud bo‘ladi. Odatda kondensatlarda dimetilsiklogeksanni hamma 3 xil izomeri uchraydi. Shundan, 1,3– dimetilsiklogeksanni miqdori 50 dan 70 % gacha bo‘ladi.

Bugungi kunda Rossiya Orenburg gaz va gazokondensat konining gaz tarkibini aniqlash muhim qiziqish uyg‘otdi. Unda gaz miqdori ko‘p bo‘lib kon balandligi 514 m, u neftni ustida joylashgan. Gaz– neft chegarasi 1750 m chuqurlikda, suv – neft chegarasi esa 1770 m. da joylashgan. Hamma quduqlarda gazokondensatdan tashqari vodorod sulfid gazi uchraydi.

6.5–jadval

Orenburg koni gazining hajmiy tarkibi, %:

Alkanlar	Miqdori, %	Alkanlar	Miqdori, %
CH ₄	81,5	C ₅ H ₁₂	0,4–2,8
C ₂ H ₆	3,1–5,4	C ₆ H ₁₄ va yuqori	0–0,9
C ₃ H ₈	1,03–2,1	N ₂	2,4–7,4
izo– C ₄ H ₁₀	0,15–0,7	CO ₂	1,0–3,2
n– C ₄ H ₁₀	0,32–2,1	H ₂ C	1,3–4,5

Bu katta konni turli qismlarida alohida komponentlar miqdori bir–biridan bir oz farq qiladi.

Rossiya Astraxan gazokondensat koni 1968– 1970 yillaridagi qidiruv ishlari natijasida ochilgan bo‘lib, u shiryaevsk yon bag‘rida joylashgan. Konda gazokondensat saqlami 30x25 km o‘lchamda joylashgan, gaz bosimi 61 mPaga teng.

Bu yerdagi gaz (8– quduq) 3956 – 3915 m chuqurlik oralig‘ida bo‘lib, undagi gazning 25 mm diametrli shtutser trubadan chiqish miqdori 1 mln.m³/sut, shuningdek 4067–4035 m. chuqurlikdan esa 14,3 mm. diametrli shtutser trubadan 25000 m³/sut gaz chiqadi.

6.6–jadval

Astraxan gazokondensat koni gaz tarkibi, %:

Alkanlar	Miqdori, %	Boshqa gazlar	Miqdori, %
Metan	47,50–54,15	N ₂ S	20,7–22,5
Etan	1,92–5,54	SO ₂	1,0 – 3,2
propan	0,93–1,68	N ₂	1,98
butan	0,44–0,99		
Pentan va yuqori alkanlar	0,35–1,57		

Gazdagi kondensat miqdori 400 g/m³ dan ortiq. Bu kon asosida etan gazini, siqilgan gaz, oltingugurt va boshqa bebaho komponentlar ishlab chiqaradigan gazokimyoviy kompleks qurildi.

Chet mamlakatlar gaz konlari haqida ma‘lumot. Yevropada katta gaz konlari Niderlandiya, Fransiya, Angliyada (shimoliy dengizida), Italiya va Ruminiyada ekanligi ma‘lum. Chet el gaz konlarini asosiy komponenti metan hisoblanadi, ularda og‘ir uglevodorodlarning miqdori ko‘p emas. AQSH shtatlarining katta gaz konlarida og‘ir gazsimon uglevodorodlar miqdori nisbatan (12–14 %) yuqoridir.

AQSHning qator konlarida azot miqdori (80–90 %), SO₂ miqdori yuqori bo‘lganligi uchun gaz qazib olish hozircha to‘xtatilgan. Bu gaz konlarida (Montana, Nyu–Meksika, Yuta, Kolorado shtatlari) geliy miqdori yuqoriligi kuzatilgan. Ba‘zi gaz konlarida vodorod sulfid miqdori sezilarli

darajada yuqoridir. Fransiyani Lak katta gazo-kondensat konida vodorod sulfid miqdori 15 % ga yaqin (8.7-jadval).

G'arbiy Yevropada shimoliy dengiz qirg'oqlarida topilgan gazning yangi konlari $15 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ deb baholanadi. Lotin Amerikasi, Osiyo, Afrika okean va dengizlarida geologik qidiruv ishlari yetarlicha kengaytirildi. Bu konlarni ekspluatatsiya qilishda ularni qazib olish qiyin bo'lgan joyda joylashganligi uchun katta mablag' sarflashga to'g'ri keldi, shuningdek ekologik muammolarni yechish uchun ham katta mablag'lar sarflandi.

6.7-jadval

Ba'zi chet el gaz konlaridagi gazlarning tarkibi, %

Gaz konlari	CH ₄	C ₂ -C ₅	CO ₂	H ₂	H ₂	H ₂ S	Ne
Ken, Kaliforniya (AQSH)	99,3	0,4	—	0,1	0,1	—	0,15
Svitvot, Vayomin (AQSH)	75,6	1,3	2,7	20,2	—	—	0,75
Sloxteren (Niderlandiya)	81,3	3,5	0,8	14,4	—	—	—
Lak (Fransiya)	74,0	2,0	9,0	—	—	15	—

Bugungi kunda tabiiy gazni klassik konlaridan tashqari, ularning energiya manbalari-kristallogidratlar mavjudligi aniqlandi. 1960 yildan boshlab kristallogidratlarning xossalarni o'rganish tezlashtirildi. Bu turdagi xom-ashyoni Rossiyada va boshqa davlatlarda katta konlari borligi aniqlandi. Past haroratli tumanlarda (Sibir, Alyaska, Kanada, yer sharini polyar qismida) kristallogidratlar hosil bo'lishi mumkin ekan.

Ma'lumki gaz zahirasini asosiy qismi asosan gazni iste'mol qiladigan mamlakatlarda joylashmagan. MEA ma'lumotiga ko'ra rivojlangan davlatlarning eksport potentsiali 2000 – yilda 4,2 – 9,2 marotaba ortdi va yiliga 164 – 358 mlrd.m³ ga etdi. Gaz konlarining texnologik jarayonlari ekspluatatsiyasi avvalgi neft ishlab chiqarishga o'xshash bo'lib tabiiy gazni saqlash va transportirovka qilishdan iboratdir. Siqilgan gazni transportirovka qilish nisbatan iqtisodiy qulay hisoblanadi. Diametri 420 mm trubouzatgich ishlatilganda 6000 km masofaga uzatilgan gazni 15 % gacha miqdori

kompessor stansiyalarida yo'qotiladi. Tyumen G'arbiy Yevropa gazning transport chiqimlarini kamaytirish 60°C gacha sovutilgan gazni trubouzatgichda yuborishga erishish va uzatuv stansiyalar elektroavtomatlashtirish hisobiga amalga oshirilgan.

MIREK komissiyasi ma'lumotiga ko'ra gazdan foydalanish 1979 yilda $1,7 \text{ trln.m}^3$ ga nisbatan 2020 yilda $3,6 \text{ trln.m}^3$ tashkil etadi. Asosiy gaz eksporti Rossiya, Niderlandiya, Kanada, Norvegiya, Aljir va Indoneziya. Gazni import qilish asosiy davlatlar – AQSH, Yaponiya, Italiya, FRG, Fransiya, Angliya va Belgiyadir.

6.3–§. Gaz holatidagi parafin uglevodorodlar

Gaz holatdagi parafin uglevodorodlar tarkibi S_1 dan S_4 gacha bo'lgan alkanlar tashkil etadi, bularga: metan, etan, propan, butan, izobutan kiradi, hamda 2,2 – dimetilpropan (C_5H_{12}) – neopentan normal sharoitda gaz holida bo'ladi. Bularning hammasi tabiiy va neft gazlari tarkibiga kiradi.

Gaz konlari uch xil turda bo'lishi mumkin.

1. Toza gaz konlari
2. Gaz kondensati konlari
3. Neft konlari

Birinci turdagi gaz konlari tabiiy gaz konlari deb atalib, asosan metandan tashkil topgan bo'ladi. Metanga qo'shimcha sifatida oz miqdorda etan, propan, butan, pentanning bug'lari hamda nouglevodorod birikmalar: SO_2 , N_2 va ayrim hollarda H_2S bo'lishi mumkin. Gazning tarkibida metan juda ko'pchilikni tashkil qilsa, bunday gaz «quruq gaz» deyiladi.

Ikkinchi turdagi gaz kondensati konlaridan chiqadigan gaz, odatdagi gazdan farq qilib, metandan tashqari ko'p miqdorda (2,0–5,0 % va undan ortiq) S_5 va undan yuqori gomologlari mavjud bo'ladi. Gaz qazib olinayotganda bosimning pasayishi oqibatida ular kondensatga (suyuqlikka)

aylanadilar. Gaz kondensati konlaridan ajralib chiqqan gazning tarkibi, kondensatlar ajratib olingandan keyin, «quruq gaz» tarkibiga yaqin bo‘ladi.

Uchinchi turdagi neft konlaridan ajratib olinadigan gazlar yo‘ldosh *neft gazlari deyiladi*. Ushbu gazlar neftda erigan bo‘ladi va ular kondan chiqarib olingandan so‘ng ajralib chiqadi. Yo‘ldosh neft gazlari tarkibi «quruq gazlar» dan keskin farq qilib, unda etan, propan, butanlar va yuqori uglevodorodlar ham bo‘ladi.

Respublikamizning Sho‘rtan gaz konidagi gazlar aralashmasining tarkibi quyidagi (mol.% da) 6.8–jadvalda keltirilgan:

6.8–jadval

Sho‘rtangaz konidagi gazining kimyoviy tarkibi (% mol.)

Gazlar va uglevodorodlar nomi	Modda miqdori, %
Metan	90,52
Etan	3,537
Propan	1,06
izo – butan	0,209
n – butan	0,260
izo – Pentan	0,110
n – Pentan	0,093
Geksan	0,119
Geptan	0,112
Azot	1,584
CO ₂	2,307
H ₂ S	0,08

Keyingi yillarda neft va gaz quduqlari soni ortishi, gazokondensat va neftgazokondensat konlari istiqboli maydonlari ochilishi natijasida yoqilg‘i olishda kondensat muhim foydali qazilma hisoblanmoqda. Gazokondensat

konlari – gazsimon uglevodorodlarning yer bag‘rida to‘planishi bo‘lib, ular bosim kamayganda kondensat (pentan va metanning yuqori gomologlari – uglevodorodlari aralashmasi) suyuq uglevodorod faza sifatida ajralib chiqadi. Kondensat ho‘l va barqaror bo‘ladi. Ho‘l kondensat suyuqlik bo‘lib, ma‘lum bosim va haroratda separatorida bevosita olinadi. Kondensatda u yoki bu miqdorda gazsimon uglevodorodlar erigan bo‘lib, u normal sharoitda suyuq uglevodorodlarni saqlaydi. Barqaror kondensatni uni ho‘l usulda degazatsiyalash yo‘li bilan olinadi. Turli gazokondensat konlari gazidagi kondensat miqdori keng oraliqda o‘zgaradi. Barqaror kondensat saqlagan gazokondensat 5–10 sm³/m³ (Rudki, Punginsk), 300 – 500 sm³/m³ (russskiy xutor, Vuktil) va hatto 1000 sm³/m³ va undan ko‘p (Talalaev) konlari ma‘lum.

1970 yilga Rossiyaning Vuktil va Orenburg, Urengoy, Medvejiya, YAmburg, Zapolyari, Gubkin va Turkmanistonning sharqiy qismida gazokondensat konlari ochildi.

Yaman yarim oroli, Timen, Pegorst viloyati shimoliy qismi, O‘zbekiston g‘arbiy qismi va boshqa joylarda gazni yuqori zahiralari borligi tasdiqlandi. Bu davrda g‘arbiy Kristishen Ukrainada Arxangel viloyatida Layavoj, Tyumen viloyatida Xarasovey, Bovanenkov va janubiy Russ, O‘zbekistonda Sho‘rtan, Sochi respublikasida Sobolox, NeJelen kabi katta konlar ochildi.

1981 yil boshida Rossiyada 900 dan ortiq gaz, gazokondensat, gaz – neft konlari ochilib, shundan 93 tasi gaz zaxirasi 30 mlrd.m³ dan ortiqroq ekanligi aniqlandi. Shularning ichida Urengoy, YAmburg, Medvejie, Bovinenkov, Orenburg konlari 57 % mamlakatni qidiruv zahirasini tashkil qilib, ular 94 % dan ko‘p katta konlar guruhini tashkil etadi. Gaz, gazokondansat konlari va ularni joylashuvi neft va gaz saqlamini

almashinuvidan tashkil topib, hamdo'stlik davlatlari MDH gaz zahirani 95 % dan ortig'ini tashkil etadi.

O'zbekiston jahondagi gaz qazib oladigan va ishlab chiqaradigan davlatlar ichida 7 o'rinda turadi, gaz ishlab chiqarish hajmi 50 mlrd. m³/yil.ga teng. 2006–2008 yillarda Respublikada 3,5–4,0 mln.t gazokondensat ishlab chiqildi, keyingi yillarda tabiiy gaz ishlab chiqish o'sishi bilan uni qazib olishga talab ortmoqda. Shunga bog'liq holda tabiiy gaz va gazokondensatdan nafaqat motor yoqilg'isi sifatida foydalanmasdan kimyoviy xomashyo sifatida ham samarali foydalanilmoqda.

Hozirgi vaqtda qator gazni qayta ishlash qurilmalari foydalanishga topshirilgan (Mubarak, Kokdumaloq va boshqa), bu qurilmalar yordamida gazokondensat neftni qayta ishlash zavodiga yuboriladi va undan motor yoqilg'isi ishlab chiqariladi.

6.9–jadval

O'zbekistondagi qator gaz konlari gazokondensatlari tavsifi

Gaz koni	Qazib chiqarish hajmi 1998 y, ming.t	Fizik–kimyoviy xossasi		Uglevodorodlar tarkibi, %		
		n_D^{20}	d_4^{20} , g/sm ³	Aromatik	Naftenli	Parafinli
Muborak (shimoliy)	510	1,4274	0,728	8,8	29,1	62,1
Muborak (janubiy)	210	1,4281	0,735	10	32	58
Ko'kdumaloq	1910	1,4392	0,768	12	15	73
Uchqir	140	1,4486	0,787	24,2	36,7	39,1
Gazli	60	1,4460	0,765	32	23	45
Sho'rtan	930	1,4417	0,762	29	22	49
Jami	3760					

Hozirgi vaqtda ishlab turgan gaz konlari gazokondensatlari o'ziga xos xususiyatlari 8.9-jadvalda keltirilgan. Jadvaldan ko'rinib turibdiki, turli konlardan olinadigan gazokondensatlar fizik – kimyoviy xossalari va uglevodorodlar tarkibi ham sifati ham chiqimi bo'yicha farq qiladi. Hamma kondensatlar quyilish harorati pastligi (-60°C kam) va alangalanish harorati (-25°C) bilan tavsiflanadi, hamda gazokon–densatlar fraksion tarkibi bilan farq qiladi. Gazkondensatlarning uglevodorodlar tarkibini o'rganib, ularni ikki guruhga bo'lish mumkin:

- aromatik uglevodorodlarga boy kondensatlar (Gazli, Uchqir);
- yuqori parafinli aromatik uglevodorodlari kam bo'lgan kondensatlar (Janubiy Muborak).

6.4–§. Neft tarkibidagi suyuq alkanlar

Neftni yengil fraksiyasi uglevodorodlari. Benzin fraksiyasi tarkibiga kiruvchi S_5 dan S_{15} gacha alkanlar oddiy sharoitda suyuqlik hisoblanadi. Asosiy 10 ta neft konlaridan olingan individual uglevodorodlarni analizi asosida aniqlandiki, neftni benzin fraksiyasini asosan oddiy o'rinbosarli uglevodorod birikmalar tashkil etadi. Rossiyaning Anastashev va Neften Kamni konlari bundan farq qilib, ular yon zanjiri uzun bo'lgan uglevodorod izomerlarini saqlaydi. Bir xil oraliqda haydalgan benzin fraksiyasini individual alkanlar miqdori analizi shuni ko'rsatadiki, (chet el va 77 neft koni) nisbatan oddiy uglevodorodlar miqdori ko'p, so'ngra ikki yoki uch holatga metil almashingan uglevodorod izomerlari miqdori turadi.

O'z qaynash haroratlari bo'yicha pentan, geksan, geptan, oktan, nonan, dekan va ularning ko'pchilik izomerlari neftni haydashda ajratib olinadigan benzin distillyatlari tarkibiga kiradi. Odatda tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlarning qaynash harorati mos ravishdagi normal alkanlarnikidan past bo'ladi.

Neftdagi alkan uglevodorodlarning miqdori turlicha bo'ladi, rangsiz fraksiyalarda ularning miqdori 10 – 70 % bo'lishi mumkin. To'yingan uglevodorodlar kimyoviy nuqtai nazardan nisbatan yuqori mustahkamlikka egadir (oddiy haroratda ko'pchilik kuchli ta'sir qiluvchi reagentlar ta'siri uchun). Ular oksidlanmaydilar, sulfat va nitrat kislota bilan reaksiyalarga kirishmaydilar. Ularning xlor va boshqa galogenlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatlari nihoyatda past. Maxsus sharoitlarda metandan (400°C) metilxlorid, metilensexlorid, xloroform va uglerod to'rt xloridlar hosil bo'ladi. Yuqori harorat hamda maxsus katalizatorlar ishtirokida to'yingan uglevodorodlar Konovalov reaksiyasiga (nitrolash reaksiyasi), to'yinmagan uglevodorodlar bilan alkillash reaksiyalariga hamda oksidlash reaksiyalariga kirishishi mumkin. Hamma ushbu reaksiyalar sanoat ahamiyatiga ega. Yuqori haroratlarda alkanlar termik parchalanadi.

$\text{S}_5\text{--S}_{10}$ uglevodorodlarning izomerlari soni quyidagi 6.10–jadvalda keltirilgan.

6.10–jadval

$\text{C}_5\text{--C}_{10}$ uglevodorodlar izomerlarining soni

C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	75

Nazariy mumkin bo'lgan 35 ta kondan 24 tasi ajratib olinib, ulardagi gaz tarkibi analiz qilinganda geksanni 5 izomerdan hammasi, petanni 9 izomeridan 7 tasi, oktanning 18 izomeridan 16 tasi topildi. Shunday qilib, n -oktan va uning uchta oddiy izomerlari qismi oktanlar yig'indisini 85 % ni

tashkil etadi. Analogik holda n – geksan va oddiy izomerlari geksanlar yig'indisini 97 % ni tashkil qiladi.

Turli neft benzinlarini kombinirlangan usulda o'rganish 90 % gacha uglevodorodlar alkanlar, S_5 va S_6 sikloalkanlar va arenlar ekanligi aniqlandi, neft turiga bog'liq hamda benzinda uglevodorodlar taqsimlanishini ba'zi qonuniyatlari aniqlandi.

Hozirgi vaqtda qator gazni qayta ishlash qurilmalari foydalanishga topshirilgan (Mubarak, Kokdumaloq va boshqa), bu qurilmalar yordamida gazokondensat neftni qayta ishlash zavodiga yuboriladi va undan motor yoqilg'isi ishlab chiqariladi. Hozirgi vaqtda hamma turdagi neftlardan olinadigan bir necha o'nlab benzinlarida alkanlar va izoalkanlar taqsimlanishini asosiy qonuniyatlari aniqlangan.

Ma'lum bo'lishicha hamma parafinli neftda (A turdagi) benzinlar tarkibi yetarlicha bir – biriga yaqin. Bunda normal va izomerlar orasidagi nisbat sezilarli darajada almashinadi. A^2 turdagi neftlar benzinda n –alkanlarning miqdori kam, A^1 turdagi neft benzinidagi izoalkanlarni taqsimlanishi ham taxminan shunday 6 turdagi neft benzinida gohida izomerlarni anomal taqsimlanishi kuzatiladi.

Neft fraksiyalarida alkanlar miqdori turlicha bo'lib, dunyo neftlari bo'yicha o'rtacha ko'rsatkich quyidagi 6.11–jadvalda keltirilgan:

6.11–jadval

Ayrim neft fraksiyalarida alkanlar miqdori (% mass.)

Uglevodorodlar	Alkanlar miqdori, % da
60 – 95 °C fraksiya	
Geksan	29,5
2 – Metil pentan	14,4
3 – Metil pentan	12,0

2,2 – Dimetil pentan	2,4
2,4 – Dimetil pentan	3,8
3,3 – Dimetil pentan	0,8
2,3 – Dimetil pentan	5,7
2 – Metil geksan	17,0
3 – Metil geksan	12,7
3 – Etil pentan	1,7
95 – 122 °C (Xorij neftlari uchun)	
Geptan	49,2
2,2 – Dimetilgeksan	5,7
2,4 – Dimetilgeksan	5,1
2,3 – Dimetilgeksan	11,8
2 – Metil geptan	–
3 – Metil geptan	–
4 – Metil geptan	28,2

Turli neftlarning benzinlari taxminan bir xil uglevodorodlar to'plamini saqlaydi, ba'zida, benzinda oz-oz miqdorda bir xil bo'lmagan 10 ta uglevodorod uchrashi kuzatiladi (jadval 6.12).

6.12–jadval

Ba'zi neftlar benzinidagi uglevodorodlar miqdori, %

Uglevodorodlar	Ko'kdumaloq nefti	Tuymazin nefti	Koschagil nefti
Metilsiklogeksan	20,15	3,74	13,06
siklogeksan	7,37	–	4,64
1,3–dimetilsiklogeksan	5,68	–	6,19
1,2–dimetilsiklopentan	5,49	–	2,39
Metilsiklopentan	4,59	–	3,51
1,2,4–trimetilsiklopentan	3,45	–	4,10

1,1,3-trimetilsiklopentan	—	—	3,39
2-metilgeksan	3,16	—	—
1,1-dimetilsiklogeksan	2,99	—	—
1,2-dimetilsiklogeksan	—	—	2,27
Etilsiklogeksan	2,23	—	—
1,2,3-trimetilsiklopentan	2,05	—	2,52
3-metilgeksan	—	3,43	—
2-metilpentan	—	3,06	—
geptan	—	9,74	—
Geksan	—	8,43	—
Oktan	—	7,12	—
pentan	—	6,32	—
Butan	—	4,69	—
2-metilbutan	—	3,57	3,55
Jami	57,06	54,79	45,62

Neftdagi C_5 – C_6 uglevodorodlar ichida gemi- va vitsial- almashingan strukturali turlari yuqori konsentratsiyada ekanligi kuzatiladi. A^1 turdagi neftda (Rossiyadagi konlar Surgutsk, Romashkin, Groznen, parafinli) n -geksan miqdori 52–71 % ni, n -geptan 39,4 – 39,9 % ni tashkil etadi. A^2 turdagi neftda (Staro- Groznensk) C_6 – C_{10} n -alkanlar miqdori yetarlicha va tegishlicha 12,0; 9,5; 4,3; 5,2 va 2,0 % ga teng (izomerlar yig'indisiga nisbatan).

A^1 va A^2 neftlarda C_6 – C_8 tarmoqlangan izomerlar ichida 2-metil almashinganga nisbat metilalmashingan strukturalari ko'p bo'ladi. Yuqorida ko'rsatilgan neftni 4 turi uchun bu nisbat 9,2–15,0 oralig'ida o'zgarib turadi. Gemi – almashingan uglevodorodlar konsentratsiyasi juda kam. B guruh

neftida esa qarama– qarshi geminal holatda ham vinitisial holatdagi dimetil almashingan struktura miqdori yuqoridir. Masalan, Rossiya Anastashev – Troitsk neftida (B guruh) mono va dialmashingan C_6 – C_9 tegishli gomologlari nisbati 0,50– 0,96 oralig‘ida o‘zgaradi. B guruhi neftida metil almashingan uglevodorodlar ichida 3– metilalkanlar, A^1 va A^2 neftga esa 2– metilalkanlar miqdori yuqoridir.

Rossiyalik olim A. A. Petrov gaz kondensatlari va A^1 , A^2 , B turda neftda geksanlar, heptanlar, oktanlar, nonanlar, n –dekanlar nisbiy taqsimlanishini miqdoriy tizimga soldi. Ayniqsa, neftdagi geksan izomerlari ichida n –geksan, 2 va 3– metilpentanlar hamda 2,3 va 2,2– dimetilbutanlar miqdoriy aniqlangan. Heptanni quyidagi izomerlar tarkibi: n – heptan, 2 va 3– metilgeksanlar, 2,3–, 2,4–, 2,2– va 3,3– dimetil–pentanlar, shuningdek 2,2,3– trimetilbutan uchraydi. Neftdagi oktanni izomerlari ichida n –oktan, 2–, 3– va 4– metil–heptanlar: 2,3–, 2,4– 2,5–, 3,4–, 2,2– 3,3– dimetilgeksanlar, xamda 2,3,4–, 2,2,3–, 2,3,3– trimetilpentanlar aniqlangan. C_9 alkanlardan 2 ta uglevodorod 2,3– va 2,6– dimetilheptanlar miqdori yuqoridir. Bu uglevodorodlar **relikt** birikmalar turiga kirishi ko‘rsatilgan. C_{10} izomerlari ichida 2–metil–3–etilheptan va 2,3– dimetilalkanlar konsentratsiyasi yuqoriligi steronlarni alifatik zanjirini uzish yo‘li bilan reaktivlarni o‘tmishdoshlaridan hosil bo‘ladi deb tushuntirildi.

Neftni o‘rtacha fraksiyasi uglevodorodlari. Rossiya Romashkinsk va Arlyansk parafinli neftlarini o‘rganish misolida shu ko‘rindiki, neft o‘rtacha fraksiyasi uglevodorod tarkibini o‘rganish yetarlicha qiyin ekan. Ikkala neftda ham oltingugurt birikmalarini (1,8 va 2,34 % oltingugurt) miqdori yuqori, hamda qatron moddalar (9,0 va 20,3 %) tutishi bilan farqlanadi, ularni parafinli neftlarga (4,9 va 4,7 % parafin miqdori) kiritish mumkin. Neftlarni o‘rganish ma‘lum bir dastur asosida olib borildi. Deasfaltezatsiya qilingandan so‘ng past haroratda neftni haydab, 180–350 °C dagi fraksiyasi

ajratildi, so'ngra uni sinchiklab o'rganilganda, bu fraksiya 19 % n -alkanlarni va 20 % ga yaqin arenlarni saqlashi ma'lum bo'ldi.

Neft 120 – 200, 200 – 300 va 300 – 350 °C haroratda haydalib fraksiyalarga ajratildi, so'ngra silikagelli adsorbsion xromatografiya yordamida ikki qismga bo'lindi: Birinchisidan alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi; ikkinchisidan arenlar va oltingugurt saqlagan birikmalar aralashmasi o'rganildi. n -alkanlarni aralashmadan karbamid yordamida kompleks hosil qilish usulida ajratildi va so'ngra gaz – suyuq xromatografiya yordamida odatdagi usulida identifikatsiya qilindi. Tiokarbamid yordamida ajratilgan uglevodorodlar n -alkanlardan tashqari oz miqdorda tarmoqlangan tuzilishli alkanlar va sikloalkanlarni saqlaydi.

Rossiya Romashkinsk nefti 300–350 °C dagi fraksiyasi kristallanuvchi uglevodorodlarni o'rganishdan shu aniqlandiki, tiokarbamid yordamida hosil bo'lgan kompleks 60 % n – alkanlarni va 24,0 % izoalkanlar va sikloalkanlarni saqlarkan. Izlanishlar vaqtida ko'mirda adsorbsiyalash xromatografiyasi yordamida to'yingan uglevodorodlar aralashmasidan n -alkanlarni ajratishni boshqa usuli ishlab chiqildi. Keyinchalik bu usul takomillashtirildi va qiyin ajaraladigan neft uglevodorodlari aralashmasidan tarmoqlangan tuzilishdagi alkanlar va sikloalkanlarni ajratish uchun qo'llanildi.

Rossiya Romashkinsk va Orlensk nefti 180–350 °C dagi disstilyatida C_{11} dan to C_{20} gacha bo'lgan n -alkanlar topildi. Yurtimizdagi va chet el neft konlaridan 77 tasini kerosin fraksiyasi tahlil qilinganda shu ko'rindiki, ularda dekaning 10 ta izomeri mavjud ekan. Ba'zi izomerlar alohida ajraladi, ularni katta qismi spektrofotometrik usul yordamida aniqlandi. C_{11} – C_{18} uglevodorodlardan undekan, dodekan, tri va tetradekan, pentadekan va geksadekan topildi.

Surgutsk neftida dimetildekanlar tarkibi miqdoriy aniqlandi .

Moddalar	Foizi %	Moddalar	Foizi %
2,4-dimetildekan	12	3,7-dimetildekan	24,2
2,5-dimetildekan	17	(izoprenoid)	
2,6-dimetildekan	20,6	2,9-dimetildekan	9,2
3,6-dimetildekan	8,5	2,8-dimetildekan	8,7

Rossiya olimi A.A.Petrov MHD dagi har xil neft turlarini o'rtacha va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyasini GSX va Mass – spektrometriya usullarini birlashtirib o'rgandi. Mono- va dimetilalmashingan $C_{11} - C_{15}$ alkanlar miqdori aniqlandi. Boshqa izomerlarga nisbatan simmetrik tuzilishli metil almashingan alkanlar sezilarli darajada oz ekanligi ma'lum bo'ldi. Bu g'oya 4 – metilgeptan va 3– metilpentan uchun ham kuzatildi.

Bu uglevodorodlardagi CH_3 – guruhni molekulalar markazida o'rni o'zgartirilsa metilalmashingan izomerlar miqdori kamayadi. Turli molekulyar massali uglevodorodlarda monometilalmashingan alkanlar miqdori n - alkan izomerlar miqdoriga nisbati molekulyar alifatik zanjiri o'sishining kamayishi ba'zi tendensiyalari umuman saqlanib qoladi.

Dimetildekanlarning umumiy miqdori taxminan metil-undekanlar izomerlari miqdori yig'indisining yarmini tashkil etadi va neftda 0,25 % ga teng. Romashkinsk nefti C_7-C_{22} uglevodorodlari uchun 2- va 3-metilalkanlar va n -alkanlar miqdorlari yig'indisi nisbati 0,6 dan 0,22 gacha o'zgaradi, alkanning molekulyar massasi ortishi bilan doimo bu nisbat kamayadi degan g'oya mavjud.

Agar neftdagi uglevodorod individual tarkibini o'rganish natijalari jamlansa, hozirgi vaqtda ajratilgan yoki aniqlangan uglevodorodlar 600 dan

ortiq. Normal alkanlarini o'rganish ancha qulay. Neftda butandan ($t_{qayn} = 0,5$ °C) to tritrikontan $C_{33}H_{68}$ ($t_{qayn} = 475^{\circ}C$) hamma n-alkanlar ishtirok qilishi qayt etilgan. Bu uglevodorodlardan ba'zilar 90 % gacha toza holda ajratib olingan.

Tarmoqlangan o'rinbosarlar ichidan izoprenan tuzilishli alkillar, shuningdek, 2 holatdagi metilalkillar ham namoyon bo'ladi (6.14-jadval).

6.14-jadval

Naftalansk nefti turli fraksiyalaridagi siklanlar

alkil o'rinbosarlari tavsifi

Uglevodorodlar	350–400 °C		400–450 °C		450–500 °C	
	alkil o'rinbo- sarlari	CH ₃ - guruhi soni	alkil o'rinbo- sarlari	CH ₃ - guruhi soni	alkil o'rinbo- sarlari	CH ₃ - guruhi soni
monotsiklik	C ₁₄	1–3	–	–	–	–
Bitsiklik	C ₁₀	1–3	–	2–3	–	–
Tritsiklik	C ₅ –C ₆	2–4	C ₈ –C ₉	2–4	C ₁₂	3
Tetratsiklik	C ₃ –C ₅	1–3	C ₃ –C ₄	2–4	C ₆ –C ₇	2–4
pentatsiklik	C ₃	2–4	C ₅	–	C ₁₀	2–4

Suyuq parafinlar C₁₀–C₁₈ spirtlar va oqsil – vitamin konsentratlar sanoati uchun ishlatiladi, ular karbamid deparafinlash usulida dizel fraksiyasidan va molekulari sitada (seolitda adsorbsion) ajratiladi. Neftilansk neftida siklonlarni o'rganish shuni ko'rsatadiki, ularning miqdori 4 dan 8 gacha xalqa molekulada , mono-, bi-, tri- va tetratsiklanlar miqdori 87,5 % ga teng ekan.

Naftalansk neftidagi siklanlarni alkil o'rinbosarlari fragmentlarini tuzilishi 6.15-jadvalda keltirilgan.

Naftalansk neftidagi siklanlar alkil o‘rinbosarlari struktura fragmentlari
massaviy miqdori, %

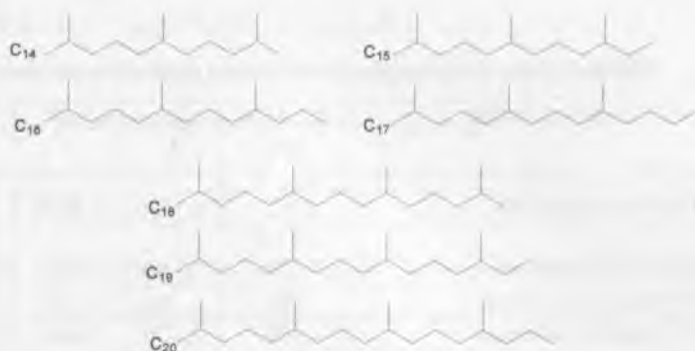
Alkil o‘rinbosarlar fragmentlarining tuzilishi	250–350 °C	350–400 °C	400–450 °C	450–525 °C	> 525 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-$	48 (n=4)	42 (n=4–5)	34 (n=5–6)	48 (n=6–7)	51 (n=9–10)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	14	13	13	11	9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	7	6	7	6	3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	12	14	18	8	6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	5	9	13	8	9
$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{CH}(\text{CH}_3)-$	14	15	15	19	23

Siklanlar molekulasi 1–4 gacha metil guruhini saqlaydi va normal tarmoqlangan tuzilishli (C_3 – C_{14}) o‘rtacha bitta alkil o‘rinbosari taxminan bir xil miqdorda uchraydi.

Neftning izoprenoid uglevodorodlari. 1960–yillarda neftda izoprenoid tuzilishli uglevodorodlar mavjudligi topildi. Alifatik izoprenoidlarga poliizopren skeletni namoyon qiluvchi alifatik politerpenlar kiradi, ularni izoprenning polimerlanish mahsuloti sifatida qarash mumkin, ular 3 ta metil guruh orqali zanjirda metilen o‘rinbosarlar almashinishi bilan xarakterlanadi.

Gidridlangan izoprenoidlar analogi hisoblangan tarmoqlangan tuzilishli alkanlarni shartli ravishda «Neftni izoprenoid uglevodorodlari» deb nomlash qabul qilingan.

C_{14} – C_{20} tarkibli neftni izoprenoid uglevodorodlari tuzilishini quyidagi ko‘rinishda keltirish mumkin:



Hozirgi vaqtda neft tarkibida topilgan alifatik izoprenoid uglevodorodlarga 2,6-dimetilalkanlar (C₅–C₁₃), 3,7- dimetilalkanlar (C₁₁, C₁₂, C₁₄), 2,6,10- trimetilalkanlar (C₁₄–C₁₈), 3,7,12- trimetilalkanlar (C₁₆), 2,6,10,14- tetrametilalkanlarni (C₁₉–C₂₅) keltirish mumkin. Neftda izoprenoid uglevodorodlar miqdori 34 % gacha, gohida undan ham yuqori bo‘ladi.

Pristan va fitan moddasini birinchi marotaba Eron va g‘arbiy – Texas neftida izoprenoid uglevodorodlar borligini aniqladi. Neftda izoprenoidlar uglevodorodlarni hosil bo‘lishi 2 –bobda keltirilgan, u hosil bo‘lishi o‘simliklardagi fitolning miqdori bilan bog‘liq.

Pristan va fitan parafinli neftlarda boshqa izoprenoidlarga qaraganda – naften izoprenoidlar (Anastashevsk, Troitsk koni) C₁₄, C₁₅, C₁₆. (2,6,10- trimetil–dodekan, 2,6,10- trimetiltridekan) ko‘p bo‘lishi aniqladi.

Rossiya Grez Sopki konida naften turdagi neftda izoprenoid uglevodorodlar ba’zi fizikaviy xossalari 6.16–jadvalda keltirilgan.

Neftdagi izoprenoid uglevodorodlarning fizikaviy xossalari

Uglevodorodlar	0,1 Mpa dagi $t_{qay}, ^\circ\text{C}$	$t_{qayul},$ $^\circ\text{C}$	n_D^{20}	$\rho^{20},$ kg/m^3
2,6,10-trimetilundekan	236,2– 237,5	< –100	1,4270	759,3
2,6,10-trimetildodekan	253	< –90	1,4335	771,4
2,6,10-trimetiltetradekan	285	< –80	1,4361	780,6
2,6,10-trimetilpentadekan	300	< –70	1,4400	784,5
2,6,10,14-tetrametilpentadekan (pristan)	331,2– 332,5	< –70	1,4390	784,5
2,6,10,14-tetrametilgeksadekan (fitan)	352,5– 353,0	< –70	1,4420	793,5

6.17-jadval

Turli neftlardagi izoprenoid uglevodorodlarning miqdori, %

Uglevodorodlar	Romashkin nefti	Irkutsk nefti	sharqiy Texas nefti
2,6,10-trimetilundekan	0,2	0,2	0,1
2,6,10-trimetildodekan	0,2	0,2	0,2
2,6,10-trimetiltridekan	0,2	0,15	0,2
2,6,10-trimetiltetradekan	0,1	0,1	–
2,6,10-trimetilpentadekan	0,2	0,3	0,06
2,6,10,14-tetrametilpentadekan (pristan)	0,2	0,3	0,5
2,6,10,14-tetrametilgeksadekan (fitan)	0,4	0,5	0,2

6.17-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, neft hamma 7 ta izoprenoid uglevodorodlarni $C_{14} - C_{20}$ saqlaydi. Neftda ularni umumiy miqdori 1,5–2,0 %, har bir uglevodorodning miqdori 0,2–0,5 % ga teng.

To‘rtta parafinli neft konlarini (Romashkin, Groznensk, Surgutsk, G‘arbiy Sibir va Usinsk–Uxta) izoprenoid uglevodorodlar miqdori aniqlandi. $C_{14} - C_{20}$ yuqorida ko‘rsatilgan uglevodorodlardan $C_{11} - C_{13}$ dimetilalmashingan uglevodorodlardan 2,6– dimetilnonan, 2,6–

dimetildekan, 2,6– dimetilundekan mavjudligi aniqlandi. $C_{11} - C_{20}$ tarkibli uglevodorodlardan 10 tasini umumiy miqdori (2,6– dimetil, 2,6,10– trimetil va 2,6,10,14– tetrametilalmashingan) 2–3 % ga teng.

Izoprenoid alkanlarni $C_9 - C_{20}$ o'nlab neftlar tarkibida miqdoriy borligi aniqlandi. Neftlarda $C_{21} - C_{25}$ izoprenoid alkanlarni borligi aniqlanishi haqiqatdan neftlarda fitan molekulasini o'tmishdoshlariga, masalan, silanosanga nisbatan katta molekulalar bor deb hisoblashga imkon beradi.

Neftda C_{40} ga bo'lgan regulyar turdagi tuzilishga ega izoprenoid alkanlar identifikatsiyalangan, ya'ni izoprenoidlar to'g'ri, yon metil o'rinbosarlar (2,6,10,14,18,22 va h.) takrorlangan, ularni hosil bo'lish manbai tabiiy poliizoprenollar hisoblanadi.

Hamma neftlar uchun xarakterlisi shuki, $C_{21} - C_{25}$ izoprenoid alkanlar ichida C_{21} tarkibli uglevodorodlar oz miqdorda uchraydi (8.18–jadval).

Keyingi vaqtlarda qator neftlarda psevido va noregulyar izoprenlar borligi ma'lum bo'ldi, ayniqsa Buzagi yarim orolida neftda C_{12} va C_{14} (2,6– dimetilalkanlar) psevdoregulyar tuzilishli uglevodorodlar borligi aniqlandi. Shu vaqtda C_{17} va C_{19} tarkibli 2,6,10–trimetilalkanlar ishtiroki ko'rsatildi, bu skvalan psevdoregulyar struktura hosil bo'lishda qatnashadi. 2,6,10,15–tetrametilalkanlar turdagi noregulyar izoprenoidlar neftda uchrashi fikri ham keltirildi. Likopan C_{22} va C_{24} 1,6,10,15– tetrametil–alkanlarni psevdoregulyar strukturali manbai sifatida qarash mumkin.

6.18–jadval

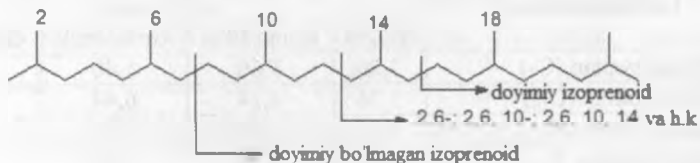
Neftdagi izoprenoid uglevodorodlarning miqdori, %

Uglevodorodlar	Neft konlari			
	Surgut	Romashkin	Groznen'sk	Gyurgensk
2,6–dimetilgeptan (C_9)	3,80	3,66	5,40	—
2,6–dimetiloktan (C_{10})	3,26	4,14	6,44	—
2,6–dimetilnonan (C_{11})	6,78	5,78	5,74	—
3,7–dimetilnonan (C_{11})	3,26	1,30	1,19	—
2,6–dimetildekan (C_{12})	2,44	2,62	1,43	—

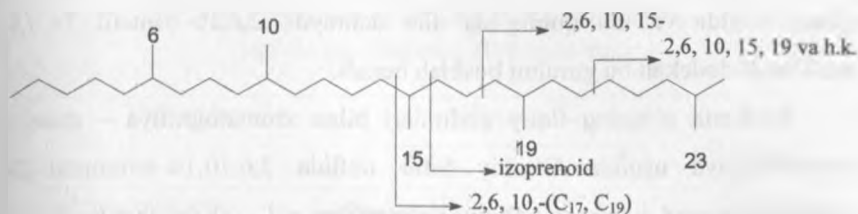
3,7-dimetildekan (C_{12})	3,80	1,04	0,71	—
2,6-dimetilundekan (C_{13})	6,49	6,80	6,20	—
2,6,10-trimetilundekan (C_{14})	6,25	6,55	6,20	7,00
2,6-dimetildodekan (C_{14})	yuqi	yuqi	yuqi	—
3,7-dimetildodekan (C_{14})	4,06	2,62	0,71	—
2,6,10-trimetildodekan (C_{15})	7,58	10,40	7,40	13,20
2,6,10-trimetiltridekan (C_{16})	7,05	11,70	8,60	13,20
3,7,11-trimetiltridekan (C_{16})	1,90	1,83	1,43	—
2,6,10-trimetiltetradekan (C_{17})	1,63	2,63	1,43	1,34
2,6,10-trimetilpentadekan (C_{18})	6,78	8,10	8,60	12,65
2,6,10,14-tetrametilpentadekan (C_{19})	9,48	9,40	19,40	22,75
2,6,10-trimetilgeksadekan (C_{19})	yuqi	yuqi	yuqi	—
2,6,10,14-tetrametilgeksadekan (C_{20})	13,25	12,0	11,70	22,60
2,6,10,14-tetrametilgeptadekan (C_{21})	3,52	4,45	2,86	4,30
2,6,10,14-tetrametiloktadekan (C_{22})	1,63	1,04	11,19	1,61
2,6,10,14-tetrametilnonadekan (C_{23})	2,03	1,30	1,43	1,35
2,6,10,14,18-pentametilnonadekan (C_{24})	2,98	1,57	0,95	—
2,6,10,14-tetrametileykozan (C_{24})	—	—	—	—
2,6,10,14,18-pentametileykozan (C_{25})	2,03	2,35	0,95	—

Quyida psevdoregulyar va noregulyar izoprenoidlarni hosil bo'lishi yo'lini ko'rsatuvchi alifatik zanjirli uglevodorodlarni parchalanish sxemasi keltirilgan :

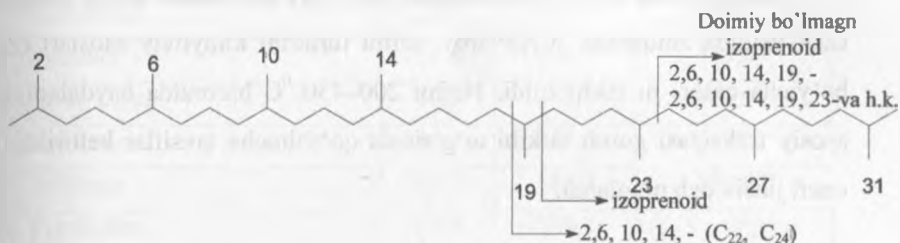
Tartibli struktura (2,6,10,14,18,22- geksametiltetrakozan)



Skvolan (2,6,10,15,19,23– geksametiltetrakozan)



Likopan (2,6,10,14,19,23,27,31– oktametildotrikontan)



Rossiya shaimsk va Groznensk neftida likopan va uni struktur izomeri–izolikopan (2,6,10,14,17,21,25,29–oktametil–14–etil–trikon–tan) borligi aniqlandi. C_{20} va undan yuqori sonli uglerod atomlariga ega noregulyar strukturali izoprenoidlar topildi. Bu uglevodorodlar skvalandan (2,6,10,15– C_{20} – C_{24} va 2,6,10,15,19– C_{26} – C_{29}) shuningdek, likopandan (2,6,10,14,19– C_{25} – C_{29} va 2,6,10,14,19,23 – C_{30} – C_{32}) hosil bo'lishi mumkin.

Shimoliy Tolkins konida (shimoliy Sibir) neftida C_{29} – C_{39} izoprenoidlar topildi, ular tartibli bo'g'inga ega bo'lib boshga – bosh tur bo'yicha hosil bo'lgan.

A.Petrovning fikricha, ularning hosil bo'lishi, C_{10} – C_{12} tarkibli turli izoprenoidlar va pristan radikallarining alohida bakterial yo'l bilan birikishidan hosil bo'lgan.

Keyingi yillarda izoprenoidlar turlari o'rganildi, ular yetarlicha uzun alfatik zanjirli o'rinbosarlarga ega. Bu tuzulishdagi uglevodorodlarga C_{20} ,

C_{25} , va C_{30} birikmalari vakillari kiradi, ular izopentil bo'g'ini bilan farq qiladi. Neftda va uni qoldig'ida ular uchraydi. 2,6,10-trimetil 7- (3-metilbutil) dodekan bu guruhni boshlab beradi.

P.I.Sanin o'zining ilmiy xodimlari bilan xromatografiya – mass – spektrometriya usulida G'arbiy Sibir neftida 2,6,10,14-tetrametil-(3-metilpentil)nonadekan mavjudligini ko'rsatdilar, u T – shaklidagi tuzilishga ega bo'lib, uni konsentratsiyasi yetarlicha yuqoridir (1,0 %).

Normal (C_{12} – C_{35}) va izoprenoid (C_{14} – C_{25}) uglevodorodlarni miqdori GJX usulida aniqlandi. A.A.Petrov neftni turlarini kimyoviy asoslari (2.2 bo'yicha qator) ni taklif qildi. Neftni 200–430 °C haroratda haydaladigan asosiy fraksiyasi guruh tarkibi to'g'risida qo'shimcha tavsiflar keltirildi, u «neft jinsi» deb nomlandi.

6.5–§. Neftning qattiq alkanlari

Normal sharoitda S_{16} va undan yuqori alkanlar – qattiq moddalar bo'lib, ular neft parafinlari va serezinlari tarkibiga kiradi. Geksadekan ($C_{16}H_{34}$) 18,1 °C da eriydi, texnik nomi setan deb ataladi. Qattiq uglevodorodlarni parafinlar va serezinlarga bo'lish bu uglevodorodlarni turli kristall strukturasi asosida ularni kimyoviy va fizikaviy xossalariga qarab amalga oshiriladi. Serezinlarni suyuqlanishi bir xil haroratda parafinlardan molekulyar massasi, qovushqoqligi va zichligi bilan farq qiladi. Serezinlar tutayotgan sulfat va xlorosulfat kislotasi bilan tez ta'sirlashadi, parafinlar esa bu reagentlar bilan kuchsiz ta'sirlashadi. Parafinlar va serezinlar tarkibini o'rganish uchun nitrolash reaksiyasi qo'llanildi.

Ayrim qattiq alkan uglevodorodlarning fizik xossalari quyidagi jadvalda berilgan.

*Neft tarkibidan ajratib olingan qattiq alkan
uglevodorodlarning fizik xossalari*

Uglevodorodlar	Harorat, °C		ρ^{20} , kg/m ³
	t_{erish}	t_{qayn}	
Geksadekan (setan)	18,2	287,5	773,0
Geptadekan	22,5	203,5	758,0 ⁵⁰
Oktadekan	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰
Nonadekan	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰
Eykozan	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰
Geneykozan	40,4	356,0	775,0 ⁵⁰
Dokoza	44,4	368,0	778,0 ^{44,4}
Trikoza	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸
Tetrakoza	50,9	389,2	—
Pentakoza	54,0	405,0	779,0
Geksakoza	60,0	418,0	779,0
Geptakoza	59,5	423,0	779,6 ^{59,5}
Oktakoza	65,0	446,0	779,0
Nonakoza	63,6	480,0	—
Triakontan	70,0	461,0	—
Pentatriakontan	74,7	500	782 ⁷⁴
Pentakontan	93,0	607	—

Nitrat kislota ta'sirida izoalkanlardan uchlamchi nitrobirikmalarni, *n*-alkanlardan ikkilamchi nitrobirikmalar hosil bo'ladi. Nitrolash usuli shuni ko'rsatdiki, neft parafinlarida izoalkanlar miqdori 25–35 %, serezinda esa sezilarli darajada yuqori ekan. Neft tarkibida naften strukturali qattiq uglevodorodlar ishtirok etishi to'g'risida ma'lumotlar paydo bo'ldi. Haqiqatdan ham, ajratilgan petrolatum uglevodorodlar parafinlarga nisbatan

shu suyuqlanish haroratida nisbatan yuqori singdirish ko'rsatkichiga, qovushqoqlik va zichlikka ega.

Neftdagi parafinlar miqdori to'g'risidagi ma'lumotlar 6.20 jadvalda keltirilgan.

6.20—jadval

Rossiyaning neftlardagi parafinlar miqdori, %

Neft konlari	$\rho^{20}, \text{kg/m}^3$	Parafin miqdori, %
Oxinsk	929,0	0,03
Dossorsk	860,0	0,31
Artemovsk	924,0	0,62
Groznensk parafinsiz	862,0	0,5
Groznensk oz parafinli	835,0	2,3
Groznensk parafinli	843,0	9,0
Suraxan moyli	879,0	0,9
Suraxan parafinli	868,0	2,5
Suraxan yuqori sifatl	853,0	4,0
Sagiz	853,0	1,1
Ishimboy	867,0	1,4
Ramanisk	860,0	1,5
YAngi Stepanovsk	863,0	1,9
To'ymazin	852,0	3,3
shorsusk	923,0	4,9
Zixsk	828,0	7,5
Tog'li Gursk	857,0	17,0

Hamma neft tarkibida qattiq alkanlar mavjud bo'lib, odatda kam miqdorda (0,1– 5 %), alkanli neftlarda esa 7– 12 % gacha bo'lishi mumkin. Sanoatda turli moylar va yoqilg'ilar tarkibidagi alkan uglevodorodlar dealkanlash jarayonida ajratib olinadi.

Neft parafinlari turli molekulyar massaga ega tegishli alkanlarni aralashmasidan iborat, serezinlarni asosiy komponenti naften uglevodorodlar hisoblanadi, ular molekulani yon zanjirida normal, halqa izotuzilish ko'rinishida bo'ladi.

Serezinlar tarkibiga kiruvchi aren yadrosi turidagi uzun zanjir alkan saqlangan birikmalar oz miqdordadir. Ularni nisbati serezinlar ajratilgan neftni tabiatini aniqlaydi.

Qattiq holatdagi parafinlar zichligi qattiq holatda 865 dan 940 gacha oraliqda bo'ladi, suyuqlanma holatida esa 777,0 dan 790,0 kg/m³ gacha bo'ladi. Organik moddalarda parafinlarning eruvchanligi yuqori emas, vodorod sulfidni hisobga olmaganda 100 qismidan 12 qism parafin eryladi. Yengil benzinda 100 qismidan 11,7 qism parafin eryladi.

Parafindagi alohida komponentlarni molekulyar massasi qanchalik yuqori bo'lsa ularni suyuqlanish harorati ham yuqori bo'ladi. Geksadekan ($t_{\text{suyuq}} 18^{\circ}\text{C}$) – eng past eruvchan parafinga kiradi. Neftdan olingan tabiiy parafin bir necha uglevodorodlarni aralashmasi hisoblanadi, shuning uchun u aniq suyuqlanish haroratiga ega emas.

G'arbiy Sibir neftini 350–540 °C fraksiyadagi *n*-alkanlar miqdori aniqlandi. (jadval 7.18). C₁₈–C₄₀ *n*-alkanlarni massa yig'indisi miqdori fraksiyada 4,3 % ni tashkil etdi. *n*-alkanlar bilan bir qatorda 300 °C dan yuqori qaynash harorati fraksiyada, nisbatan yuqori konsentratsiyada bir turdagi izomerlar ichida 2 va 3–metilalkanlar borligi GSX usulida aniqlandi. Shu nefti tarkibida 12–metilalkanlar C₂₄–C₃₀ va 13–metilalkanlar C₂₆–C₃₀, monometil–alkanlar guruhli alkanlar topildi. Uglevodorodlarni har ikkala seriyasining konsentratsiyasi teng.

6.21–jadval

G'arbiy Sibir neftining 350–540 °C fraksiyadagi n-alkanlar miqdori

Alkanlar	Qaynash harorati, °C	<i>n</i> -alkanlar miqdori,%	
		Alkanlar yig'indisi	350–540 °C fraksiyadagi
C ₁₈ H ₃₈	317,5	0,76	0,03
C ₁₉ H ₄₀	331,7	1,70	0,07
C ₂₀ H ₄₂	345,3	3,94	0,17
C ₂₁ H ₄₄	358,4	6,71	0,29

C ₂₂ H ₄₆	370,8	7,60	0,33
C ₂₃ H ₄₈	382,7	7,36	0,32
C ₂₄ H ₅₀	394,6	9,70	0,42
C ₂₅ H ₅₂	405,3	8,11	0,35
C ₂₆ H ₅₄	416,7	10,02	0,43
C ₂₇ H ₅₆	427,3	7,58	0,32
C ₂₈ H ₅₈	437,5	6,46	0,28
C ₂₉ H ₆₀	447,5	5,74	0,25
C ₃₀ H ₆₂	457,0	4,62	0,20
C ₃₁ H ₆₄	466,3	3,82	0,16
C ₃₂ H ₆₆	475,4	2,83	0,12
C ₃₃ H ₆₈	484,3	2,72	0,12
C ₃₄ H ₇₀	492,7	2,04	0,09
C ₃₅ H ₇₂	501,0	1,90	0,08
C ₃₆ H ₇₄	509,3	1,75	0,07
C ₃₇ H ₇₆	517,3	1,50	0,06
C ₃₈ H ₇₈	524,9	1,10	0,05
C ₃₉ H ₈₀	532,6	1,12	0,06
C ₄₀ H ₈₂	539,8	0,96	0,04

Al.A.Petrovni fikricha yuqori miqdori va konsentratsion tarqalishi, o'ziga xosligi C₂₅ (12,13-metilentetrakazan) siklopropankarbon kislotani neftdagi miqdori bilan izohlanadi. G'arbiy Sibir neftiga nisbatan boshqa neftlarda ko'rsatilgan miqdori va amaldagi konsentratsiyasidan kamroqdir.

Qattiq parafinlar parafinli va yuqori parafinli neftdan parafinli distillyatorlardan yoki sanoat moylaridan tanlangan erituvchilarda maydalanib ishlab chiqiladi, ko'rsatilgan yorliqdagi (V₁-V₄) parafin xomashyosi quyidagi ko'rsatkichlar bilan tavsiflanadi: 52-55 °C suyuqlanish haroratida 1-2 % moy miqdori, yopiq tigelda alangalanish harorati 220 °C ga teng. Parafin xom- ashyosi adsorbsion tozalash yoki gidrotozalash qurilmasida qo'shimcha tozalashdan o'tkaziladi.

Odatdagi texnik parafin 50-55 °C dan oshmagan suyuqlanish haroratiga ega normal tuzilishli 20 dan to 35 gacha uglerod atomlarini

saqlaydi, tarmoqlangan alkanlarni suyuqlanish harorati shu molekuli massada nisbatan kamdir.

6.22-jadval

Tovar holdagi parafinning tavsifi:

Parafin turi	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄
Suyuqlanish harorati, °C	50–52	52–54	54–56	56–58
Moy miqdori, %	≤0,8	≤0,5	≤0,5	≤0,5
Igning kirish chuqurligi, mm	≤18	≤16	≤14	≤13

Parafinlarni molekulyar massasi 300 dan 450 gacha, serezinlarni 500 dan 700 gacha oraliqda bo'lib, ularni zanjirida 36 dan 55 gacha uglevodorod atomlarini saqlaydi.

Serezinlar ba'zi naftenli neftlarning qattiq uglevodorod ko'rinishida tabiatda uchraydi. Serezin va parafin aralashmasini amalda ajratish juda qiyin.

Serezin Tuymazin nefti konsentratini deasfaltlab ajratilgan, u sikloalkanlar va uzun alkil zanjirli arenlardan tashkil topgan, karbomid bilan kompleks hosil qiladi, shuningdek, tarmoqlangan zanjirlisi kompleks hosil qilmaydi. Bu neft sikloalkanlari molekulasida o'rtacha 2–3 ta halqa, arenlar – bittadan to'rttagacha halqa saqlaydi. Serezinning kimyoviy tarkibi to'g'risidagi ma'lumotlar yetarli emas. Ba'zi mualliflarni hisoblashlaricha, serezinlar yuqori molekuli *n*-alkanlardan tuzilgan, shuningdek, qator shularning ta'kidlashlaricha serezinlar uzun yon zanjirli sikloalkanlardan iborat. Bundan tashqari, ular tarmoqlangan alkanlarni, oz miqdorda *n*-alkanlarni va juda oz miqdorda alkanarenlarni saqlaydi.

Gohida, Karachuxusuraxan nefti petroletumi qattiq uglevodorodlari asosan molekulasida uchta halqa saqlagan sikloalkanlardan tashkil topgan. Petrolatum fraksiyasi haydali sh oralig'i haroratini oshirish tarmoqlanmagan

yon zanjiri sikloalkanlar miqdorini kamayishiga va bitta molekulaga to'g'ri keladigan halqalar soni ortishiga olib keladi.

Serezinlarni farq qiladigan belgilanmaydi kristallik strukturadir. Serezinlar parafinlarga nisbatan mayda kristallardan tuzilgan. Serezinlarning fizikaviy xossalari normal uglevodorodlarning xossalariga ko'pincha mos keladi. Serezinlar uchun singdirish ko'rsatkichi parafinlarga nisbatan yuqoridir.

Serezinlarni kimyoviy munosabati kam barqarorligi bilan parafinlardan farq qiladi. Serezin saqlagan neftni uzoq vaqt qora cho'kma ko'rinishida saqlaganda u serezin hamda mineral aralashmalar va qatronsimon moddalarga ajraladi. Neft mumlari 10–50 % normal alkanlar va 40–90 % gacha arenlarni sikloalkanlar va tarmoqlangan alkanlarni saqlaydi. Shunday qilib, neft parafinlari asosan turli molekulyar massali n -alkanlarning aralashmasi hisoblanadi, serezinning asosiy komponenti esa molekulyar yon zanjirida ham normal, ham izotuzilishni saqlagan naften uglevodorodlar hisoblanadi. Qattiq parafinlar va aromatik uglevodorod serezin tarkibiga oz miqdorda kiradi, shu bilan birga ularni nisbati serezin ajralgan neftni tabiati bilan aniqlanadi.

6.6–§. Alkanlarning xossalari

Ba'zi adabiyotlarda alkanlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari to'g'risidagi ma'lumotlar yetarlicha keltirilgan. Bu yerda neft kimyoviy jarayonlarda muhim ahamiyatga ega bo'lgan ba'zi xossalari keltiriladi.

Fizikaviy xossalari. Vodorod bilan to'yingan alkanlar boshqa sinf uglevodorodlariga nisbatan zichligi va singdirish ko'rsatkichi qiymatlari kam bo'ladi, ular analitik maqsadlarda ishlatiladi (6.23–jadval).

Normal uglevodorodlar, suyuq fazada molekullari yaxshi joylashadi, yuqori qaynash haroratiga va ayniqsa yuqori zichlik, past qaynash harorat qiymati va zichligiga ega ko'proq tarmoqlangan bo'ladi.

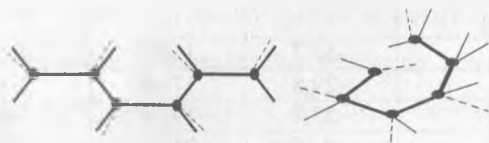
6.23–jadval

*Neft va gaz tarkibidan ajratib olingan alkanlarning
fizik xossalari*

Uglevodorodlar	$T_{\text{suyuq}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{qay}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{20}^{\text{D}}, \text{kg/m}^3$	n_{D}^{20}
Metan	–182,6	–161,6	0,3020 ^{–100}	–
Etan	–183,6	–88,6	0,5612 ^{–100}	–
Propan	–187,7	–42,3	0,5794 ^{–40}	–
Butan	–138,3	–0,5	0,5789	–
Izobutan	–159,6	–11,7	0,5593	–
Pentan	–129,7	36,08	626,2	1,3577
2 – Metilbutan	–159,6	28,0	620	1,3579
2,2 – Dimetilpropan	–16,6	9,5	592	1,3513
Geksan	95,3	68,7	664,7	1,3750
2 – Metil pentan	–153,7	60,2	654,2	1,3715
3 – Metil pentan	–118	63,2	664,7	1,3765
2,3 – Dimetilbutan	–128,4	58,0	661,8	1,3783
Geptan	90,6	98,4	683,7	1,3876
2 – Metil geksan	–118,9	90,1	677,5	1,3877
3 – Metil geksan	–119,4	91,9	687,0	1,3887
2,2 – Dimetilpentan	–123,8	79,2	673,0	1,3821
2,3 – Dimetilpentan	–	89,8	695,4	1,3920
2,4 – Dimetilpentan	–119,5	80,5	672,7	1,3814
3,3 – Dimetilpentan	–135,0	86,1	693,3	1,3903
3 – Etilpentan	–93,4	93,5	697,8	1,3934
2,2,3 – Trimetilbutan	–25,0	80,9	689,4	1,3894
Oktan	–56,8	125,6	702,8	1,3976
2 – Metilgeptan	–109,5	117,7	696,6	1,3947
2,2,4 – Trimetilpentan (izooktan)	107,4	99,2	691,8	–
Nonan	–53,7	150,7	717,9	1,4056
Dekan	–29,8	174,0	730,1	1,4120
Undekan	–25,7	195,8	740,4	1,4190
Dodekan	–9,65	216,2	748,9	1,4218
Tridekan	–6,2	234,0	756,0	–
Tetradekan	5,5	252,5	763,0	–

Pentadekan	10,0	270,5	768,9	—
Geksadekan (seten)	18,2	287,5	773,0	—
Geptadekan	22,5	303,0	758,0 ⁵⁰	—
Oktadekan	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰	—
Nonadekan	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰	—
Eykozan	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰	—
Geneykozan	40,4	356,0	775,0 ^{40,3}	—
Dokazan	44,4	368,0	778,0 ^{44,4}	—
Tirkozan	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸	—
Tetrakozan	50,9	389,2	—	—
Pentakozan	54,0	405,0	779,0	—
Geksakozan	60,0	418,0	779,0	—
Geptakozan	59,5	423,0	779,6 ^{59,5}	—
Oktakozan	65,0	446,0	779,0	—
Nonakozan	63,6	480,0	—	—
Triakontan	70,0	461,0	—	—
Pentatriakontan	74,7	500	782 ⁷⁴	—
Pentakontan	93,0	607	—	—

Kristall qattiq alkanlar. Ularning suyuqlanish haroratiga ma'lum darajada kristall panjarada molekula geometrik zichligi omili katta ta'sir qiladi. Qanchalik molekula simmetrik bo'lsa, kristalda uni joylashuvi yengil, mustahkam va suyuqlanish harorati shunchalik yuqori bo'ladi. Rentgen strukturoskopik izlanishlardan ma'lum bo'ldiki, alkanlarda uglerod atomlari 0,154 nm masofada joylashgan; uglerod atom markazidan vodorod atom markazigacha bo'gan masofa 0,11 nm ga teng. C—C bog'i atrofidagi bog'lanishlar yengil bo'lib, hatto aylanishlar energiya sarfsiz amalga oshadi, bunda uglerod zanjiri turli konformatsiyalanishi, ya'ni speralga qadar shakllarga ega bo'ladi.



Suyuqlanish harorati faqat modda molekulyar massaga bog'liq bo'lmasdan balki alkanlarning tuzilishiga ham bog'liq bo'ladi. Suyuqlanish

haroratini nisbatan ko'p kamayishi zanjir o'rtasidagi o'rinbosarlar yaqinlashuvida kuzatiladi.

Alkanlarning asosiy reaksiyalari. Alkanlar ko'pchilik kimyoviy reaksiyalar ta'siriga yetarlicha inertdir. Ularning kimyoviy xossalari organik kimyo kursida keng bayon qilingan. Bu yerda neftni qayta ishlov berishda ishlatiladigan asosiy reaksiyalar ko'rib chiqiladi. Bu nuqtai nazardan katta qiziqish oksidlanish, termik va termokatalik o'zgarishlar va galogenlash reaksiyalari uyg'otadi.

Hosil bo'lgan sintez – gazlar aralashmasi metil spirti olishga, vodorod olishga va gidroformillash reaksiyasi orqali sun'iy benzin olishga va boshqa moddalar olishga ishlatiladi.

Oksidlanish reaksiyasi va mexanizmi. Oksidlanish reaksiyasi mexanizmini N.N.Semenov, N.M.Emanuel ishlari asosida Bax–Engler oksidlanish jarayoni peroksid nazariyasini o'z vaqtida e'lon qildilar va ko'p sondagi boshqa izlanuvchilar uglevodorodlarni (R_N) va boshqa organik birikmalarni oksidlanish reaksiyasini pitsipal sxemasini keltirdilar.

Sxema quyidagi elementar bosqichlarni: zanjir tug'ilishi, davom etish, tarmoqlanish, zanjirni uzilishi, shuningdek, gidroperoksidlarni molekulari parchalanib turli oksidlanish mahsulotlarini hosil qilishni o'z ichiga oladi.

Zanjirni hosil bo'lishi. Zanjirni katalizator qo'shimchalar ishtirokisiz hosil bo'lishi uglevodorod molekulasiga kislorod hujumi bilan amalga oshadi:



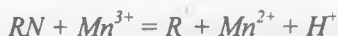
C–N bog'ining uzilish energiyasi birikma tabiatiga bog'liq holda 290 dan 420 kJ/mol gacha o'zgaradi. Agar C–H bog'ining parchalanish energiyasi 380 kJ/mol dan kam bo'lsa, bimolekulaliga qaraganda trimolekulali mexanizm bo'yicha hosil bo'lishi nisbatan energetik qulaydir.

Masalan, dekalin, tetralin, siklogeksan oksidlanishida zanjirni hosil bo'lishi uchmolekulali reaksiya bo'yicha amalga oshadi.

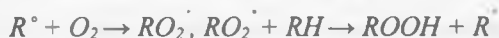
Metiletilketon va etil spirtini 145 – 200 °C va 5 MPa bosimda oksidlanishda zanjirni hosil bo'lishi bimolekular reaksiya bo'yicha amalga oshadi. Ba'zi holarda zanjirni hosil bo'lish jarayoni geterogen bo'lib, reaksiya idish devorida boradi.

Erkin radikallar (initsiirlash) sistemaga energiya ta'sirida (fotosensibilizatorlar ishtirokida, ionlashtirilgan nurlar ta'sirida fotokimyoviy initsiirlash) amalga oshishi mumkin.

Uglevodorodlarning oksidlanish reaksiyasida initsiatorlar sifatida o'zgaruvchan valentli metall birikmalarini ishlatish mumkin, masalan, Mn^{3+} ioni:



Zanjirning davom etishi. Hosil bo'lish jarayoni hisobiga yoki zanjir tarmoqlanishi natijasida hosil bo'lgan $R^{\bullet}$ erkin radikal zanjirda oksidlanish o'zgarishlarini boshlaydi:



$R^{\bullet}$ radikal kislorodga juda tez ta'sirlashadi, amalda faollanish energiyasini talab etmaydi (reaksiyani tezlik konstantasi 10^7 – 10^8 l/(mol·s)). So'ngra $RO_2^{\bullet}$ radikal uglevodorodga ta'sir qilib, gidroperoksidni hosil qiladi. Bu reaksiyani faollanish energiyasi 17–68 kJ/mol oraliqda o'zgaradi. Radikaldan yoki molekuladan vodorod atomi ajralishi hisobiga peroksid radikali erkin valentligi to'yinishi mumkin. Boshqa uglerod atomi erkin valentligi va gidroperoksid guruhini saqlagan radikal hosil bo'lishi bilan ichkimolekulali izomerlanish amalga oshadi. γ va β holatdagi C–H bog'i bilan peroksid radikali reaksiyasi nisbatan yengil borib fazoviy qiyinchiliksiz amalga oshadi. $RO_2^{\bullet}$ radikallar faqat dastlabki moddalar bilan

ta'sirlashmasdan, balki nisbatan reaksiya qobiliyatli mahsulotlarga – gidrooksidlar, spirtlar, ketonlar, murakkab efirlarga aylanadi.

Peroksid radikal faqat keton hosiladan vodorod atomni tortib olmasdan, balki, karbonil guruhga ham birikadi :



Zanjirni o'sishida asosiy reaksiyasi bilan bir qatorda ba'zi hollarda suyuq fazali oksidlanishda S – S bog'i uzilishi bilan peroksid radikal i izomerlanishi amalga oshadi, karbonil birikmalar va alkoksil radikali hosil bo'ladi :



Boshlang'ich vaqtda uglevodorodlarni (W_{oksid}) oksidlanish tezligi quyidagi tenglamaga bo'yso'nadi:

$$W_{oksid} = k_2[RH] \sqrt{W_i / \sqrt{2} k_6}$$

Bu yerda k_2 – zanjirni davom etish tezlik konstantasi, l/(mol·s); k_6 – zanjirning uzilish tezlik konstantasi, l/(mol·s); $[RH]$ – substrat konsentitsiyasi, mol/l; W_i – initsiirlash tezligi, mol/(l·s).

Keltirilgan formulani oksidlanishning chuqur bosqichida qo'llab bo'lmaydi.

Zanjirni tarmoqlanishi hosil bo'lishi oksidlanish jarayoni rivojlanishida radikallarni hosil bo'lishida gidrooksid ishtirokida zanjirli tarmoqlanish reaksiyasi amalga oshadi. Gidrooksidlarni parchalanishi faqat monomolekulali reaksiyasi bo'yicha boradi :



Dastlabki mahsulotlar bilan gidrooksidlar ta'sirlanishi bimolekulyardir:



Reaksiyaning chuqur bosqichida zanjirli tarmoqlanish mexanizmi murakkab, oksidlanish mahsulotlari (spirtlar, ketonlar, kislotalar) radikal hosil bo'lishida oraliq kompleks orqali ishtirok etadi:

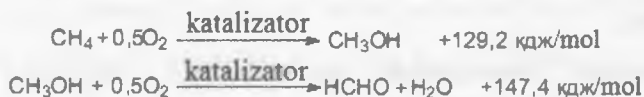


Gidroperoksidlarni radikali parchalanishi bilan bir qatorda ularni (ROOH, oksidlanish molekular mahsulotlari) molekular parchalanish borib, bu jarayonni sekinlashuviga olib keladi.

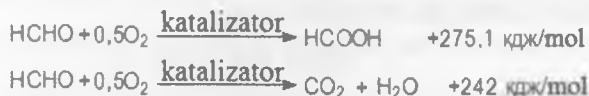
Quy i alkanlarning oksidlanishi. Sanoatda asosan metan, propan va butan oksidlanadi. Oksidlanish tezligi metandan butanga qarab ortib boradi. Jarayonni boshqarishni qiyinligi shundaki, hosil bo'lgan oksidlanish mahsulotlari (spirtlar, aldegidlar va ketonlar) dastlabki xomashyoga nisbatan yengil oksidlanadi.

Gazsimon uglevodorodlarning oksidlanish jarayoni nisbatan past haroratda ($400 - 600^\circ\text{C}$) borishi mumkin. Bu sharoitda uglevodorod ortiqcha miqdorini ishlatish va mahsulotlar reaksiya zonada kam vaqt bo'lishi jarayoni kerakli tomonga yo'naltirish imkoniyatini beradi.

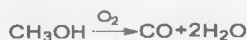
Ko'proq formaldegid olish uchun katalizator sifatida marganets yoki mis birikmalari ishlatiladi.



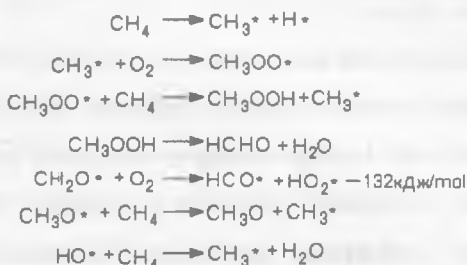
Platina yoki palladiy ishtirokida metanal oksidlash natijasida chumoli kislotasi olinadi:



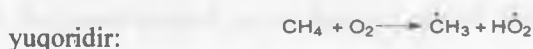
Atmosfera bosimida metanni nokatalitik oksidlanishda metanol hosil bo'lish bosqichi orqali uglerod (II)—oksid hosil bo'lishiga olib keladi:



Metanning to'liqmas oksidlanish mexanizmi 400 °C da va atmosfera bosimida quyidagi reaksiyalar bilan tavsiflanadi:



Formaldegidning kislorod bilan reaksiyasida zanjirni hosil bo'lish tezligi 425 °C da metan bilan kislorod reaksiyasiga nisbatan besh tartibli



Metan kislorod nisbati 9:1 bo'lganda 340 °C haroratda 10,6 MPa bosimda metanni konversiyasi 22 % ni, metanol unumi 17 %, formaldegid 0,75 % tashkil etadi. Shuningdek, uglerod dioksid va suv ham hosil bo'ladi.

Metanolning hosil bo'lishi quyidagi biomolekulali reaksiya asosida borishi bilan tushuntiriladi:



Uglevodorod va havoning nisbati oxirgi mahsulotlar chiqimiga sezilarli darajada ta'sir qiladi. Propan oksidlanishida kislorod konsentratsiyasi 4–5 % ni tashkil qiladi (6.24–jadval).

6.24–jadval

Propanning 275 °C da oksidlanishidan hosil bo'ladigan mahsulotlar tarkibi, %

Mahsulot	Havo : propan hajmiy nisbati				
	1:20	1:15	1:3,6	1:1,25	1:0,15
Aldegidlar	12,5	6,6	12,0	16,1	16,7
Spirtlar	17,3	25,7	23,0	33,1	34,5

Izopropanol	2,7	6,9	5,2	5,2	14,4
Atseton	1,2	1,4	1,3	0,3	7,4
Kislotalar	13,9	13,4	15,2	8,9	12,5
Kondensatsiya barcha mahsulotlari	47,6	56,0	56,7	63,6	85,5
Uglerod dioksidi	31,5	25,0	22,1	10,5	6,5
Uglerod oksidi	20,9	19,0	21,2	25,9	8,0

Sanoatda gaz fazada alkanlarning oksidlanishi 330–370 °C da bosim ostida katalizator ishtirokisiz sezilarli miqdorda uglevodorodlarni ortiqcha olingan sharoitda olib boriladi. So'ngra oksidlanish mahsulotlariga tezda suvni purkab sovutiladi. Kislorod saqlagan birikmalar suvga absorbsiyalanadi, reaksiyaga kirishmagan uglevodorodlar oksidlanish halqasiga qaytariladi.

Oksidlanish harorati kamayishi kislorod saqlagan birikmalar chiqimini oshiradi, bunda reaksiya tezligi keskin kamayadi. Bosim ortishi oksidlanish reaksiyasi tezligini va spirtlar chiqimini oshiradi. Reakcion aralashmani reaksiya zonasida bo'lish vaqti 1,0–1,5 s.ga teng. Bo'lish vaqti ortishi bilan SO₂ hosil bo'lish hisobiga kislorod saqlagan birikmalarni chiqishi kamayadi.

Butan va benzolning oksidlanshi. AQSHda butan va propanni oksidlab yiliga 100 ming tonna atsetaldegid olinadi, umuman atsetaldegid sanoati hajmi 1 mln.t. Propan va butanni suyuq fazada 150–200 °C da oksidlash jarayoni katta qiziqish uyg'otmoqda.

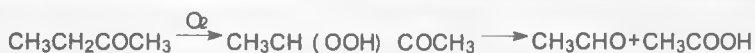
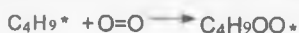
Rossiyada sanoat sharoitida butanni oksidlash kobalt yoki marganets tuzlari (0,3 % katalizator) ishtirokida 165–200 °C va 6–8 MPa da reagentlarni uzluksiz yuborib sirka kislotasi eritmasida amalga oshiriladi. 100 qism butandan 80–100 qism sirka kislota, 12,6 qism metilatsetat, 7,6 qism etilatsetat va 6,6 qism metiletilketon olinadi. Kam miqdorda atseton,

atsetaldegid, diatsetil, butilatsetat, chumoli kislotasi, metil.etil, butil spirtlari va bifunksional birikmalar hosil bo'ladi

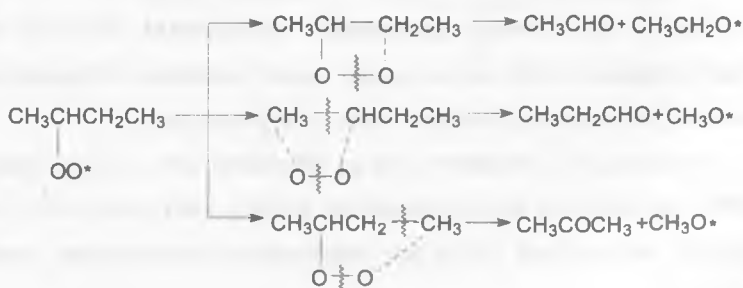
1965 yilda N.M.Emanuel butanni oksidlash misolida ko'rsatdiki, gaz initsiator ($1,0\% \text{ NO}_2$) ishlatilganda siqilgan gazni oksidlanishini kritik haroratdan pastda (153°C , bosim $0,3\text{--}0,6 \text{ MPa}$) amalga oshirish mumkin ekan.

Butanni oksidlanish mahsulotlari hosil bo'lish mexanizmi zanjir o'sish reaksiyasining ikki yo'nalishi bilan aniqlanadi.

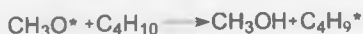
RO_2° radikal butan bilan ta'sirlanadi va RO_2° mahsulotlari hosil qilib parchalanadi. Bunda dastlabki molekulaga nisbatan kam uglerod atomlari saqlagan mahsulotlar hosil bo'ladi:



Atsetaldegid tezda sirka kislotasigacha oksidlanadi. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OO}^\circ$ peroksid radikali atsetaldegid, atseton, metanol va etanol hosil qilib parchalanishi mumkin. Metilatsetat va etilatsetat tegishli spirtlarni sirka kislotasi bilan eterefikatsiya natijasida hosil bo'ladi:



$\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ va $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ radikalari butanni chiqishiga ta'sir etgan holda zanjirni davom ettiradi.



Sirka kislotasi olish uchun butanni tozaligi 98–99 % bo'lishi kerak. Butan va izobutan aralashmasi atseton va metilatsetat hosil bo'lishiga olib keladi. Propandan atseton va metilatsetat hosil bo'ladi. Reaksiya zonasiga suvni kiritilishi jarayonni sekinlashtirsa ham sirka kislota bo'yicha jarayonni tanlovchanligini oshirish qobiliyatiga ega.

Benzinlarning suyuq fazada oksidlanishi ishlab chiqildi. Quyi molekularli karbon kislotalar sanoati uchun to'g'ri haydalgan benzin fraksiyasi va riforming rafinati xomashyo bo'lib xizmat qiladi. 1 m³ reaktorda benzinni asosiy fraksiyasi va butanni oksidlanish mahsulotlari chiqishi:

Mahsulot	Butan	benzin asosiy fraksiyasi
Sirka kislota	80,0	85,0
Propion kislota	1,6	6,3
CHumoli kislota	15,7	25,3
Metiletiketon	10,7	4,1

Oksidlanish benzini 30–115 °C oraliqda haydaladigan keng fraksiyasida amalga oshirildi, bunda 75–80 °C gacha 80 % xomashyo haydaladi. Bu jarayonda butanni oksidlanishiga nisbatan sirka va propion kislotalar chiqimi ortadi.

Yuqori alkanlarning spirtlargacha oksidlanishi. Samarali sintetik yuvish vositalarini olish uchun gohida yuqori molekularli birlamchi spirtlar asosida tayyorlangan alkilsulfatlar katta ahamiyatga ega.

Rossiyada A.N.Boshkirov suyuq alkanlarni bor kislotasi ishtirokida oksidlab birlamchi va ikkilamchi spirtlar aralashmasini olish usulini yaratdi. Oksidlash uchun dizel yoqilg'isi fraksiyasidan mochevinalar yordamida

deparafinlash natijasida ajratilgan suyuq normal alkanlar aralashmasini ishlatdi. Oksidlash 4,0–5,0 % borat kislotasi ishtirokida 3,0–4,5 % kislorod saqlagan azot, kislorod aralashmasida olib borildi. Borat kislotasi hosil bo'lgan spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, ularning efirlarni bog'laydi va keyingi oksidlanishdan saqlaydi:

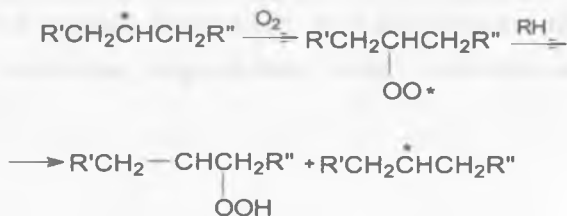


Sintin ($C_{15} - C_{18}$, t_{qay} 275–320 °C) fraksiyasi oksidlanishidan hosil bo'lgan mahsulotlar 13 % ni birlamchi va 87 % ni ikkilamchi spirtlarning izomerlar aralashmasidan iborat.

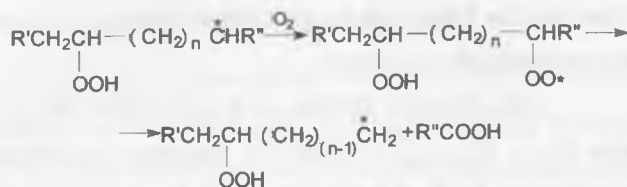
Parafinlarni to'g'ridan – to'g'ri oksidlaganda $C_9H_{19}OH - C_{21}H_{43}OH$ larni saqlagan spirtlarning keng fraksiyasi hosil bo'ladi, bunda $C_{14}H_{29}OH - C_{18}H_{37}OH$ spirtlar asosiy miqdorni (70–80 %) tashkil etadi. Ularni ichida 17–25 % birlamchi va 75–83 % ikkilamchi spirtlardir.

Qattiq alkanlarning karbon kislotalargacha oksidlanishi.

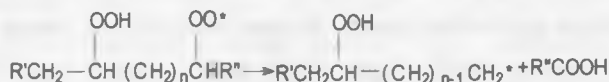
Alkanlarni oksidlash katalizatorlar ishtirokida 100–130 °C da havo kislorod ishtirokida amalga oshirildi. Bunda karbon kislotalardan tashqari gidrooksidlar, spirtlar, ketonlar, murakkab efirlar va boshqa (gidroksi, keto, dikarbon kislotalar, laktonlar, ketospirtlar, diketonlar)dan hosil bo'lgan polifunksional mahsulotlar hosil bo'ladi. Normal alkan molekulasini teng miqdorda tegishli spirt va sirka kislotasiga oksidlanadi. Ikkilamchi gidrooksidlar birlamchi molekulasini oksidlanishini oraliq mahsuloti hisoblanadi:



Radikal RO^{*} ning erkin valentligi faqat boshqa uglevodorod atomidan H atomini uzilish yo'li bilan bo'lmagan, balki β va γ holatidagi peroksid guruhini izomerlanishi natijasida ham bo'lishi mumkin:



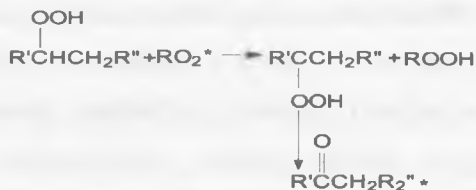
Ichki molekularli reaksiyada qisqa bosqichda gidroksid hosil bo'lib, bevosita RO₂^{*} radikaldan mahsulotlar hosil bo'ladi:



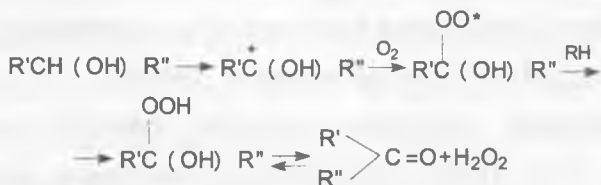
Shu yo'l bilan *n*-alkanlarni nokatalitik oksidlab sezilarli miqdorda kislotalar hosil qilinadi. Molekularli massa bo'yicha kislotalarni taqsimlanishi sezilarli darajada ma'lum. Bu Langenbek–Pritikova mexanizmidan chetlanadi. (L – mexanizm, faqat C – C bog'ini uzilishi hisobiga L – holatda birlamchi peroksid guruhi hosil bo'lishi bilan boradi).

Oksidantda quyi molekularli kislotalar (chumoli va sirka) to'planishi anomal ko'p miqdorda shunga bog'liq bo'ladiki, faqat L –, shuningdek, β va γ mexanizmida (izomerlanishi) ham kislotalar hosil bo'ladi.

Ikkilamchi gidroperoksidlarni parchalanishdan dastlabki alifatik zanjiri saqlagan holda spirtlar va kislotalar hosil qiladi. Gidroperoksidlar parchalanishi monomolekularli va bimolekularli reaksiya bo'yicha boradi, bunda erkin radikallar ta'sirida induksirlangan parchalanish ham amalga oshadi.

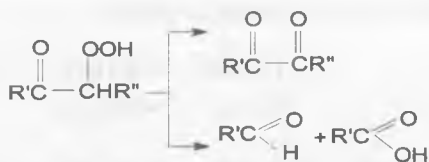


n –alkanlar oksidlanishi davomida ikkilamchi spirtlar ketonlarga oksidlanadi:

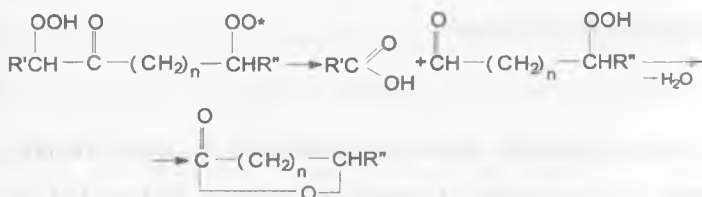


Dastlabki alkanlarga nisbatan ketonlar kislorod bilan yengil ta'sirlashadi. Kislorod hujumi katonni α – C – H kuchsizlangan bog'iga yo'naltirilgan bo'ladi.

Hosil bo'lgan α –ketogidroperoksid diketon, kislotalar va aldegidlarga parchalanadi:

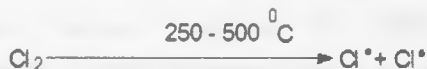


α –ketogidroperoksid radikali izomerlanib kislotalar va laktonlarga aylanadi:

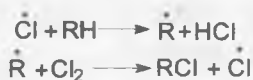


Ketonlar oksidlanishida α, β, γ holatida karbonil guruhi bo'lgan C—C bog'i uzilib C_2 dan to C_{n-2} gacha kislotalar hosil bo'ladi. Sintetik moy kislotalar (C_{10} — C_{20}) turli sohalarda qo'llaniladi, shularning ichida eng muhimlari sovun sanoati, plastik yopishtirgichlar, plastifikatorlar, emulgatorlar, barqarorlashtiruvchilar, korroziya ingibitorlaridir. Alohida kislota fraksiyasini chiqishi qattiq n -alkanlarni sifatiga va tarkibiga, oksidlanish texnologiyasiga va kislotalarni ajralishiga bog'liq. Keyingi yillarda sintetik suyuq karbon kislotalarni olish uchun qattiq ($t_{\text{zich}} 40\text{--}48^\circ\text{C}$) va suyuq ($t_{\text{zich}} 24\text{--}26^\circ\text{C}$) bo'lgan akanlar qo'llaniladi.

Galogenlash. Alkanlarni galogenlash reaksiyasi radikal—zanjirli jarayonga kiradi. Termik, fotokimyoviy va initsiirlangan galogenlash bir-biridan farq qiladi. Qo'zg'algan ya'ni hayajonlangan galogen atomi n -alkanda vodorod atomini almashinish qobiliyatiga ega:



Zanjirni davom etishi zanjirni hosil bo'lish bosqichida paydo bo'lgan xlor atomi radikali ishtirokida amalga oshadi:



Texnik mahsulotlari xlorlashda reaksiya zanjirni uzunligi o'n yoki yuzdan birini tashkil qiladi.

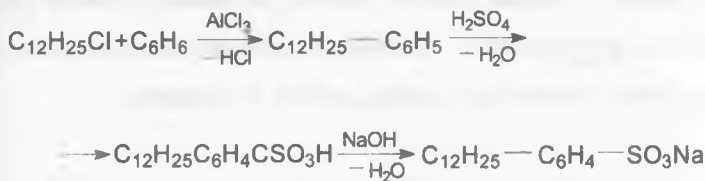
Zanjir uzilishi gaz fazada xlorlashda odatda reaktor devorida yoki nasadkada amalga oshadi:



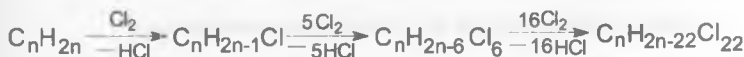
Metanni xlorlash sanoat miqyosida olib boriladi. Xamma alkanlar xlorlanadi va bromlanadi. Xlorlash mahsulotlari bo'lgan CH_3Cl , metilen xlorid, xloroform, CCl_4 keng ishlatiladi. To'yingan uglevodorodlarni

yodlash amalda mumkin emas. Biroq ularni to'g'ridan to'g'ri fluorlash mumkin.

Parafin uglevodorodlarni xlorlashda alkilgalogenidlar izomerlash hosil bo'lishiga olib keluvchi reagentlarni hujum yo'nalishi muhim ahamiyatga ega. Izomerlar tarkibi turli vodorod atomlarini nisbiy xarakterlanishi bilan aniqlanadi. Vodorod atomlarini reaksiya qobiliyati uning holatiga bog'liq. Uchlamchi→ikkilamchi→birlamchi uglerod atomlari qatori bo'yicha o'zgaradi. Harorat ortishi turli uglerod atomlarini reaksiya qobiliyatini bir-biriga yaqinlashuviga olib keladi. Metan va parafinning xlorli hosilalar muhim amaliy ahamiyatga ega. Metilxlorid va metilenxlorid metanni 500–550 °C da xlorlab olinadi, xloroform va uglerod tetraxlorid esa metilen xloridni suyuq fazada fotokimyoviy xlorlab olinadi. Etilxlorid etanni gaz fazada 450–500 °C da xlorlab olinadi. n – va izopentan texnik aralashmasini gaz fazada xlorlash natijasida amil spirtlar izomerlar aralashmasi sanoatida ishlatiladigan C₅H₁₁Cl umumiy formulali monoxlorpentan ettita izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. C₁₀–C₁₈ alkanlar fraksiyasi vodorodni xlorga qisman almashinish mahsuloti alkilarilsulfat turdagi sirt faol moddalar sanoatida ishlatiladi:



Parafinni xlorlash suyuq fazada 70–120 °C da olib boriladi, bunda 40 % dan (xlorparafin 40) 70 % gacha (xlorparafin 70) aralashma olinadi:



Monoxlorparafin surkov moylari uchun qo'ndirmalar sintez qilishda ishlatiladi.

Xlorparafin 40 plastifikator sifatida va olovga chidamliligini oshirish maqsadida qog'oz va materiallarga singdirish uchun ishlatiladi. Texnikada xlorli uglevodorodlardan tashqari ftorli hosilalar ham keng ishlatilmoqda. Ularni neftni ba'zi fraksiyasini ftorlab ular gidravlik suyuqlik va surkov moylarini termik va kimyoviy barqarorligini oshiruvchi sifatida ishlatiladi. Etan va metanni ftorli hosilasi – xladonlar, xladagent (sovtutuvchi) sifatida qo'llaniladi, ularni xloroform, tetraxloruglerod, tetra, penta va geksaxloroetanni xlor atomlarini ftorga almashtirib sanoatda olinadi. Xlodonlar uchun qisqartma nomlanishlar qabul qilingan, ular tegishli tarkibiga qarab xlodon 12, xlodon-113 va boshqalar. Oxirgi son ftor atomini sonini ko'rsatadi, o'ngdan ikkinchi son esa vodorod atomlari son birigini, birinchi chapdan molekuladan uglerod atomlari kam bo'lmagan son birligini ko'rsatadi. Texnikada xlodon-12, xlodon-22 va xlodon-113 katta ahamiyatga ega. Metanni xlorlash sanoat miqyosida amalga oshiriladi. Hamma alkanlarni xlorlash va bromlash mumkin.

Tayanch so'z va iboralar

Alkanlar, to'yingan, fraksiya, parafin, gaz, metan, yo'ldosh gaz, propan, butan, kon, gazokondensat, monomer, komponent, etan, aromatik, suyuqlik, izomer, harorat, almashingan, tuzilish, alifatik, o'rinbosarlar.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neftdan qanday alkanlar olinadi?
2. Gaz holatidagi parafin uglevodorodlarni izohlang?
3. Tabiiy gazlarni miqdori to'g'risida tushuncha bering?
4. Yo'ldosh gazlar deganda nimani tushunasiz?
5. Neft gaz kondensati nima degani?

6. Neft va gazdan qanday monomerlar olinadi?
7. Chet mamlakatlar gaz konlari haqida ma'lumot bering?
8. Gaz konlari necha turga bo'linadi?
9. Sho'rtangaz koni gazini kimyoviy tarkibini ayting?
10. Neftni yengil fraksiyasi uglevodorodlarini ayting?
11. Izoprenoid uglevodorodlari to'g'risida ma'lumot bering?
12. Pristan va fitan moddalari qaysi neft konlarida mavjud?
13. Qattiq alkanlar to'g'risida tushuncha bering?
14. Serezin va parafinlar to'g'risida nima bilasiz?
15. Alkanlarning kimyoviy xossalari ayting?

VII– bob. NEFT SIKLOALKANLARI

7.1–§. Neftlar tarkibidagi sikloalkanlar

Sikloalkanlar (naftenlar, siklanlar) tabiiy organik moddalar qatorida neftlarni alohida oʻrni belgilaydilar, ularni neftdagi massa miqdori 25 % dan 75 % gacha oʻzgaradi.

Sikloalkanlar barcha fraksiyalarda mavjud. Ularning miqdori odatda fraksiyalarning ogʻirlashishi bilan ortadi va faqatgina yuqori haroratda qaynaydigan moyli fraksiyalarda aromatik strukturalarni miqdori oshishi hisobiga sikloalkanlarni miqdori kamayadi, bu koʻrsatkich neftga hisoblaganda 40–60 % ni, baʼzi fraksiyalarda esa 60–80 % ni tashkil etadi.

Besh va olti aʼzoli halqalar eng mustahkamdir. Neftlarda asosan siklopentan va siklogeksanlarni gomologlari aniqlangan; neftni yuqori fraksiyalari tarkibida asosan ikkita umumiy uglerod atomiga ega boʻlgan turli tuzilishdagi bitsiklik va tritsiklik uglevodorodlar (C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4}) ham mavjud. Siklopentan va siklogeksan turidagi uglevodorodlar yaxshi oʻrganilgan boʻlib, ularning 150 dan ortiq gomologlari turli usullar bilan sintez qilingan. Ularni tuzilishi xilma–xildir, chunki ular uchun izomeriyani toʻrt xil xosdir, yaʼni xalqa izomeriyasi (I), oʻrinbosarlar oʻrni izomeriyasi (II), yon zanjir izomeriyasi (III), stereoizomeriyasi (sis–, trans–, izomerlar) (IV).

Bundan tashqari baʼzi neftlarda aromatik halqani saqlagan besh va olti aʼzoli halqalarni turli kombinatsiyalaridan tarkib topgan uglevodorodlar ham topilgan, bu uglevodorodlar gibrid uglevodorodlar deyiladi.

Uzun yon alkil zanjiriga ega boʻlgan monotsiklik sikloalkanlar ikkita yoki uchta qisqa radikallarga qaraganda termodinamik nuqtainazardan barqarorligi kamroqdir. Shuning uchun monotsiklik sikloalkanlarni murakkablashtirish chegarasi mavjud.

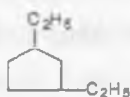
Masalan, quyidagi to'rt juftlikda uglevodorodlar bir-biriga izomerdir:



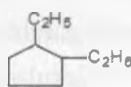
siklogeksan



metilsiklopentan



1,3 - dietilsiklopentan



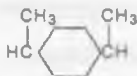
1,2 - dietilsiklopentan



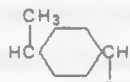
n-butilsiklogeksan



ikkilamchi - butilsiklogeksan

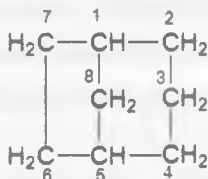


sis - 1,4 - dimetilsiklogeksan

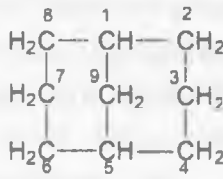


trans - 1,4 - dimetilsiklogeksan

Bitsiklik uglevodorodlarning tuzilishi quyidagicha ifodalanadi:



bisiklo - (3,2,1) - oktan



bisiklo - (3,3,1) - nonan

Strukturalar turi bo'yicha sikloalkanlarning taqsimlanishi neftlar tarkibi va fraksiyani haydash harorat chegaralari bilan belgilanadi. Masalan, monotsiklik sikloalkanlar $300 - 350^{\circ}\text{C}$ dagi fraksiyalarda yo'qotiladi, bitsikliklar esa 60 dan 500°C gacha bo'lgan fraksiyalarda mavjud, ammo 400°C dan keyin ularni miqdori sezilarli darajada kamayadi. Tritsiklik sikloalkanlar esa $350 - 400^{\circ}\text{C}$ dan yuqori bo'lgan fraksiyalarda mavjud. Bu taqsimlanish neftni turiga qarab ba'zi bir chekinishlarga duchor bo'ladi. Naften uglevodorodlar har qanday neftni yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarini asosiy qismini tashkil etadi.

Naftenlarni ko'p sonli strukturaviy va fazoviy izomerlarini individual tarzda identifikatsiyalash juda qiyin. Shuning uchun ularni tadqiqot qilishda strukturli guruhlash usullari keng qo'llaniladi.

Molekulasida 1 dan 5 gacha halqani saqlagan naftenlar konsentratsiyasini aniqlashning mass-spektrometrik usuli ishlab chiqilgan. Molekulasidagi halqalar soniga qarab naftenlar nisbiy konsentratsion taqsimlanishi *naften pasporti* deyiladi. Bu uglevodorodlarni miqdori taxminan bir xil bo'lgan hamda monotsiklanlar bitsiklanlardan ko'proq bo'lgan neftlar mavjud. Teskarisi, *n*-alkanlarni miqdori kam bo'lgan neftlarda bitsiklanlar monotsiklanlardan ko'ra ko'proq bo'ladi. Odatda politsiklik naftenlarni konsentratsiyasi molekulada halqalar soni oshishi bilan kamayadi.

Genetik bog'langan neftlar uchun molekulasida har xil sondagi halqalarni saqlagan naftenlarni nisbiy taqsimlanishi, ularni umumiy miqdoriga bog'liq bo'lmaydi. Naften uglevodorodlar alkanlarga nisbatan barqarorroq tarkibiga ega va neft hosil qiladigan dastlabki moddani tabiati hamda neft uglevodorodlariga aylanishdagi sharoit bilan belgilangan genetik belgilarini saqlab qoladi.

Naften pasporti neftga dastlabki organik moddadan meros qolgan va uni metologofatsial o'zgarish sharoitlari bilan aniqlanadi. Pristanlar fitan nisbati bilan bir qatorda naften pasporti neftlarni genetik bog'lanishlarini belgilanganda qo'shimcha mezon sifatida muvafaqiyatli qo'llanilishi mumkin. A.I.A.Petrov neftlarni ko'p qatlamli konlarida to'yingan uglevodorodlarni (200 – 430 °C dagi fraksiyasi) nisbiy taqsimlanishi bo'yicha ko'rsatkichlarni tartiblashtirdi va uglevodorod tarkibini o'zgarishi bir xil tavsifga ega ekanligini ta'kidlaydi. Ta'kidlanishicha normal va izoprenoid alkanlarni miqdori naftenlarni miqdoridan farqli o'laroq neft joylashgan geokimyoviy sharoitni o'zgarishiga sezgirroq bo'ladi.

Naftenlarni molekulyar massasi oshishi bilan ularda politsiklik molekullarni miqdori ortadi. Avvalgi e'lon qilingan ishlarga binoan naftenlardagi individual moddalar saqlagan halqalarni maksimal soni beshga teng, ammo shunday ma'lumotlar borki, bu son sakkiztagacha bo'lishi mumkin.

Politsiklik naftenlar tarkibida izoprenoid turidagi birikmalar muhim rol o'ynaydi. Monotsiklik naftenlarni tuzilishi katalitik degidrogenlash usulini qo'llash tufayli aniqlangan. Ammo C_8 siklanlardan boshlab gem – almashingan uglevodorodlarni borligi sababli bu usulda sezilarli darajada xatoga yo'l qo'yiladi va politsiklik naftenlarni tadqiqot qilishda bu usulni qo'llanilishi chegaralangan. Bu holda gaz – suyuqlik xromatografiya, muqobil sintez, xromatomass spektrometriya usullarini birgalikda qo'llash eng yaxshi natijalarni beradi.

7.2–§. Monotsiklik sikloalkanlar

Molekulasida beshtadan sakkiztagacha uglerod atomini saqlagan monotsiklik sikloalkanlar asosan $125^{\circ}C$ dagi fraksiyada uchraydi. Bu fraksiyada ularni umumiy miqdorini baholash uchun odatdagi konlarni neftlari tekshirilgan $125^{\circ}C$ dagi fraksiyani chiqishi 0,8 dan 13,9 % ni tashkil qiladi, siklopentan qatoridagi uglevodorodlarni miqdori 14,5 % dan (Surgut neftida), 53 % gacha (Exabin neftida) va siklogeksanni miqdori 14 % dan (Surgut neftida), 36,5 % gacha (Boku neftida) bo'ladi. Siklopentan qatoridagi uglevodorodlarni tarkibi 9.1– jadvalda keltirilgan.

Bundan ko'rinib turibdiki, siklopentanni neftdagi miqdori juda kam. Bu qatordagi sikloalkanlarni umumiy miqdoridan 3,0 % ni siklopentan tashkil qilsa, uni maksimal holda aniqlanishi mumkin. Metilsiklopentanni miqdori Surgut neftida 24,5 % gacha oshadi, Boku neftida u deyarli yo'q.

Siklopentan qatoridagi moddalarni asosiy miqdori C_7 uglevodorodlardan tarkib topgan va Surgut, Pervomaysk hamda Exabin neftlarida 40–48,5 % ni tashkil qiladi. Hatto Boku neftida ham C_7

sikloalkanlarning miqdori 28 % ni tashkil qiladi, vaholanki bu neftlarda siklopentan va metilsiklopentanni faqatgina izlari aniqlangan.

7.1-jadval

Siklopentan qatoridagi sikloalkanlar, %

Uglevodorodlar	Neftlar					
	Grozniy	Surgut	Paromay	Exambin	Baku	
					Grezniy Sopka	Neft toshlari
Siklopentan	2,5	3,0	1,0	1,0	—	—
Metilsiklopentan	19,5	24,5	17,0	8,0	—	2,0
Almashingan siklopentanlar S ₇	48,5	40,0	47,0	40,0	12,0	28,0
Etilsiklopentan	8	29,0	14	10	17	9
1,1-dimetilsiklopentan	12	8,5	5	12	33	—
1,3-dimetilsiklopentanlar	40	30,0	40	53	36	35
1,2-metilsiklopentanlar	40	32,5	41	25	14	56
Almashingan siklopentanlar S ₈	29,5	32,5	35,0	52,0	88,0	70,0
1,1,3-trimetilsiklopentan	24,5	20,0	16,5	23,5	23,0	12,5
1,1,2-trimetilsiklopentan	4,0	4,5	2,5	1,5	8,0	8,0
1,1,4-trimetilsiklopentan	24,0	19,0	22,0	20,0	25,0	23,0
1,2,3-trimetilsiklopentan	19,5	17,0	37,0	35,0	16,0	31,5
Etiletilsiklopentan	28,0	21,0	21,0	20,0	28,0	25,0

C₇ uglevodorodlar tarkibida 1,2- va 1,3- dimetilsiklopentanlar, ya'ni siklopentan halqasini turli uglerod atomlarida metil guruhlarini saqlagan eng barqaror uglevodorodlar ko'pchilikni tashkil qiladi. 1,1 dimetilsiklopentan va etilsiklopentanlarni miqdori 1,2 - va 1,3 - siklopentanlarnikidan ancha kam. 125 °C fraksiyasida C₈ siklopentanlar ancha ko'p miqdorda aniqlangan. Masalan, Grozniy parafinli neftida ular fraksiyadagi sikloalkanlarni umumiy miqdoridan 29,5 % ni, Boku neftida 88 % ni tashkil qiladi. Bu siklopentanlar asosan trimetilsiklopentan va metiletilsiklopentandan tashkil topgan, bu yerda ham har xil uglerod atomida o'rinbosarlari bo'lgan siklopentanlar ko'pchilikni tashkil qiladi.

C₉ qatoridagi siklopentanlar uglevodorodlari tarkibi 7.2– jadvalda keltirilgan, bundan ko‘rinib turibdiki, ular orasida 1,2,3,4 – tetrametil-siklopentan, 1,4 – dimetil–2–etilsiklopentan va 1,2 – dimetil–3–etil-siklopentanlar ko‘pchilikni tashkil qiladi. Bitta uglerod atomida o‘rinbosarlarni saqlagan uglevodorodlar, masalan 1,1,2,4 – tetrametilsiklopentan, juda kam miqdorda mavjud, bu C₉ sikloalkanlar umumiy miqdori foiz ulushidan 3,0 % gacha bo‘lgan miqdorni tashkil qiladi.

7.2–jadval

Neft fraksiyasidagi C₉ siklopentanlar miqdori, %

Uglevodorodlar	Neftlar					
	Grozniy	Surgut	Parommay	Exambin	Baku	
					Grezn niy Sopka	Neft tosh- lari
1,2,3,4–tetrametil–siklopentan	10	18,0	17,5	32,0	6,5	4,5
1,1,2,4–tetrametil–siklopentan	2,5	2,0	2,0	3,0	–	–
1,4–dimetil–2–etil–siklopentan	33,0	21,0	22,5	14,0	20,0	19,5
2,3–dimetil–3–etil–siklopentan	22,5	21,0	21,0	23,0	23,0	28,0
1,1–dimetil–3–etil–siklopentan	8,0	2,5	10,0	6,0	3,0	3,5
Dialmashigan siklopentanlar	24,0	35,5	27,0	22,0	41,5	44,5

Ko‘rib chiqilgan neftlarni yengil komponentlari miqdori va guruhli tarkibi bo‘yicha turlicha bo‘lishiga qaramasdan siklopentan va siklogeksan qatoridagi sikloalkanlar, izomerlarini taqsimlanish qonuniyatlari barcha neftlarda deyarli yaqin. Barcha tadqiq qilingan neftlarda halqali uglerodlarni taqsimlanishi yuqorida keltirilgan misollardan iborat.

Siklogeksan qatoridagi sikloalkanlar. Siklogeksan qatoridagi sikloalkanlarni tarkibidan ko‘rinib turibdiki, siklogeksan massa miqdori

keng chegaralarda o'zgaradi, ya'ni Boku neftini 1,0 % dan, Surgut neftini 18,0 % gacha va ularda siklopentanni miqdoridan ancha yuqoriroq. Siklogeksanga qaraganda kichikroq erkin energiyaga ega bo'lgan metilsiklogeksanni miqdori siklogeksanni miqdoridan 2–6 marta ko'pdir. Bir qator neftlarda (Exabin, Paromay, Surgut) metilsiklogeksan asosiy komponent (36,5–50 %) hisoblanadi, neftning 125 °C dagi fraksiyasida ancha ko'p miqdorda C₈ alkilsiklogeksanlar aniqlangan. Grozniy parafinli neftlarda ular juda kam miqdorda bo'lsa (35 %), Boku neftlarida esa bu birikmalar ko'pchilikni tashkil qiladi (C₈ fraksiyaga hisoblaganda 93,0–94,0 %).

Siklogeksan qatoridagi C₉ uglevodorodlarni, ular orasida gem– di– va trialmashgan siklogeksanlar ham bor. Neftlarda ularni miqdori keskin farq qilmaydi, ammo gem– almashgan siklogeksanlar orasida termodinamik nuqtai–nazardan barqarorroq bo'lgan 1,1,3 – trimetilsiklogeksan (gem – almashinganlarni umumiy miqdoridan 74–83,0 %) da miqdori ko'proq, 1,1,2– va 1,1,4 – trimetilsiklogeksanlarni miqdori (3,0–15,0 %) esa ancha kamdir. Trialmashgan siklogeksanlar orasida 1,2,4–trimetilsiklogeksanning miqdori ko'proq (61,0–80,0 %), pervomaysk va Boku neftida esa 1,3,5–trimetilgeksanning yuqi topilgan. Dialmashgan siklogeksanlar orasida 1–metil–4–etil geksannikiga qaraganda 1,5–2,0 marta ko'p. Buni konformatsion tahlilning asosiy tamoyilidan kelib chiqqan holda bog'lanmagan atomlarning minimal o'zaro itarishi ta'sirini hisobga olib tushuntirish mumkin. Bu holda stereozomerlarning termodinamik barqarorligi almashayotgan radikallardagi (metil va etil) vodorod atomlarining o'zaro ta'sir energiyasi bilan belgilanadi, ya'ni radikallarning fazoda o'zaro joylashuviga bog'liq bo'ladi. Bunday o'zaro ta'sir sisizomerlar uchun xosdir va quyidagi qatorda oshib boradi: dimetil–, metilalkil, dialkilhasilalar. 1,2–dimetilsiklopentanlarning epimer juftlari orasida trans–izomer termodinamik barqarorroqdir. 1,3–dimetilsiklo–

pentanlar misolida ikkala izomer (sis va trans)da ham o'zaro bog'lanmagan uglerod atomlari orasida o'zaro ta'sir mavjud emas, shuning uchun bu ikkita izomerning termodinamik barqarorligi deyarli bir xil.

1,4-dimetilsiklogeksan misolida ikkala o'rinbosarlarning ekvatorial orientatsiyasiga ega bo'lgan transizomer termodinamik barqarordir. Aksincha, 1,3-dimetilsiklogeksanning sis – izomerida sis–vitsinal o'zaro ta'sirlar yo'q va metil guruhlarining diekvatorial joylashuvi bilan hosil qilingan bu izomer barqarorroqdir.

Termodinamik barqarorlik omillari bilan aniqlanadigan stereoizomerlarning nisbatiga neftning tabiati sezilarli ta'sir ko'rsatmaydi, ammo ba'zi sikloalkanlarning (metilsiklogeksan, etilsiklogeksan) muvozanatli miqdordan yuqori bo'lgan anomal yuqori miqdori, ehtimol neftning kelib chiqishi bilan dastlabki neft paydo bo'ladigan moddaning genezisi bilan chambarchas bog'liqdir.

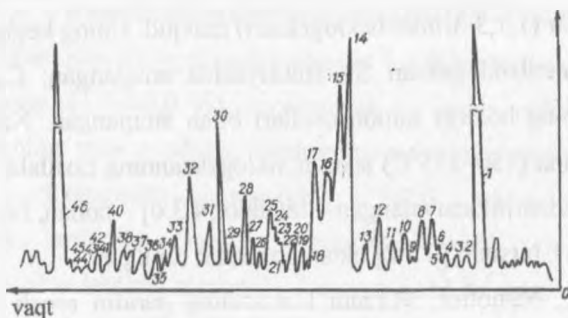
C₉ fraksiyasida karotinoidlarning destruksiyasi mahsulotlari relikտ uglevodorodlar (1,1,3–trimetilsiklogeksan) mavjud. Uning keyingi gomologi 1,1,2,3–tetrametilsiklogeksan S₁₀ fraksiyasida aniqlangan. C₁₀ siklanlarni tarkibi tahlilning hozirgi zamon usullari bilan aniqlangan. Naftenli neftlar C₁₀ fraksiyasida (150–175°C) asosan siklogeksanning hosilalari bo'lgan 87 uglevodorod identifikatsiyalangan – bitsiklo [4.3.0] – nonan, bitsiklo [3.3.0], bitsiklo [3.2.1], bitsiklo [2.2.2] oktan hosilalari topilgan.

Grozniy, Samotlor, Mirzani konlarining parafin asosli neftlari ham tadqiq qilingan (tegishli ravishda A¹, A¹, A² turi Al.A.Petrovning sinflanishi bo'yicha). Ularning uglevodorod tarkibining to'liq identifikatsiyasi o'tkazilgan va ko'rsatilgan chegaralarda qaynash haroratiga ega bo'lgan model uglevodorodlarda va neftlarda topilgan Kovach strukturalarining indeksleri aniqlangan. Neft fraksiyalarini samaradorligi 70 ta nazariy likopchasi bo'lgan kichkina ustun (kolonka)da rektifikatsiyalab ajratib

olindi, so'ngra esa silikagelda siqib chiqarish xromatografiyasi yordamida dearomatlashtirildi.

Bunda analitik usullardan kapillyar gaz suyuqli xromatografiya va xromatomass-spektrometriya asosiy usullar hisoblanadi. Grozniy koni neftlarining 150–175°C dagi fraksiyasining xromatogrammasi qo'zg'almas fazali skvalan bo'lgan po'lat kapillyarlari kichkina ustun (kolonka) 50m × 0,25mm da N₂ oqimida 80 °C olindi. Kichkina ustunga kirishda bosim 0,05 MPa ni tashkil etadi. Uglevodorodlarni identifikatsiyalash, ularning neftdagi miqdoriy nisbati va xromatogrammalarining asl ma'nosi 7.1.–rasmda keltirilgan.

Fraksiyaning naften qismi uglevodorodlarning tarkibi sifat jihatidan naftenli asos fraksiyalarning tarkibiga mos keladi. Ammo xromatogrammalarda u yoki bu cho'qqini hosil qiladigan aralashmalarda uglevodorodlarning taqsimlanishi hamda xromato–mass–spektrometriya ko'rsatkichlari bo'yicha bu cho'qqilarning nisbati har xildir.



7.1–rasm. Neft fraksiyalarini xromatogrammasi

Tadqiq qilingan neftlardagi uglevodorodlar guruhlarining nisbatini naften asosli neftlar (*n*-alkanlar kiritilmagan) bilan solishtirish qulay bo'lishi uchun taqsimlanish fraksiyaning naftenizoalkanli qismi hisobga olingan. Tadqiq qilingan neftlarning xarakterli farqi shundaki, ularda bitsiklik uglerodlarning miqdori ancha kam bo'lib, monoalkil va metilalkilalmashgan siklogeksanlarning ulushi oshadi. Naften asosli

neftlarda 10 % dan kam miqdorni tashkil qiladigan izoalkanlar hisobga olinmasa yuqorida aytilgan ikkinchi hol ancha sezilarli bo'lib qoladi. Naftenli neftlardagi kabi alkilsiklopentanning miqdori unchalik ko'p emas, izomerlarning soni esa katta bo'lishi mumkin.

Tadqiq qilinayotgan 150–175 °C dagi fraksiyada neft uglevodorodlarini identifikatsiyalash uchun etalonli aralashmalar va model uglerodlarni qo'llash bilan bir qatorda mualliflar Kovach indekslarini ishlatishni ham tavsiya etadilar.

7.3 – jadval.

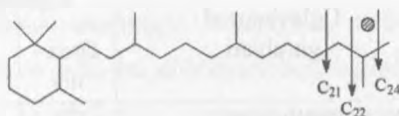
150–175 °C dagi fraksiyada uglerodlarning guruhlar bo'yicha taqsimlanishi

Xromatogrammadagi cho'qqilari tartib raqami	Uglevodorod guruhlar	Uglevodorodlar yig'indisi		
		Grozniy	Samotlor	Mirzaani
12,15,35,37,40,42,43,45,46	Propilalmashigan siklogeksanlar	23	23	21
38,40	Butilalmashigan siklogeksanlar	1	2,0	1,0
1,5,6,8,11,15,21,22,25,26,27,31,33,36,38,41,44,46	Etilalmashigan siklogeksanlar	13	18	9,0
1,8,11,18,19,21,23,25,28,32	Gem–almashigan siklogeksanlar	3	1,5	1,5
18,20,23,25,28,30–32,37,41,42,46	Tetrametilalmashigan siklogeksanlar	–	–	0,5
2,3,13,15–17,26,28,30,32,41,43	Etilalmashigan siklogeksanlar	0,5	0,5	0,5
9,10,13,18,21,23,31–36,38,40,42	Metil– va dimetilbitsiklo [3.2.0] oktan	7	7	7
4,8,14,17,21,22,24–26,28,31,34–36,38,39,45,46	Metil– va dimetil–bitsiklo [3.2.1] va [2.2.2]oktanlar	1,0	0,5	0,5
27,39	Bitsiklo[4.3.0] nonan	0,5	1,5	1,0
4,6,7,10,13,14,16,17,24,25,27,28,30,32	Izoalkanlar Mono–siklik izoalkanlar Bitsiklik izoalkanlar	51 0,9 0,2	46 1,2 0,15	58 0,7 0,1

Neft uglevodorodlarning xilma-xilligini ko'rsatilgan ishlardagi strukturalar to'la ifodalamaydi. *n*-nonan va *n*-dekanlarning qaynash haroratlari intervali (150–175 °C) da (yuqorida ko'rsatilgan sharoitlarda) 105 uglevodorod xromatografiya usulida ajratilgan.

Samotlor neftining 200–420 °C fraksiyasi xromato-massspektrometriya usullari aniqlanganda C₁₂–C₂₅ *n*-alkilsiklogeksan va *n*-alkanlar yig'indisi ~10 % ni tashkil qildi. Hozirgi vaqtda neftda C₁₀ – C₂₅ tarkibli metilalkilsiklogeksanlarning gomologik qator vakillari borligi isbotlangan.

Karotinoid tuzilishli (strukturali) siklogeksanlar. Karajanbas koni neftida C₁₀–C₂₄ tarkibli 1,1,3-trimetil-2-alkilsiklogeksan gomologlari identifikatsiyalangan:

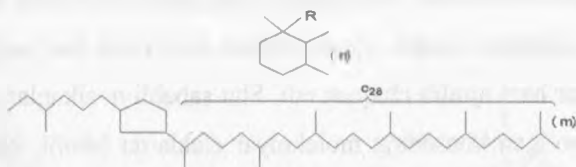


Neft tarkibida C₁₂ va C₁₇ tarkibli gomologlar topilmagan. Ko'rib chiqilayotgan gomologlardan birinchisining tuzilishi YAMR ¹³C spektrlari bilan isbotlangan. C = 2 va 3 da o'rinbosarlarning orientatsiyasi hamma vaqt trans (*e,e*) shaklida bo'ladi. Tekshirilayotgan fraksiyadagi bu uglevodorodlarning umumiy miqdori ~3 % (neftga hisoblaganda ~1 %) tengdir.

C₁₇ sikloalkanlarning aralashmada yo'qligi, bu uglerodlarning muntazam bo'lmagan turdagi tuzilishga ega bo'lgan alifatik izoprenoidlardan hosil bo'lmashligini ko'rsatadi. C₂₂ monotsiklanning mavjudligi ularning muntazam strukturali izoprenoidlardan ham hosil bo'lmashligini isbotlaydi. Shunday qilib, tekshirilayotgan monotsiklanlar (1,1,3-trimetilalkilsiklogeksanning gomologlari) karotinoid strukturali (tuzilishi) birikmalardan hosil bo'ladi.

Har qanday neftning benzinli fraksiyada ancha ko'p miqdorda 1,1,3-trimetil 2-alkilsiklogeksanlarning termodestruksiya mahsuloti bo'lgan 1,1,3-trimetilsiklogeksan bor.

Karajanbas neftida tetraalmashgan monotsiklanlardan tashqari C_{11} – C_{16} formulani (II) bir qator uglevodorodlari identifikatsiyalangan. Bundan tashqari C_{40} (III) tarkibli izoprenoid zanjiriga ega bo'lgan, taxmin qilishlaricha qadimiy bakteriyalar limidlarida mavjud bo'lgan siklan ham aniqlangan.



Neftlarda Dils-Alder reaksiyasi bilan hosil bo'lgan C_{40} tarkibli fitadienning gidrogenlangan dimeri borligi aniqlangan.

7.3–§. Yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda naften uglevodorodlari

Rossiyaning G'arbiy Sibir neftlarni aralashmasi tadqiq qilindi. U tarkibida quyidagilarni saqlaydi, %:

C	1,25
H	0,15
Asfaltenlar	1,24
Qatronli moddalar	11,5
Parafinlar	6,6

Neftni haydash paytida $350 - 540^{\circ}\text{C}$ dagi fraksiya olindi. Neft massasiga hisoblanganda bu fraksiyani chiqimi 30,4 % ni tashkil qildi. O'rtacha molekulyar massasi 391 bo'lganda $350 - 540^{\circ}\text{C}$ dagi fraksiyani zichligi ρ^{20}_4 0,9164, undagi oltingugurtning miqdori 2,2, azotniki esa 0,17 teng.

Neftning 350– 540 °C dagi fraksiya uglevodorodlarini o'rganganda asosiy e'tibor neftni eng kam o'rganilgan qismi naftenlarga qaratilgan edi.

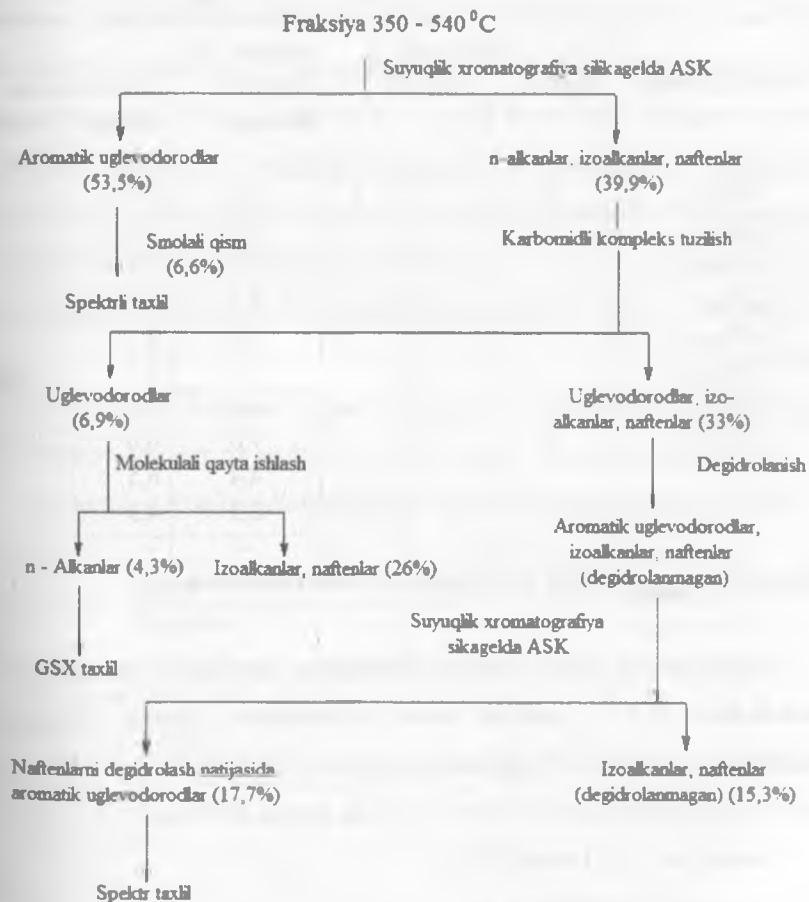
Neft fraksiyasini o'rganish tartibi 9.2–sxemada keltirilgan. Suyuqli xromatografiya yordamida o'rganilganda neftning 350 – 540 °C dagi fraksiyasi naftenli uglevodorodlarga (39,9 %), aromatik uglevodorodlarga (53,5 %) va smolali qismga (6,6 %) bo'lindi. Elyuent sifatida tegishli ravishda n–geksan, benzol va benzolspirt aralashmasi xizmat qiladi. Alkan–naftenli uglevodorodlardan karbamid bilan kompleks hosil qilish usuli yordamida n–alkanlar ajratib olindi. Ammo ular bilan bir qatorda boshqa uglevodorodlar ham ajralib chiqqan edi. Shu sababli n–alkanlar ajratib olish uchun hosil bo'lgan konsentrat molekulyar elaklarda (seolit, kalsiyli shakl, g'ovaklarni o'lchami 0,5 nm) ajratildi. Bunda n–alkanlarni 63 % i (350–540 °C dagi fraksiyaga 4,3 % to'g'ri keladi) ajratib olingan, konsentratlarni 37 % tarmoqlangan tuzilishli alkanlar va uzun normal tuzilishdagi alkan zanjirlarni saqlagan siklanlarni aralashmasidan iborat.

Ajratib olingan alkanlarni tahlili gaz suyuqli xromatografiya usuli yordamida o'rganildi. Alanga ionizatsion detektorli «Svet– 2» xromatografiya qo'llanildi, kichkina ustun (kolonka) 15 m × 0,25mm, qo'zg'almas faza – apiezon L, gaz tashuvchi – N₂. Tajribalar haroratni 130 dan 315 °C gacha programmalash 2°C/min tezlik haroratida o'tkazildi. Tahlil natijalari shuni ko'rsatdiki, n–alkanlar C₁₈–C₄₀ tarkibiga ega ekanlar. C₁₈–C₂₀ va C₃₁–C₄₀ n–alkanlarni umumiy miqdori n–alkanlarni yig'indisidan tegishli ravishda 6,4 va 19,7 % ni tashkil qiladi. Alkanlarni asosiy qismi C₂₁–C₃₀ alkanlarga to'g'ri keladi, ularni umumiy yig'indisi 73,9 % ni tashkil qiladi.

Shuningdek, 350–540 °C dagi fraksiyani aromatik uglevodorodlari mass–spektrometriya usuli yordamida o'rganildi. Elektronlarni ionlash energiyasi 70 ev va ionlar manbasini harorati 250 °C da MX 1320 mass–spektri qo'llanilgan. Namunalar to'g'ridan to'g'ri kiritish sistemasidan 150

$^{\circ}\text{C}$ da ionli manbaga kiritildi. Vakuumli gazoylni tadqiq qilish ($350\text{--}540\text{ }^{\circ}\text{C}$) 9.2 – sxemada keltirilgan.

$50\text{--}540\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagi dastlabki fraksiyani aromatik uglevodorodlari (39,9 %) bitta, ikkita, uchta va to'rtta benzol halqalari bo'lgan uglevodorodlarni saqlaydi (9.7 – jadval), bitta benzol halqali uglevodorodlar ko'pchilikni tashkil qiladi (60 % ga yaqin). Ikkita halqali uglevodorodlar almashingan naftalinlardir.



7.2 – sxema. Vakuumli gazoylni tadqiq qilish ($350\text{--}540\text{ }^{\circ}\text{C}$) haroratda keltirilgan.

Politsiklik uglevodorodlar orasida fenantren, piren, xrizen va boshqalarni hosilalari ham bo'lishi mumkin. Aromatik uglevodorodlardagi alkil guruhlarini tuzilishi to'g'risida ma'lumotlar YAMR ^{13}C usuli yordamida olingan.

7.7 – jadval.

Naften uglevodorodlari 350–540 °C fraksiyasini degidrogenlab olingan aromatik uglevodorodlarini kimyoviy tarkibi:

Umumiy formula	Zanjir soni		Uglevodorodlarning molyar miqdori, %	
	benzol	polimetil	Dastlabki fraksiya	degidrogenlab olingan naften uglevodorodlar
$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	1	0	21,7	38,2
$\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$		1	17,9	21,3
$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$		2	18,2	5,7
$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$	2	0	8,7	7,2
$\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$		1	8,5	2,7
$\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$	3	2	4,3	3,7
$\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$		0	6,4	4,4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-20}$	4	1	7,6	6,0
$\text{C}_n\text{H}_{2n-22}$		0	4,4	6,5
$\text{C}_n\text{H}_{2n-24}$		0	2,3	4,3
		1	–	–

Geksametilli va pentametilli zanjir, benzollar bilan kondensirlangan.

Mass-spektral tahlil bilan aniqlanishicha, izoalkanlar va naftenlarni konsentratlari 33,5 % izoalkan hamda molekulasida bittadan oltitagacha halqalarni saqlagan 66,5 % naftenlarni saqlaydi. 350–540 °C dagi fraksiyada izoalkan va naftenlarni molyar miqdori % da quyida keltirilgan:

Izoalkanlar 11,1 Tritsiklik 3,6

Naftenlar: Tetratsiklik 3,5

monotsiklik 8,3 Pentatsiklik 1,2

bitsiklik 5,1 Geksatsiklik 0,2

Izoalkanlar va naftenlarni aralashmalari konsentratini degidrogenlash tadqiqot qilindi. Taxmin qilishlaricha, siklogeksan halqalarini saqlagan naftenlarni bir qismi degidrogenlanadiyu aromatik uglevodorodlarini hosil qiladi, bu uglevodorodlarni tuzilishiga qarab dastlabki naftenlarni tuzilish to'g'risida xulosa chiqarish mumkin.

Degidrogenlash suyuq fazada 330 °C da 18 % RE va 2 % ni Fe ni saqlagan platinalangan ko'mir ishtirokida o'tkazildi, 10 g konsentratga (konsentrat massasidan 20 %) 2 g katalizator kiritildi. Degidrogenlashni uch bosqichda olib borildi. Har qaysi bosqichdan keyin hosil qilingan arenlarni uglevodorodlarni degidrogenlanmagan qismidan silikagelda xromatografiyalab ajratildi. Uch bosqichli degidrogenlash va xromatografik ajratish natijasida aromatik uglevodorodlarni 52,7 % va izoalkanlar hamda degidrogenlanmagan naftenlarni saqlagan uglevodorodlarni 46,3 % i olindi.

7.8 – jadval.

350–540 °C dagi fraksiyasi aromatik uglevodorodlaridagi turli strukturaviy fragmentlaridagi va bu fraksiyani naftenlarini degidrogenlab olingan aromatik uglevodorodlaridagi uglerod atomlarini o'rtacha miqdori:

Fragment	Aromatik uglevodorodlar, %	
	350–540 °C dagi fraksiya	naftenlarni degidrogenlab olingan
Alkilli guruhlar $\text{C}_1 - \text{C}_3$ (asosan metil guruhi)	8,7	10
S_3 dan katta alkili guruhlar	29,2	34,7
Naftenli zanjir	26,1	25,4
Benzolli zanjir	36,0	29,9

Degidrogenlash bilan hosil qilingan mass-spektrometriya usuli bilan aniqlangan arenlarni guruhi tarkibi 9.7 – jadvalda ko'rsatilgan. Jadvallar 7.7

va 7.8 dan ko'rinib turibdiki, 350–540 °C dagi fraksiya naften uglevodorodlarini degidrogenlab olingan aromatik uglevodorodlar tuzilishi jihatdan dastlabki 350–540°C dagi fraksiyani aromatik uglevodorodlariga yaqin. Uglevodorodlarni turlar (bitta, ikkita, uchta va to'rtta benzol halqasini saqlagan) bo'yicha taqsimlanishi deyarli bir xil. Ikkala holda ham bitta benzol halqali arenlar ko'pchilikni tashkil qiladi (57,8 va 65,2 %).

Fraksiyani aromatik uglevodorodlardagi alkil guruhlarini tuzilishi va miqdori naftenlarni degidrogenlab olinadigan aromatik uglevodorodlamikiga juda yaqin.

7.9 – jadval.

*G'arbiy Sibir nefti 350 – 540°C fraksiyasi tarkibidagi
naftenlar tavsifi*

Naftenlar	Zanjir soni	
	Siklogeksanli	siklopentanli
Monotsiklik	1	0
Bitsiklik	1	1
	2	0
Tritsiklik	1	2
	2	1
	3	0
Tetratsiklik	2	2
	3	1
	4	0
Pentatsiklik	4	1

350–540 °C dagi fraksiya aromatik uglevodorodlarini turli strukturaviy fragmentlarida va YAMR ^{13}C – spektroskopiya natijalari bo'yicha bu fraksiya naftenlarini degidrogenlab olingan aromatik uglevodorodlardagi uglerod atomlarini o'rtacha miqdori 9.9–jadvalda keltirilgan. Benzol halqalarini aniqlash uchun uglevodorodlarni deyteroxloformdagi (0,2 mol/l miqdorida xrom (III) –atsetilatsetonatini qo'shish bilan) eritmalarini spektrlari 3 sek to'xtash bilan, impulsini davomiyligi 11 mks (90 °C),

ko'rsatgichlarni yig'ish vaqti 0,54 s, to'plash va qaytib ko'rsatish xotirasini hajmi 4 K bo'lgan sharoitda olingan. Olingan ma'lumotlar ikki turdagi arenlarni tuzilishi o'xshashligi to'g'risida dalolat beradi, bu esa dastlabki fraksiyadagi arenlarni va naftenlarni ham o'xshashligini tasdiqlaydi.

7.10 – jadval.

*G'arbiy Sibir neftini 230–500 °C (I) va 210–570 °C (II) dagi
vakuumli gazoylni tarkibi:*

Ko'rsatkichlar	230–500 °C	210–570 °C
Zichligi, ρ^{20}_4	0,893	0,902
Molekulyar massa	–	400
Qaynash fraksiyasi chegarasi, °C	230–500	310–570
Olingugurti massa miqdori, %	1,27	21,1
Uglevodorod tarkibi, %		
Alkanlar	24,2	17,4
izo– tuzilishli	18,6	13,2
N– tuzilishli	5,6	4,2
Naftenlar	24,7	21,1
monotsiklik	7,6	6,7
bitsiklik	6,7	5,5
tritsiklik	4,5	3,6
tetratsiklik	4,0	3,4
Pentatsiklik	1,9	1,9
Arenlar	48,6	54,5
monotsiklik	21,7	16,9
alkilbenzollar	10,1	8,3
indanlar, tetralinlar	8,5	5,5
dinaftenbenzollar	3,1	3,1
bitsiklik	9,7	13,3
naftalinlar	4,3	4,6
mononaften-naftalinlar	4,2	5,7
dinaften-naftalinlar	1,2	3,0
tritsiklik	10,5	13,8
fenantrenlar	5,9	7,1
mononaften-fenantrenlar	2,2	4,3
dinaften-fenantrenlar	2,4	2,4
tetratsiklik	0,1	–

pirenlar, xrizenlar	0,1	—
geterotsiklik	6,6	10,5
benztiofenlar	4,6	4,7
dibenztiofenlar	0,6	3,4
naftobenztiofenlar	1,4	2,4
Qatronlar	2,4	7,0

Shunday qilib, 350–540 °C dagi fraksiyada monotsiklik uglevodorodlardan tashqari normal va tarmoqlangan tuzilishli alkil o‘rinbosarlariga ega bo‘lgan siklogeksan va siklopentan halqalaridan hosil bo‘lgan tutashgan sistemalarni o‘z ichiga olgan mono, bi, tri, tetra va pentatsiklik naftenlar bor.

G‘arbiy Sibir neftini vakuumli gazoylini keng fraksiyalarida (I va II) 1–5 gacha halqali naftenlarni miqdori 21,1–24,8 ni, alkanlarniki – 17,4–24,2 ni, arenlarniki esa 48,6 – 54,5 % ni tashkil qiladi.

7.4–§. Sikloalkanlarning xossalari

Sikloalkanlarning qaynash haroratlari molekulasidagi uglerod atomlarining soni xuddi shunday bo‘lgan alken va alkanlarning qaynash haroratlaridan yuqoridir. Bu guruh birikmalarining zichligi n-alkanlarning zichligidan yuqori, ammo arenlarni zichligidan pastdir. Ba’zi paytda bu xossa neft fraksiyalarining tarkibini aniqlashda qo‘llaniladi. O‘rinbosar – radikallarning borligi uglevodorodlarning suyuqlanish haroratini keskin pasaytiradi va alkili o‘rinbosarda uglerod atomlari qancha kam bo‘lsa, suyuqlanish haroratini pasayish shuncha ko‘proq bo‘ladi.

Sikloalkanlarni fizikaviy va kimyoviy xossalari jihatidan shartli ravishda quyidagi guruhlariga bo‘lish mumkin: kichik (C_2 – C_4), odatdagi (C_5 , C_6 , C_7), o‘rtacha (C_8 – C_{12}) va katta halqali ($>C_{12}$).

Sikloalkanlarning kimyoviy xossalari Bayer kuchlanishi ta’sirida o‘zgaradi. Neftlarda siklopropan va siklobutan uchramaydi.

Sikloalkanlarning ko'pgina kimyoviy xossalari alkanlarning xossalarini eslatadi. Ular o'rin olish reaksiyalariga, masalan galogenlar bilan kirishadi, nitrat kislota bilan nitrolanadi. Konsentrlangan sulfat kislota siloalkanlarni (C_5 va undan yuqori) deyarli eritmaydi, oleum va xlorosulfon kislota ular bilan reaksiyaga kirishib, CO_2 ni ajratib chiqaradi.

C_5 va C_6 sikloalkanlar yetarli darajada mustahkam, ammo alkanlar kabi alyuminiy xlorid va alyuminiy bromid ta'sirida izomerlanadi, bunda halqaning kengayishi yoki torayishi sodir bo'ladi. Masalan, siklogeksan $30-80^\circ C$ da metilsiklopentanga aylanadi. Reaksiya yo'nalishi chapdan o'ngga sodir bo'lmaydi, aralashmaning tarkibi 75 % siklogeksan va 25 % metilsiklopentandan iborat bo'lgan zahotiyoyq reaksiya to'xtaydi. Besh va olti a'zoli uglerodli halqalar kichik va katta halqalarga qaraganda ancha oson hosil bo'ladi. Shuning uchun neftlarda siklogeksan va siklopentanning ko'pchilik hosilalari, sikloalkanlarning qolgan hosilalari aniqlangan, sikloalkanlarning qolgan hosilalari esa juda kam uchraydi.

To'yingan uglerod atomining (sp^3 gibridlangan) ikkita valentligi orasida normal burchak $109^\circ 28'$ ga teng, 1885 yilda Bayerning aniqlashicha sikloalkanlarda uglerod valentliklari ularning normal yo'nalishdan cheklanadi, bu cheklanish tufayli halqada kuchlanish paydo bo'ladi, molekulaning energiyasi oshadi. Siklopropaning uch a'zoli halqasida har qaysi valentlik normal yo'nalishdan $24^\circ 44'$ ga chekangan, siklobutanda $-9^\circ 44'$ ga, siklopentanda $-0^\circ 44'$ ga, siklogeksanda $-5^\circ 16'$ ga, ammo siklogeksan molekulasi yassi emas, shu sababli unda kuchlanish yo'q. Turli halqalarning barqarorligini ularning yonish issiqligini solishtirish bilan ko'rish mumkin (7.12 jadval).

Masalan, ancha barqaror bo'lgan siklogeksanning CH_2 guruhga hisoblaganda yonish issiqligi ($659,03 \text{ kJ/mol}$) alifatik uglevodorodlarning

CH_2 guruhining yonish issiqligi bilan deyarli bir xildir. Siklopentan siklogeksanga qaraganda beqarorroqdir.

Bayer kuchlanishdan tashqari bir qator hollarda to'silgan (torsion yoki pitser) kuchlanish kuzatiladi, bu kuchlanish ancha qulay bo'lgan toq konformatsiyadan majburiy cheklanish bilan shartlangan va quyidagicha ifodalanadi:

7.12. – jadval

Sikloalkanlarning yonish issiqligi

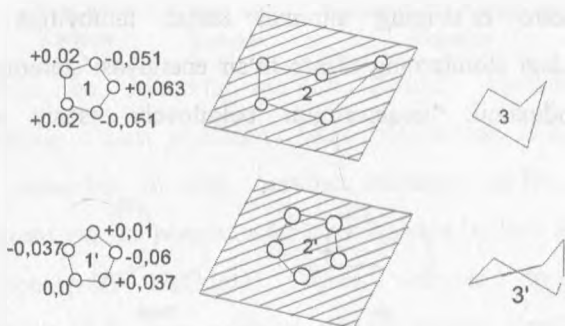
Sikloalkanlar	Yonish issiqligi, kJd/mol		qoldiq yonish issiq-ligi siklogeksanga nisbatan, kJd/mol	
	molekulasi	CH_2 guruhi	molekulasi	CH_2 guruhi
Siklopentan	3322,80	664,48	27,25	5,45
Siklogeksan	3954,62	659,03	0	0
Siklogeptan	4639,20	662,80	26,39	3,77
Siklooktan	5312,47	664,06	40,24	5,03
Siklononan	5980,29	664,48	49,05	5,45
Siklodekan	6636,40	663,64	46,10	4,61
Siklopentadekan	9866,55	657,77	-18,90	-1,26
Siklogeptadekan	11175,12	657,36	-28,39	-1,67

Siklopentanning yassi bo'lmagan molekulasida «pitser» kuchlanishi kuchli pasayadi. Siklopentan ikkita konformatsiya «konvert va yarim kreslo» shaklida mavjud.

Bu konformatsiyalar uchta proeksiyada 9.2 – rasmda ko'rsatilgan. 1 va 1' proeksiyalarda uglerod atomlari xalqaning o'rta tekisligidan chiqish kattaliklari (nm da) ko'rsatilgan; 2,2' va 3,3' – bu tekislikkga proeksiyalari keltirilgan.

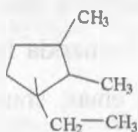
Siklopentanning uglerod atomlari aniq qadalgan holatni egallamaydi, xalq doimo to'liqinsimon holatda bo'lganday bo'ladi.

Stereoizomerlarda o‘rinbosarlarning fazoviy joylashishini belgilash uchun bir qator mualliflar o‘rinbosarlarning o‘mini odatda sis yo‘nalishli qandaydir radikalga nisbatan hisoblash tizimini qo‘llaganlar.



7.2.— *rasm. Uchlamchi fazoda siklopentan konformatsiyalari.*

Bu nomenklatura bo‘yicha quyida ifodalangan izomer sis-, trans-1,1-1,1-dimetil 3 etilsiklopentan deb nomlanadi:

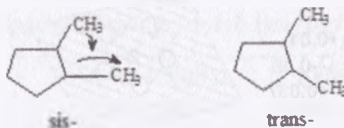


Al. A. Petrov nomenklaturaning boshqa turini qo‘llaydi, bu nomenkulatura bo‘yicha o‘rinbosarlari o‘zaro joylashuvini sanash oldingi va keyingi o‘rinbosarlarning juftini sanash bilan amalga oshiriladi. Bu holda yuqorida keltirilgan uglevodorod sis, sis 1,2 dimetil 3-etilsteklopentan deb nomlanadi. Bu usul sis (yoki trans-) vitsinal joylashgan o‘rinbosarlar juftini yaqqol ko‘rishga imkon beradi, bu esa fazoviy izomerlarni fizikaviy va bir qator kimyoviy xossalarning uyg‘unlashuvini belgilaydi.

Mavjud adabiyotlarda keltirilgan 1,2 – dialkilsiklopentanlar xossalari bo‘yicha eksperimental natijalar C₇–C₁₀ tarkibli uglevodorodlar orasida stereoizomerlarning qaynash haroratlari Auvers Skit qoidasiga bo‘ysunadi

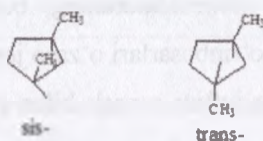
degan xulosani isbotlaydi, bu qoidaga binoan qaynash haroratlari *sis* izomerlar uchun yuqoridir.

Konformatsion tahlilning asosiy tamoyili, ya'ni bog'lanmagan atomlar orasidagi o'zaro ta'sirining minimal itarish tamoyiliga yon zanjir o'rmbosarlaridagi atomlarning o'zaro ta'sir energiyasi stereoizomerlarning nisbiy termodinamik barqarorligini belgilovchi asosiy omil bo'lib hisoblanadi:

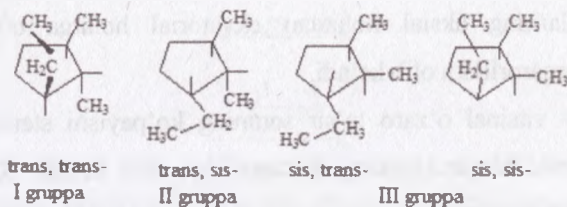


1,2-dimetilsiklopentanning *sis* – izomerida alkili o'rmbosarlarining Van-dervaals radiuslarining qoplanishi kuzatiladi, *trans* izomerida esa kuzatilmaydi.

1,3-dialmashgan siklopentanda ham ikkita fazoviy izomer *sis* va *trans* shakllarida uchraydi. Ikkala izomerida ham o'zaro bog'lanmagan atomlar orasida o'zaro ta'sir mavjud emas, shuning uchun bu ikkita izomerning termodinamik barqarorligi deyarli bir xil.



Tri va tetraalkilsiklopentanalarda fazoviy stereoizomeriyaning mavjudligi yaqinda aniqlangan. Umumiy holda har xil yoki nosimmetrik joylashgan o'rmbosari 1, 2, 3-trialkilalmashgan siklopentanalarda uch guruhni tashkil qiladigan to'rtta fazoviy izomer bo'lishi mumkin:



U yoki bu izomerni ma'lum guruhda mansubligi vitsinal o'rinbosarlarining o'zaro joylashuvi bilan belgilanadi. Dastlabki qaynab chiqadigan izomerlar birinchi guruhga mansub bo'lib, Auvers-Skit qoidasiga binoan vitsinal o'rinbosarlar trans holatda bo'lishi kerak. 1,2,3,4-tetraalkilsiklopentanlar sakkizta fazoviy izomer tarzida bo'ladi. O'rinbosarlar bir xil bo'lgan holda bu son oltiga teng. Barcha izomerlarni to'rtta guruhga bo'lish mumkin, bunda keyingi guruh izomerlari oldingi guruh izomerlaridan bir juft sis vitsinal o'zaro ta'sirga ega bo'lmagan stereoizomerlar eng barqarordir. So'ngra barqarorligi jihatidan bitta shunday o'zaro ta'sirli izomerlar, undan keyingi ikkita, oxirida esa uchta shunday o'zaro ta'sirli izomerlar joylashadi.

Siklogeksanning dimalashgan birikmalari har qaysisi ikkita konformatsiya sis va transda mavjud. Trans 1,2-dimetilgeksanning *e,e* konformatsiyasi barqarorroqdir. Sis 1,2-dimetilgeksanda esa yagona mumkin bo'lgan konformatsiyasi *a,e*. Demak, trans 1,2-dimetilsiklogeksan sis- izomerga qaraganda barqarorroqdir.

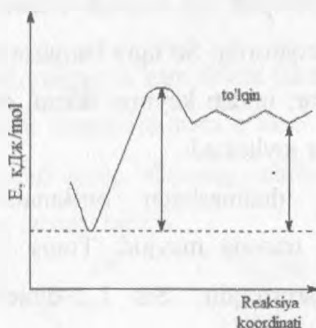
Xuddi shunday holat 1,4-dimetilsiklogeksanning sis, trans izomerlarida ham kuzatiladi. Siklogeksanning 1,3-dimalashgan hosilalari (*e,e* konformatsiya) holida esa trans - izomer (*a,e*) barqarorroqdir.

Siklogeksanning polialdashgan hosilalarida murakkabroq konformatsion izomeriya bo'lishi mumkin. Halqaning inversiyalanishi osonligi tufayli polialdashgan siklogeksanlar shunday konformatsiyaga ega bo'ladiki, bunda aksial yo'nalgan o'rinbosarlarning soni eng kichikdir.

O‘rinbosarlarning aksial holatdan ekvatorial holatga o‘tishi energetik jihatdan barqarorlikka olib keladi.

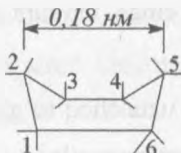
Sis – vitsinal o‘zaro ta’sir sonining ko‘payishi stereoisomerlarning termodinamik barqarorligining kamayishiga olib keladi. Shu bilan birga o‘rinbosarlar umumiy sonining oshishi sis vitsinal o‘zaro ta’sirga ega bo‘lmagan uglevodorodlarning barqarorligini pasaytiradi.

Siklogeksan qatori uglevodorodlaridagi stereoisomerlarning barqarorligini belgilovchi omil halqada aksial yo‘nalgan o‘rinbosarlarning soni hisoblanadi. Aksial o‘rinbosarlar soni ortib borishi bilan stereoisomerlarning barqarorligi pasayadi. Shu vaqtning o‘zida bitta yoki ikkita aksial guruhli stereoisomerlarning barqarorligi halqadagi o‘rinbosarlarning umumiy soni oshib borishi bilan ancha oshadi.



7.3.– rasm. Siklogeksanning konformatsiya energiyasi o‘zgarishi

Siklogeksanning «kreslo» va «vanna» shakllarini ajratib turuvchi potensial to‘siq (YAMR natijalari) 42–46 kJ/molga teng. (7.3 – rasm). Siklogeksan molekulasida vanna asosida turgan ikki juft atomlarning ($C=1$ va $C=6$, $C=3$ va $C=4$) joylashishi potensial energiyaning oshishi bilan amalga oshadi. Bundan tashqari, vanna konformatsiyasi qulay emas, chunki unda vannaning yuqori qismida joylashgan vodorod atomlari juftining itarilishi sodir bo‘ladi:



Ammo vanna shakli egiluvchanlik, harakatchanlikka ega va buzilgan vanna konformatsiyasi (tvist-shakl) ga o'tadi, bu konformatsiya energetik jihatdan ancha qulaydir, chunki unda to'liq to'silgan konformatsiyalar yo'q.

O'rtacha halqalarda (8–12 zvenoli) burchakli (Bayer) kuchlanish yo'q va ular toq konformatsiyalardan tuzilgan, ya'ni ulardan pitser kuchlanishi ham yo'q. Bu halqalarning yuqori energiyaga ega bo'lishiga sabab «ichki molekulyar to'rlkdir», bu esa bog'lanmagan ularning Van-der-vaals radiuslarining yig'indisidan kam bo'lgan masofada joylashishiga olib keladi.

O'rtacha halqalarning (siklodekan misolida) o'ziga xos muhim xususiyatlaridan biri uglerod atomlarining bir qismi halqa ichiga yo'nalgan konformatsiyalarning borligi bo'lib hisoblanadi. Bunday bog'lar intranulyar; halqaning tashqarisida joylashgan bog'lar esa ekstranulyar deyiladi. Siklodekan o'zining eng qulay konformatsiyasida 6 intranulyar va 14 ekstranulyar vodorod atomlariga ega. Demak, siklodekanning CH_2 guruhlariga teng emas: ular orasida ikkita vodorod atomi ham ekstranulyar bo'lgan guruhlar hamda bitta vodorod atomi ekstranulyar, ikkinchisi esa intranulyar bo'lgan guruhlar bor. Bundan tashqari CH_2 – guruhlarining ikkita oxirgi turining farqi shundaki birinchi holda ekstranulyar vodorod ekvatorial, ikkinchi holda aksial. Shunday qilib, aynan intranulyar. Vodorod atomlari shu «ichki molekulyar torlik»ni vujudga keltiradi hamda siklodekan molekulasi energiyasining oshishiga javobgardir. Zvenolar soni 12 dan ko'p halqalarning konformatsion harakatchanligi ko'proqdir. Bu holda C–C bog'lari atrofida deyarli erkin aylanish borligi tufayli bu yerda sis-, trans

izomerlar bo'lishi mumkin emas, ma'lum konformatsiyalarni ham hisobga olish qiyin.

Katta halqalar asosan uzunchoq to'g'ri burchaklar holida bo'lib, zigzag holidagi konformatsiyalardan tuzilgan.

Sikloalkanlar molekularining barqarorligini ularning hosil bo'lishida erkin energiya minimumini sistema tomonidan saqlab qolinishi (Gibbs energiyasi)dan kelib chiqqan holda ko'rib chiqish mumkin. Sikloalkan zanjiri uzunlinining bitta CH_2 – guruhga o'zgarishi bilan molekulaning erkin energiyasining o'zgarishi 300 K da 8,60 kJga o'zgaradi.

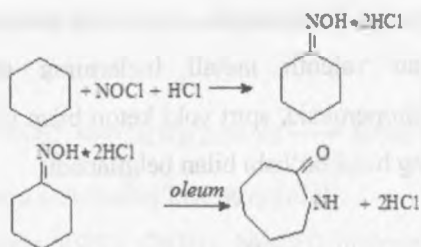
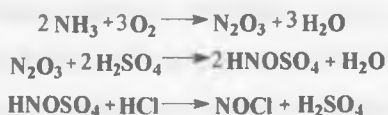
Siklopentan va undan hosil bo'lgan hosilalarining erkin hosil bo'lish energiyasi bu birikmalar neftning yengil fraksiyalaridagi haqiqiy miqdori bilan yaxshi bog'lanishda bo'ladi.

7.5–§. Sikloalkanlarning asosiy reaksiyalari

Nitrat kislotaning ta'siri. Birlamchi nitrobirikmalar yon zanjirda metil guruhini saqlagan sikloalkanlardan hosil bo'ladi. Uchlamchi uglerod atomining nitrolanish tezligi ikkilamchiligiga qaraganda yuqori bo'ladi, naftenlarda uchlamchi uglerod atomi bilan bir qatorda ko'p miqdorda ikkilamchi uglerod atomlari ham bor, shu sababli odatda ikkilamchi va uchlamchi nitrohosilalar hosil bo'ladi.

Siklogeksanni nitrolash jarayoni nitrotsiklogeksan orqali siklogeksandan kaprolaktam olish usulini ishlab chiqish sanoat ahamiyatiga ega bo'ldi. Siklogeksanni suyuq fazada nitrolash yuqori bosimda, 200°C haroratda va reaksiya vaqti 7–8 sekundda amalga oshirildi. Parofazali nitrolashda haroratni 380–400°C atrofida, ta'sirlashuv vaqtini 1–2 sekund oraliqda saqlab tutiladi. Mononitrotsiklogeksanning chiqimi 60, dikarbon kislotalarniki – 20 % ga teng.

Quyidagi reaksiyalar bo'yicha nitrozilsulfat kislotadan olingan nitrozilxlorid yordamida siklogeksanni fotonitrozolash bilan kaprolaktamni hosil qilish usuli ishlab chiqilgan:



Oksidlanish. Amalda kaprolaktamning hammasi naylon – 6 ni olishga sarflanadi. Naylon – 6 naylon – 6,6 bilan bir qatorda sintetik tolalarni ishlab chiqarishda qo'llaniladigan muhim poliamidlardan biri hisoblanadi.

Dastlab kaprolaktamni ishlab chiqarishda asosiy xomashyo bo'lib fenol qo'llanilgan. So'ngra esa xomashyo vazifasini siklogeksan egalladi. Hozirgi vaqtda kaprolaktam ishlab chiqarishning yettita sanoat usuli mavjuddir.

Barcha usullardagi birinchi jarayon bo'lib siklogeksanni kislorod bilan oksidlab siklogeksanol va siklogeksanonni hosil qilish, ikkinchi jarayon bu aralashmani adipin kislotagacha oksidlash jarayonidir (9.3.–sxema).

Ko'rsatilgan sxema siklogeksanni oksidlash jarayonidagi boradigan barcha oraliq reaksiyalarini to'la aks ettirmaydi.

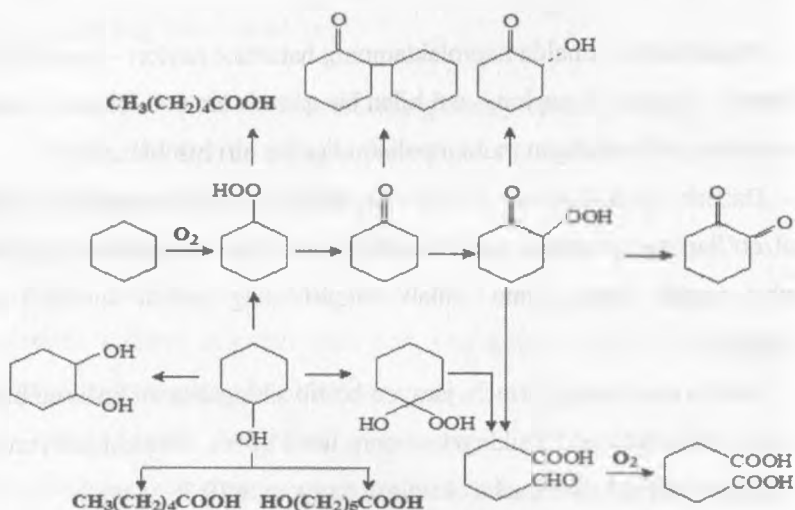
Jarayon sharoiti, turi va katalizatorning konsentratsiyasi, siklogeksanda qo'shimchalar bo'lishi va boshqa omillar ta'sirida turli yo'llar bilan hosil bo'ladigan mahsulotlar orasidagi miqdoriy nisbat sezilarli darajada o'zgarishi mumkin.

Siklogeksanni oksidlashda o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan metallarning katalitik faolligi quyidagi qatorda kamayib boradi:

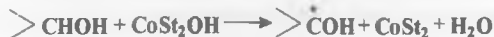


Sanoatda asosan katalizator sifatida kobalt va marganetsning naftenatlari, laurinatlari, stearatlari qo'llaniladi (CoSt_2 , CoSt_2OH , MnSt_2). Katalizator bu jarayonda uchta funksiyani bajaradi, ular quyidagilar: zanjirlarni initsiirlash, ularni uzatish va mahsulot tarkibini boshqarish.

O'zgaruvchan valentli metall tuzlarining initsiirlash funksiyasi katalizatorning gidroperoksid, spirt yoki keton bilan o'zaro ta'siri natijasida erkin radikallarning hosil bo'lishi bilan belgilanadi:



9.3.-sxema. Siklogeksanni oksidlanishi.



Qaytarilgan shakldagi katalizator nafaqat molekulyar mahsulotlar bilan, balki erkin radikallar bilan ham reaksiyaga kirishib zanjirni uzadi.

Katalizator jarayonining asosiy mahsulotlari bo'lgan siklogeksanol, siklogeksanon va adipin kislotalarning nisbatini ancha o'zgartiradi.

Kobalt, marganets va mis stearatlari ishlatilganda spirt, keton va gidroperoksidlarning ketma-ket parallel hosil bo'lishi, seriy stearati ishtirokida esa ularning faqat ketma-ket hosil bo'lishi kuzatiladi.

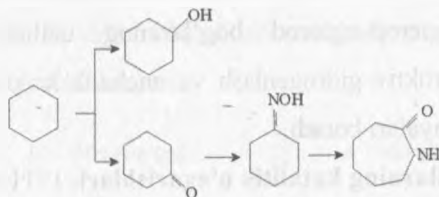
Bu mahsulotlarning parallel hosil bo'lishi katalizatorning peroksid radikallari bilan o'zaro ta'sirlashib molekulyar mahsulotlar hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi:



Bu erda St – stearin kislota kislota qoldig'i.

Katalizator sifatida V(IV), Cr(III), Mo(VI) birikmalari qo'llanganda siklogeksanning siklogeksanongacha oksidlanishga moyilligiligi sanoatdagi jarayonning (CoSt_2) da tanlanuvchanligiga qaraganda ancha oshadi. Bu katalizatorlar peroksid radikallari bilan o'zaro ta'sirlashmaydi, ammo ketonning ko'p hosil bo'lishi siklogeksil gidroperoksidining asosan molekulyar yo'l bilan tanlangan holda parchalanib siklogeksanon (chiqishi 94 % gacha) hosil qilishi bilan bog'liq.

Siklogeksanol va siklogeksanonni reaksiya aralashmadan ajratib olindi, so'ngra esa siklogeksanolni ketongacha degidrogenlandi. Hosil bo'lgan ketonni oksidlab kaprolaktamga aylantirildi.



Metilsiklopentan, metilsiklogeksan, izomer dimetilsiklo-geksanlar, siklododekanlarning laboratoriya va sanoatda oksidlash usullari ishlab chiqilgan. Bunda talaygina qimmatli kislorod saqlagan birikmalar hosil

bo'ladi, ular quyidagilar: halqali gidroperoksidlar, spirtlar, ketonlar, normal va tarmoqlangan tuzilishli mono- va dikarbon kislotalar, laktonlar va bir qator boshqa birikmalar.

Qayta bromlash. AlBr_3 ishtirokida Gustavson Kanabalov usuli bo'yicha qayta bromlash reaksiyasi sikloalkanlarni shu qatorda murakkab (gibrid) strukturalilarni ham aniqlashda qo'llaniladi. Dastlab tekshirilayotgan fraksiyadan alkenlar va arenlar sulfolash reaksiyasi bilan ajratib chiqariladi, so'ngra sikloalkan va alkanlarning aralashmasiga brom ta'sir ettiriladi.



Barcha vodorod atomlarining bromga almashinishi sodir bo'lib brom almashgan aromatik birikma hosil bo'ladi.

O'rin olish. C_5 halqadan boshlab sikloalkanlar kuchlanishdan nisbatan holi bo'lganligi uchun ulardagi C-C bog'larning reaksiya qobiliyati juda past bo'ladi. Bu birikmalar xossalari jihatidan alkanlarga o'xshaydi. Ammo o'rin olish reaksiyalari, masalan siklopentan va halqasi katta bo'lgan sikloalkanlarni xlrlash uncha qiyin kechmaydi. Masalan, siklogeksanni xlrlash faqat mononitro hosilaga, geksanni xlrlash esa uchta izomer monoxlor hosilalarga olib keladi.

Termik ta'sir. Sikloparafinlarga termik ta'sir ko'rsatganda yon zanjir va halqada uglerod-uglerod bog'larining uzilishi bilan boradigan reaksiyalar, destruktiv gidrogenlash va unchalik ko'p bo'lmagan darajada aromatlash reaksiyalari boradi.

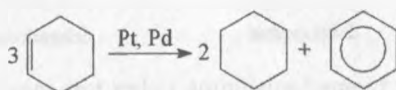
Sikloalkanlarning katalitik o'zgarishlari. 1911 yilda N.D. Zelinskiy sikloalkanlarni katalitik degidrogenlash reaksiyasini kashf etdi:



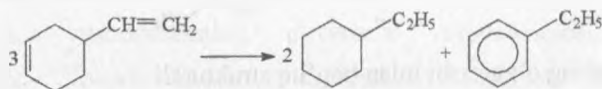
Metilsiklogeksanning degidrogenlashidan toluol, etilsiklogeksandan etilbenzol, dimetilsiklogeksandan – ksilol hosil bo‘ladi. Metilsiklopentan avval siklogeksanga izomerlanadi. Alkilsiklopentanlar va alkilsiklogeksanlarning molekulyar massasi ortib borishi bilan ularni aromatlash osonlashadi.

sharoiti va qo‘llaniladigan katalizatorga qarab quyidagi reaksiyalar sodir bo‘ladi.

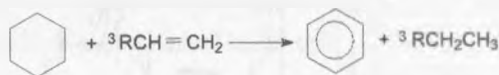
1. Bitta moddaning molekulari orasida vodorodning qayta taqsimlanishi:



Reaksiya xona haroratida platinali yoki palladiyli katalizator ishtirokida issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Bu reaksiyalar siklolakanlarni degidrogenlash va arenlarni gidrogenlashda muhim ahamiyatga ega. Masalan, vinilsiklogeksen, etilsiklogeksan va etilbenzollarning aralashmasini hosil qiladi:

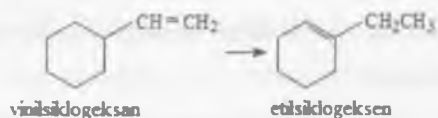


2. Turli moddalarning molekulari orasida vodorodning taqsimlanishi. Bu reaksiyada bir modda molekulari vodorodning donorlari bo‘lsa, boshqa modda molekulari esa akseptorlaridir. Sikloalkan donor, alkan va alkenlar esa akseptor:



Reaksiya uglerod–uglerod bog‘lari bo‘yicha odatdagi gidrogenlash katalizatorlari bo‘lgan platina, palladiy, nikel, mis ishtirokida tezlashadi. Bu reaksiyalar alyumosilikatlarda katalitik kring paytida sodir bo‘ladi.

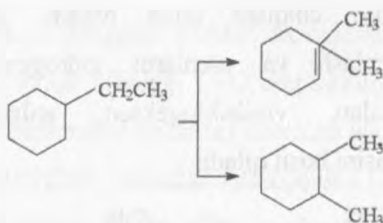
3. Vodorodning ichki molekulyar qayta taqsimlanishi. Bu reaksiya izomerlanishi natijasida sodir bo'ladi, faqatgina kislota turidagi katalizatorlarda emas, balki degidrogenlovchi katalizatorlarda:



Termokatalizda naften uglevodorodlarining izomerlanish reaksiyalari ancha barqaror bo'lgan izomerlarni hosil qilish bilan boradi:



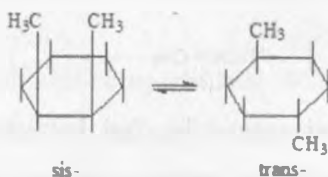
Sikloalkanlar izomerlanishining uchta turi mavjud: halqadagi uglerod atomlarining soni o'zgarishligi bilan bog'liq strukturali:



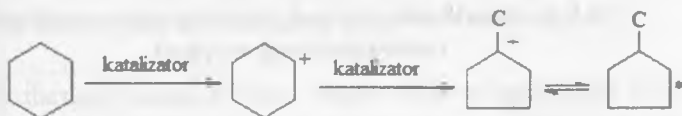
Halqaning o'zgarishi bilan bog'liq strukturali:



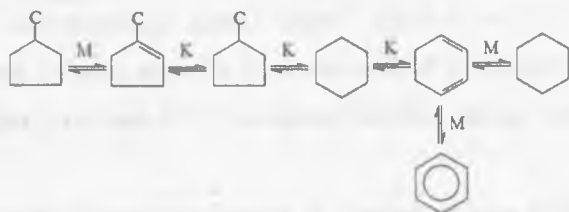
Fazoviy geometrik yoki trans-sis- strukturali:



Kislotali katalizatorlar ishtirokida 0–140 °C da sikloalkanlarning izomerlanish jarayoni karbokationlarning hosil bo‘lishi bilan amalga oshadi:



Bifunksionali katalizatorlarda 240–420 °C da gidrogenlovchi – degidrogenlovchi metall markazlarda sikloalkanlar, kislotalilarda esa karbokationlar hosil bo‘ladilar:



bu erda M – metall markazlar, K – kislotali markazlar.

yetti a‘zoli va o‘n a‘zoli halqalarning izomerlanishidan barqaror tegishli dekalinlarning hosil bo‘ladi.

Tayanch so‘z va iboralar

Sikloalkan, stereoizomeriya, naften pasporti, xromatografiya, mass-spektrometriya, termodinamika, ekvatorial orientatsiyasi, model uglevodorodlar, Kovach indeksi, retifikatsion kalonka, Dils–Alder reaksiyasi.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neft tarkibida qanday sikloalklar mavjud?
2. Monotsiklik sikloalkanlar haqida tushuncha bering?
3. Neft fraksiyasi xromatografiyasini izohlang?
4. Politsiklik sikloalkanlarga misol keltiring?
5. Neftdagi muhim steran va triterpanlarni ko‘rsating?
6. Vakuumli gazoilni qanday haroratda tadqiq qilinadi?
7. Sikloalkanlarning xossalarni ayting?

VIII – bob. ARENLAR VA NEFTNING GIBRID UGLEVODORODLARI

8.1–§. Arenlarning turlari, ularning neft va neftlar fraksiyalaridagi miqdori

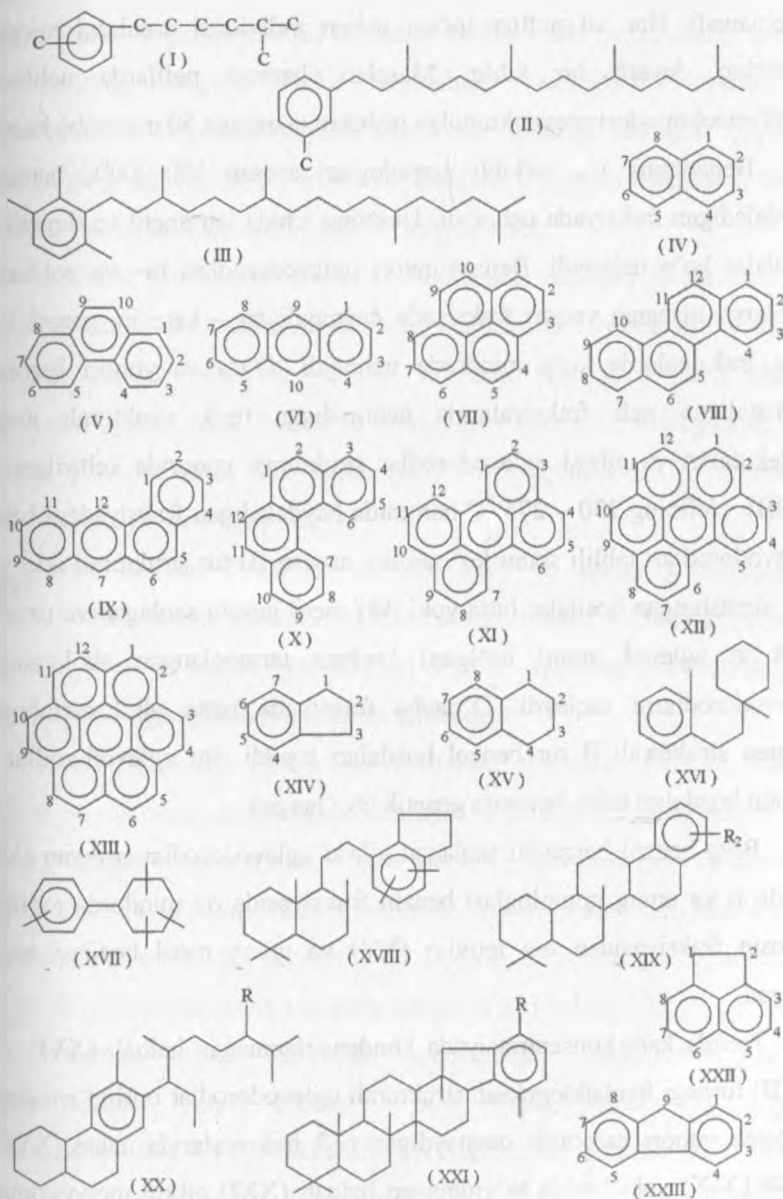
Turli neftlardagi arenlar miqdori keng oraliqda o'zgaradi va u qoida bo'yicha 15 dan 50 % ni tashkil etadi. Neftlardan 400 ta namunasi tarkibini o'rganish natijasiga ko'ra, arenlarning o'rtacha miqdori kam parafinli neftlarda 37,4 % ni, o'rtacha parafinli neftlarda 30,6 % ni, yuqori parafinli neftlarda 20,8 % ni tashkil etadi. Qattiq uglevodorodlar miqdori kam parafinli neftlarda 1,0 % dan kam emas, o'rtacha parafinli neftlarda 1,0 dan 7,0 % gacha, yuqori parafinli neftlarda 7,0 % dan ortiq miqdorini tashkil etadi.

Neftdagi arenlar benzol va uning gomologlari, shuningdek bi- va polihalqali uglevodorodlardir. Neft tarkibidagi gibrid uglevodorodlar tashkil topgan faqat aromatik halqali birikmalar emas balki zanjirli alkanlar va to'yingan halqali birikmalar uchraydi.

Neft arenlarini o'rganish boshqa sinf uglevodorodlarini o'rganishga qaraganda ancha qulaydir. Ko'pchilik individual arenlar neft fraksiyalari tarkibidan turli usullar yordamida ajratib olinadi. Bu usullar ularning yuqori reaksiya qobiliyati, tanlab adsorbsiyalanishi, qutbli erituvchilarda erishi, yuqori suyuqlanish haroratini aniqlashga asoslanilgan.

1930–1960 yillarda amerikalik olim F.D. Rossi va shogirtlarini ko'p yillik izlanishlari natijalariga asosan Poika–Siti (AQSH) nefti benzin fraksiyasi tarkibida 100 tadan ortiq arenlar borligi aniqlandi va identifikatsiya qilinib ajratib olindi. Benzin fraksiyasida asosan benzol, toluol va C_8 , C_9 arenlarning hamma nazariy mumkin bo'lgan izomerlari ishtirok etadi. Poika–Siti (AQSH) neftida arenlarning nisbati $C_6 : C_7 : C_8 : C_9 = 1 : 3 : 7 : 8$ ga teng.

Turli neftlarning benzin fraksiyasida benzol uglevodorodlari miqdori qoida bo'yicha, halqaga bog'langan o'rinbosarlar soni ortishi bilan ortadi, alkil zanjiri uzunligi ortishi bilan kamayadi.



Poika-Siti (AQSH) neftida toluol, etilbenzol, propilbenzol, butilbenzol miqdori tegishli 0,51; 0,19; 0,09 va 0,026 % ni tashkil etadi. Toluol, *m*-ksilol va paevdokumol (1,2,4-trimetilbenzol) benzin fraksiyasi arenlari hisoblanadi. Har xil neftlar turlari uchun individual arenlarni miqdoriy nisbatlari deyarli bir xildir. Masalan, hamma neftlarda uchlamchi butilbenzol miqdori psevdokumolga nisbatan taxminan 50 marotaba kamdir.

Benzolning C_{10} tarkibli gomologlari asosan 180–200°C haroratda haydaladigan fraksiyada uchraydi. Ularning ichida tetrametil va dimetil etil hosilalar ko'p uchraydi. Benzol qatori uglevodorodlari bi- va polihalqali arenlarga nisbatan yuqori fraksiyada qaynaydigan – kerosin, gazoil hatto moy fraksiyalarda ko'p miqdorda uchraydi. O'rta va yuqori haroratda qaynaydigan neft fraksiyalarida uchraydigan tipik strukturali arenlar molekulari va gibrid uglevodorodlar strukturasi yuqorida keltirilgan (I–XXIII). Neftning 230 – 275 °C haroratda haydaladigan fraksiyadagi benzol uglevodorodlari tahlili shuni ko'rsatdiki, asosan (I) tur strukturali ikki yoki uch almashingan hosilalar bitta yoki ikki metil guruhi saqlagan va uzunligi (6–8 ta uglerod atomi bo'lgan) kuchsiz tarmoqlangan alkil zanjirli uglevodorodlarni saqlaydi. O'rtacha fraksiyada hatto alkil o'rinbosarli izopren strukturali II tur benzol hosilalari topildi. Bu uglevodorodlar β -karotin hosilalari bilan bevosita genetik bog'langan.

Bitta benzol halqasini saqlagan gibrid uglevodorodlarga butan (XIV) kiradi, u va uning gomologlari benzin fraksiyasida oz miqdorda topilgan Kerosin fraksiyasidan esa tetralin (XV) va uning metil hosilasi ajratib olingan.

Neftda kam konsentratsiyada kondensirlanmagan halqali (XVI) yoki (XVII) turdagi fenilsiklogeksan strukturali uglevodorodlar borligi aniqlandi. Nisbatan yuqori haroratda qaynaydigan neft fraksiyalarida uchta (XVIII), to'rtta (XIX) yoki beshta to'yinmagan halqali (XXI) gibrid monoaromatik

uglevodorodlar topildi, ular propan qatori uglevodorodlari bilan genetik bog'langandir. Steroid strukturali (XX) C_{19} – C_{20} monoarenlar ham identifikatsiya qilindi. Bu hamma uglevodorodlar izoprenoid alkil o'rinbosarlarni saqlagan benzol hosilalari bo'lib *relikt* birikmalarga kiradi, ular neftning organik kelib chiqishini tasdiqlaydi. Arenlarning konsentratsiyasi organizmda juda kam, ular tabiatda dastlabki biologik moddalarning uglerod skeleti sezgarsiz darajada o'zgarishi natijasida tabiiy katalizatorlar ishtirokida oson hosil bo'lishi mumkin.

Dastlabki bioorganik molekula tuzilishini saqlagan holda neftning biogen tabiatini isbotlash, neft tarkibidagi biomarker birikmalarini aniqlash natijasida amalga oshirildi, bu neft konlarini qidirishda katta amaliy ahamiyatga egadir. Al.A. Petrov va uning ilmiy xodimlari Rossiyaning 5 ta konidan 500 dan ortiq neft namunasini analiz qilib C_{19} – C_{35} biomarker tarkibli birikmalarni o'rgandilar.

Neftni kerosin fraksiyasi naftalin (IV) va uning gomologlarini saqlaydi. Metil hosila konsentratsiyasi almashinmagan naftalinga nisbatan yuqoridir. Neftda bifenil gomologlari topildi, ularning konsentratsiyasi naftalin qatori uglevodorodlarinikidan pastroqdir.

Gazoil fraksiyada gibrid uglevodorodlar atsenafte (XXII), fluoreni (XXIII) va ularning gomologlari uchraydi. Shuningdek bu fraksiya uch kondensirlangan halqali arenlar – fenantren (V), antratsen (VI) va ularning alkil hosilalarini saqlaydi. Neftda fenantren hosilalari antratsen hosilalariga nisbatan ko'p miqdorda uchraydi, bu tegishli strukturalarni o'simlik va hayvon to'qimalarida nisbiy taqsimlanishiga to'g'ri keladi.

Neftning yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyasida to'rtta kondensirlangan halqali arenlar – piren (VII), xrizen (VIII), 1,2-benzantratsen (IX), 3,4-benzfenentren (X) topildi. Gibrid uglevodorodlar 1–3 ta aromatik va bir nechta to'yingan halqa saqlashi mumkin. Arenlarning

alkil hosilalari 5–7 ta kondensirlangan aromatik halqali: perilen (XI), 1,12-benzperilen (XII), koronen (XIII) identifikatsiyalanganligi to'g'risida ma'lumot bor.

Neftda kondensirlangan halqalar soni ortishi bilan arenlarning miqdori kamayadi. Rossiyaning ba'zi turdagi neftlaridagi arenlarning o'rtacha miqdori, arenlarning yig'indisiga nisbatan ketirilgan.

Moddalar	foizi	Moddalar	foizi
Benzol	67,0	piren	2,0
Naftalin	18,0	antratsen	1,0
Fenantren	8,0	boshqa arenlar	1,0
Xrizen va benzfluoren	3,0		

Neft qoldiqlarida va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyasida kondensirlangan arenlardan tashqari sikloalkil yoki fenilalkil fragmentli uzun alkil zanjirli birikmalar bi- va ko'p yadroli tizimlar ishtirok etadi.

A.F. Dobryanskiy neftning chuqur metamorfizm fraksiyasi bo'yicha arenlarning taqsimlanish tavsifi va miqdorini bir-biriga bog'liqligini ko'rsatdi. U hamma neftlarni uchta sinfga ajratishni taklif etdi:

1) neft, yuqori fraksiyada kondensirlanadigan politsiklik arenlar miqdori yuqori,

2) neft, o'rtacha fraksiyada (250–450 °C) arenlar miqdori eng ko'p;

3) yengil metanli neft, 300 °C gacha fraksiyada arenlar kondensirlanadi

Sikloalkanlar va sikloalkanarenli neftlar doimo metamorfizm darajasi ortishi bilan alkil va polimetilen guruhlarning ajralishi natijasida maydalashib arenlar va gibrid uglevodorodlarni saqlaydi.

Metamorfizm darajasi faqat neft yoshiga bog'liq bo'lmay, uning joylashgan chuqurligiga va turini katalitik ta'siriga ham bog'liq. Shunday qilib, joylashish chuqurligi hamda sohadagi anomal yuqori harorat ortishi bilan monohalqali arenlar konsentratsiyasi neftda ortadi.

Neftning katagen hosil bo'lish ko'rsatkichi sifatida politsikloarenlar ba'zi izomerlarining nisbatidan foydalaniladi α -metil(dimetil) almashingan strukturalar neft kam hosil bo'lganda, neftni katagen nuqtai nazaridan β -metil(dimetil) almashingan uglevodorodlar nisbatan termodinamik barqarordir.

Neftni hosil bo'lish bir necha indeksleri taklif qilingan, ular 2-metil va 1-metilnaftalin, hamda turli metilfenantrenlar yoki 3-metil va 2-metilbifenillar nisbatlari bilan tavsiflanadi.

8.2-§. Arenlarning xossalari

Fizikaviy xossalari. Arenlar alkanlar va sikloalkanlarga qaraganda sezilarli darajada yuqori zichlik va sindirish ko'rsatkichiga ega. Arenlar molekulasida kuch maydonida bug'lanish issiqligi nisbati yoki molekula yuza maydoni va hajmi bo'yicha ta'sirlashuv erkin energiyasi to'yingan uglevodorodlarga qaraganda yuqoriligi bilan tavsiflanadi. Shuning uchun arenlar qutbli adsorbentlarga yaxshi adsorbsiyalanadi va ko'pchilik qutbli erituvchilarda tanlab eriydi.

Poliftorsaqqlagan alifatik va alitsiklik birikmalar bundan mustasno bo'lib, aromatik uglevodorodlarga nisbatan to'yingan uglevodorodlarda yaxshi eriydi. Bu guruh erituvchilar boshqa qutbli birikmalardan farq qilib, nafaqat arenlar, balki to'yingan uglevodorodlarga solishtirilganda molekulaning kichik kuch maydoni bilan tavsiflanadi. Birikmalarning o'zaro eruvchanligi, qoida bo'yicha qanchalik yuqori bo'lsa, ular molekulasining kuch maydoni farqlanishi shunchalik kam bo'ladi.

Agar kristallanish (suyuqlanish) harorati qanchalik yuqori bo'lsa, molekulalar shunchalik simmetrik bo'ladi va kristall panjarada zich joylashadi. Shunday qilib, ksilol izomerlaridan n -ksilol nisbatan simmetrik bo'lib, u boshqa izomerlarga nisbatan yuqori kristallanish haroratiga, durol

esa boshqa assimetrik tetrametilbenzollarga nisbatan yuqori suyuqlanish haroratga ega.

Neftda oz miqdorda uchraydigan ba'zi arenlarning fizikaviy xossalari 8.1-jadvalda keltirilgan.

8.1-jadval

Arenlarning fizikaviy xossalari

Uglevodorod	ρ^{20} , kg/m ³	t_{qayn} , °S 0,1 MPa	t_{kr} , °S	n_D^{20}
Benzol	879,0	80,1	5,52	1,5011
Toluol	866,9	110,6	-95,0	1,4969
o-ksilol	880,2	144,4	-25,2	1,5054
m-ksilol	864,2	139,1	-47,9	1,4972
n-ksilol	861,0	138,4	13,3	1,4958
Etilbenzol	867,0	136,2	-95,0	1,4959
Gemimellitol (1,2,3-trimetilbenzol)	894,4	176,1	-25,4	1,5139
Psevdokumol (1,2,4-trimetilbenzol)	875,8	169,4	-43,8	1,5048
Mezitilen (1,3,5-trimetilbenzol)	865,2	164,7	-44,7	1,4994
Kumol (izopropilbenzol)	861,8	152,4	-96,0	1,4914
Propilbenzol	862,0	159,2	-99,5	1,490
Prenitol (1,2,3,4-tetrametilbenzol)	905,2	205,0	-6,2	1,5303
Durol (1,2,4,5-tetrametilbenzol)	—	196,8	79,2	—
Izodurol (1,2,3,5-tetrametilbenzol)	890,4	198,2	-23,7	1,5130
Bifenil	—	255,6	69,0	—
Naftalin	—	218,0	80,3	—
Fenantren	—	340,1	99,2	—
Antratsen	—	342,3	216,0	—

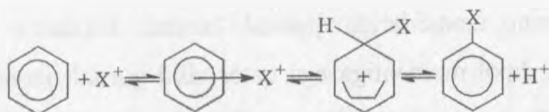
Simmetrik benzol molekulasiga bitta metil guruhi kiritil, uning kristallanish harorati 100 °C ga kamayadi. Antratsen turdagi chiziqsimon annelirlangan benzol halqali kondensirlangan arenlar fenantren turdagi angulyar izomerlarga nisbatan sezilarli darajada yuqori suyuqlanish haroratiga ega.

Arenlarning izomerlarida qaynash harorati sezilarsiz darajada farq qilidi. Yuqori dipol momentiga ega qator alkil guruhli izomerlar qaynash harorati quyidagi qator bo'yicha amalga oshadi (*o*-ksilol, gemimellitol, prenitol).

Metil guruhlar soni ortishi bilan alkilbenzollar qovushqoqligi va zichligi ortadi, qovushqoqlik indeksi esa kamayadi. Bir xil uglerod atomlariga ega bo'lgan benzolning polimetil hosilalari zichligi alkilbenzollarga nisbatan yuqoridir, bu ularda molekulalararo ta'sir yuqoriligi bilan tushuntiriladi.

Arenlar yuqori detonatsiya barqarorligi yuqori oktan sonini namoyon qiladi. Arenlarning molekulyar massasi ortishi ularning detonatsiya barqarorligiga kam ta'sir etadi. Meta va para holatdagi metil guruhi miqdori oktan soni ortishiga, orto holatdagisi esa kamayishiga olib keladi. Arenlar kichik setan sonini qiymati, alangalanish yomonligi bilan tavsiflanadi. 1-metilnaftalinning setan soni nolga teng. Shuning uchun tez yuradigan dizellarda arenlar miqdori yuqori bo'lgan yoqilg'i qo'llanilmaydi. Neftdagi geteroatomli birikmalarning π -komplekslar hosil qilishi yoki molekulalarning o'ziga xos ta'sirlashuvidan bir-biri bilan assotsialanishi natijasida arenlar vodorod bog'larini hosil qilish qobiliyatiga ega. Polihalqali arenlar ignasimon yoki yupqa qavatli strukturali elementlar hosil qilish qobiliyati mavjud. Hosil bo'lgan ustmolekulyar tuzilish izotrop massadan katta tartibiligi, zichligi va erituvchilarda kam erishi bilan farq qiladi.

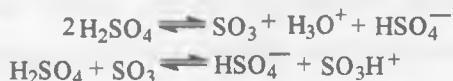
Kimyoviy xossalari. Arenlar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari: nitrolash, sulfolash, galogenlash, Fridel-Krafts bo'yicha alkillash va atsillash, nitrozirlash va boshqalar tavsiflidir. Bu reaksiyalarning mexanizmi bir xil:



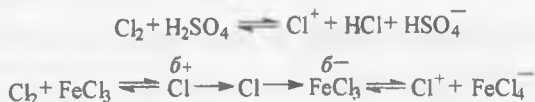
Elektrofil almashinish kislotali – asosli reaksiya bo‘lib, unda hujum qiluvchi elektrofil zarracha X^+ qayta tiklanadi. Nitrolash reaksiyasida nitrat va sulfat kislota ta’sirlashuvidan hosil bo‘lgan nitroniy kationi elektrofil hisoblanadi:



Sulfolashda konsentrlangan sulfat kislota ionlanishidan hosil bo‘lgan SO_3 elektrofil reagent, oltingugurt atomi yoki SO_3H^+ elektrofil hisoblanadi.



Galogenlashda kuchli kislotalar yoki Lyuis kislotalari (FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 va h.k.) ishtirokida musbat zaryadlangan galogen ionlari hosil bo‘ladi:



Fridel–Krafts bo‘yicha alkillashda Lyuis kislotalari katalizator sifatida ishtirok etadi, karbkation ionlanishi natijasida dastlab alkilgalogenidlar qutblangan komplekslarni hosil qiladi:



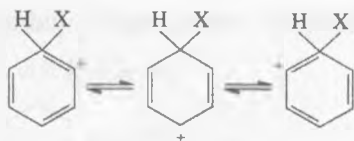
Alkenlarni alkillashda ham karbkation hosil bo‘ladi:



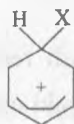
Yoki aproton kislotalar sokatalizator sifatida ishtirok etadi:



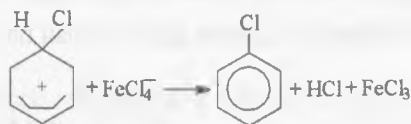
Yuqorida ko'rsatilgan elektrofil X^+ tezda aromatik birikma molekulasi bilan π -kompleksni, so'ngra ular izomerlanib bir necha barqaror σ -kompleksni hosil qiladi. σ -kompleksda elektrofil reagent molekula bilan kovalent bog' orqali bog'langan. Natijada aromatik halqada to'liq musbat zaryad vujudga keladi. Bunda uglerod atomlaridan biri sp^2 gibridlanish holatidan sp^3 gibridlanish holatiga o'tadi:



Benzolon ioni tuzilishini shartli ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:



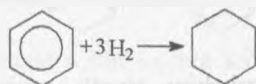
Reaksiyaning oxirgi bosqichi σ -kompleksdan proton ajralib chiqishi bilan almashingan aren molekulasi hosil bo'ladi, masalan:



shved kimyogari L. Melander elektrofil almashinish reaksiyasi mexanizmini o'rganishda izotop usulini qo'lladi. Nishonlangan deytriy va tretiyli birikmalarda ham almashinish reaksiyasi vodorod saqlagan analoglari bilan bir xil tezlikda boradi, bu ko'pchilik reaksiyalar uchun xos bo'lib (sulfolanish reaksiyasidan tashqari), unda izotop kinetik effekt sezilarli darajada kuzatilmaydi. Uglerod-deyteriy va uglerod-tretiy bog'lari uzilish energiyasi, C-H bog'i energiyasiga qaraganda yuqoriligini hisobga olgan holda, xulosa qilish mumkinki, elektrofil almashinish reaksiyasining oxirgi bosqichi proton ajralishi belgilangan chegara emas. Tegishlicha, nisbatan sekin bosqich, hal etuvchi bosqich oraliq birikmaning hosil bo'lish bosqichi

hisoblanadi. Ma'lumki, π -kompleks hosil bo'lishi tez jarayon, shunday qilib eng sekin boradigan bosqich π -kompleksning σ -kompleksga izomerlanishidir.

Arenlar uchun birikish reaksiyasi ularning to'yinmaganlik darajasi yuqori bo'lishiga qaramasdan kam tavsiflidir. Benzol, masalan, alkenlarning gidrogenlanish sharoitida vodorodni biriktirmaydi. Benzol nikel katalizatorlari ishtirokida bosim ostida gidrogenlanib siklogeksanga aylanadi.

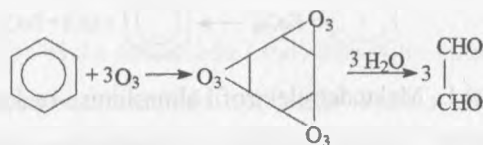


Benzol, siklogeksen va stirolni nisbiy gidrogenlanish tezligi tegishli 1, 150 va 900 ga teng.

Benzolga galogenlar birikish reaksiyasi erkin radikalli mexanizmida suyuq fazada fotokimyoviy usul yoki initsiatorlar ishtirokida boradi:



Benzol ozonni biriktirish qobiliyatiga ega bo'lib, hosil bo'lgan triozonit suv ta'sirida parchalanganda glioksal hosil bo'ladi:

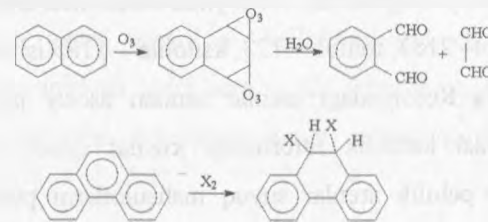


Naftalin va polihalqali uglevodorodlar – fenantren, antratsen, xrizen, piren va benzol Xyukkel qoidasiga bo'ysunadi, bog'lanmagan molekulyar orbitallarda $(4n+2)\pi$ elektronlarni saqlaydi. Bu uglevodorodlarning molekulari tekis bo'lib, ular uchun yuqori kuchlanganlik energiya qiymati va arenlarning kompleks xossalari tavsiflidir. Gohida bu uglevodorodlarning hammasi benzol kabi elektrofil almashinish reaksiyasiga oson kirishadi.

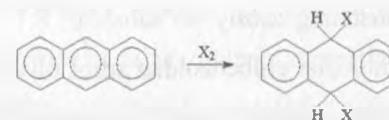
Hamma kondensirlangan arenlar yuqori yoki quyi darajada to'yinmagan birikmalarga yaqinlashadi. Naftalin benzolga nisbatan yetarli

darajada kam barqaror va yuqori reaksiya qobiliyatlidir. Benzol molekulasida hamma uglerod-uglerod bog'lari teng qiymatli, naftalin molekulasida va polihalqali arenlarda bog'lar teng qiymatli emas.

Naftalin molekulasida 1–2, 3–4, 5–6 va 7–8 bog'lar yuqori tartibliroq, to'yinmaganroq va 2–3, 6–7 bog'larga nisbatan uzunligi kamroqdir. Fenantren molekulasida 9–10 bog'i uchun ko'proq elektron zichligiga ega bo'lib, u qo'sh bog' tavsifiga yaqinlashadi. Tabiiyki birikish reaksiyasi benzolga qaraganda katta tezlikda boradi:



Antratsen molekulasida birikish reaksiyasi 9 va 10 mezo – holat hisobiga boradi:



Birikish reaksiyasi yo'nalishida kuchlanish energiyasi kamayishi quyidagicha: $352 - 151 \cdot 2 = 50$ kJ/mol, qachonki antratsen va benzol molekulari kuchlanish energiyasi tegishli 352 va 151 kJ/molga tengdir.

Fenantren va antratsen molekularidagi 9–10 holatga Dils–Alder reaksiyasi bo'yicha birikishi amalga oshadi, bu neft fraksiyasidan fenantren va antratsen gomologlarini ajratish uchun ishlatiladi.

8.3–§. Neft kimyoviy sintezida arenlarning qo'llanilishi

Arenlardan benzol, toluol, ksilollar ayniqsa ko'p tonnali neftkimyoviy mahsulotlarga kiradi. Arenlar sanoatining jahon miqyosidagi dinamikasi shundan dalolat beradiki ularni ishlab chiqarish doimiy ortib bormoqda (8.2–jadval).

Arenlarni ishlab chiqarishning jahon miqyosidagi hajmi, mln.t.

Arenlar	1981 y	1985 y	1995 y
Benzol	16,5	18,5	26,7
Toluol	7,8	8,7	12,8
Ksilollar	9,5	10,6	15,3
Arenlar yig'indisi	33,8	37,8	54,8

1986 yil boshlarida benzol ishlab chiqarish sanoati jahon miqyosidagi quvvati 25 mln.t/y teng bo'ldi. 1990 yilda Rossiyada arenlar sanoati hajmi ming t/y: benzol– 2187, toluol –1123, ksilollar – 1185 ishlab chiqarildi.

AQSH va Rossiyadagi arenlar sanoati asosiy jarayonlariga neftni benzin fraksiyasi katalitik reformingi xizmat qiladi, G'arbiy Yevropa davlatlarida ko'pchilik arenlar suyuq mahsulotlarni piroliz qilib olinadi. Arenlarni olishda alkanlar C_3 – C_5 degidrotsiklizatsiyalanishi istiqbolli usul hisoblanadi.

Benzolni ishlatishning asosiy yo'nalishlari 8.1– sxemada keltirilgan. Benzolni yirik iste'molchisi etilbenzoldan stirof olish sanoatidir, etilbenzol esa benzolni etilen bilan alkilla olinadi. Benzolning 20 % ga yaqini fenol sanoati uchun ishlatiladi, fenolni olish kumol usulda amalga oshiriladi. Taxminan 15 % benzol siklogeksan sanoati uchun sarflanadi, undan kaprolaktam va adipin kislotasi olinadi. Ruteniy katalizatorlari ishtirokida benzolni bir bosqichda gidrogenlab olingan siklogeksan asosida kaprolaktam sanoati istiqbolli hisoblanadi.

Benzolni oksidlashni davom ettirib malein angidrid olinadi. Bu usulning qulayligi butanni oksidlagandagiga qaraganda mahsulotni aralashmalardan tozalash oddiydir.

Anilin hozirgi vaqtgacha asosan benzolni nitrollab, so'ngra nitrbenzolni bug' fazada gidrogenlab olinadi. Anilin fenolni ammonoliz qilib

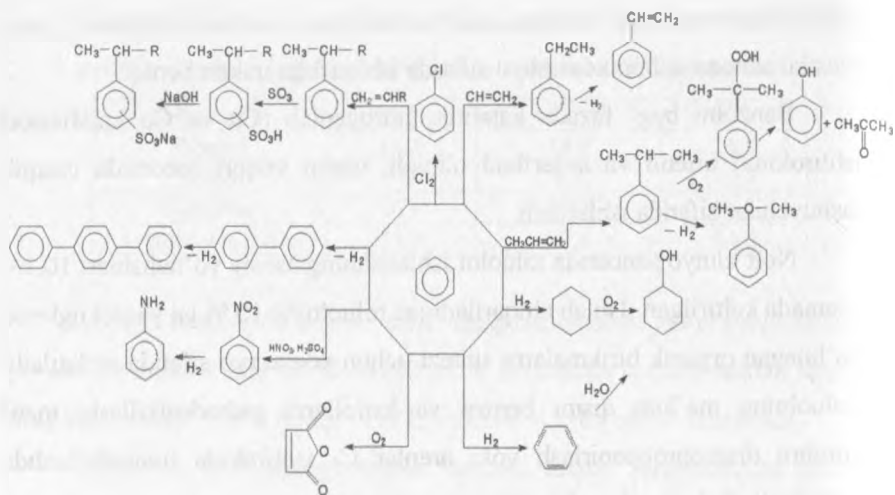
olinishi ham mumkin. Anilinga talab ortishi natijasida uni poliuretan g'ovak plastlar sanoati uchun xomashyo sifatida ishlatishga imkon berdi.

Benzolni bug' fazada katalitik gidrogenlab (Cu va Co katalizatori ishtirokida) bifenil va *n*-terfenil olinadi, ularni yuqori haroratda issiqlik tashuvchilar sifatida ishlatiladi.

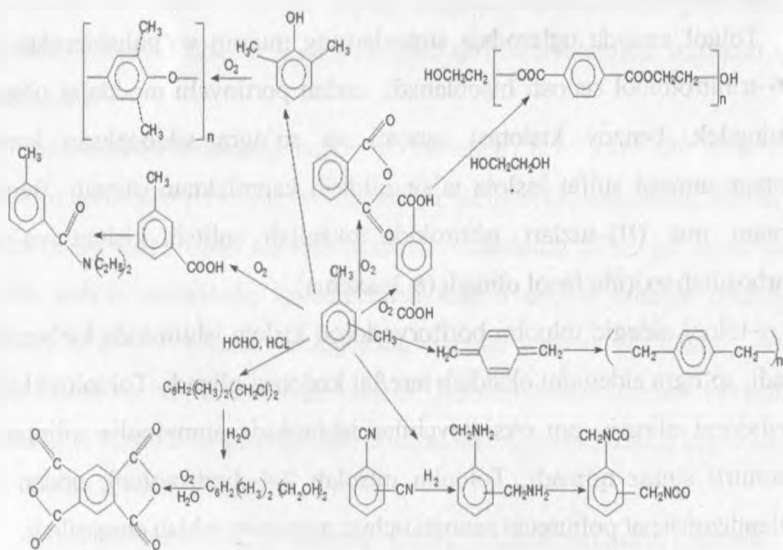
Neft kimyo sanoatida toluolni ishlatishning asosiy yo'nalishlari 10.1 – sxemada keltirilgan. Ishlab chiqariladigan toluolning 15 % ga yaqini uglerod bo'lmagan organik birikmalarni sintezi uchun xomashyo sifatida ishlatiladi. Toluolning ma'lum qismi benzol va ksilollarni gidrodealkillash, metil guruhni disproportsionirlash yoki arenlar C₉ ishtirokida transalkillashda ishlatiladi. Toluol erituvchi va benzina yuqori oktanli qo'shimcha sifatida keng qo'llaniladi.

Toluol asosida uglerodsiz sintezlarning muhim yo'nalishlaridan biri 2,4,6-trinitrotoluol sanoati hisoblanadi, undan portlovchi moddalar olinadi. Shuningdek, benzoy kislotasi sanoati va so'ngra siklogeksan karbon kislotaga nitrozil sulfat kislotaga ta'sir qildirib kaprolaktam olinadi. Benzoy kislotani mis (II)-tuzlari ishtirokida oksidlab salitsil kislotaga va uni dekarbosillab oxirida fenol olinadi (8.3–sxema).

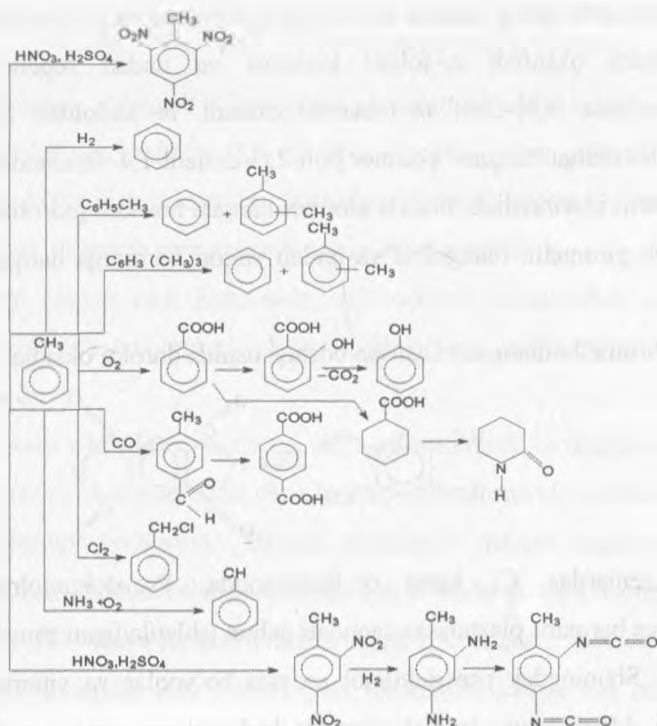
n-toluol aldegid toluolni borftorvodorod kislotaga ishtirokida karbonillab olinadi, so'ngra aldegidni oksidlab tereftal kislotasi olinadi. Toluolni xlorlab benzilxlorid olinadi, uni oksidlovchilar ishtirokida ammonoliz qilinganda benzonitril sintez qilinadi. Toluolni nitrolab 2,4-dinitrotoluol, undan esa tolulendizotsianat poliuretan sanoati uchun monomer ishlab chiqariladi.



8.1–sxema. Neftikimyo sanoatida benzolni ishlatilish sohalari



8.2–sxema. Neftikimyo sanoatida ksilolni ishlatilish sohalari



8.3-sxema. Neftikimyo sanoatida toluolni ishlatilish sohalari

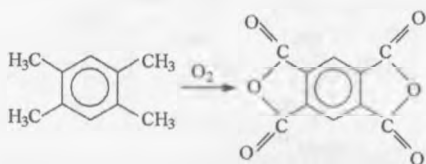
Ksilollarning 16,0 % ga yaqini benzining yuqori oktanli komponent va 17,0 % erituvchi sifatida ishlatiladi, 67,0 % esa individual izomerlarga ajratiladi. *o*-Ksilolning deyarli hammasi ftal anhidrid sanoatida ishlatiladi, ftal anhidridning 75,0 % *o*-ksiloldan va 25,0 % naftalinni oksidlab olinadi (8.2-sxema).

n-Ksilol katta qismi tereftal kislotasi va etilengilikoldan polietilentereftalat olishda, undan lavsan ishlab chiqarishda ishlatiladi. *n*-Ksiloldan *n*-ksililen va undan 220 °C haroratga chidamli polimer poliksililen olinadi.

m-Ksilol asosan *o*- va *n*-izomerlarga izomerlanadi. *m*-Ksilolni oksidlovchilar ishtirokida ammonoliz qilib izoftalonitril, so'ngra *m*-

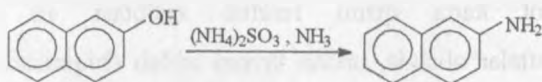
ksililendiamin, uning asosida *m*-ksililendiizotsianat va poliuretanlar olinadi. *m*-Ksilolni oksidlab *m*-toluol kislotasi va undan repellent sifatida ishlatiladigan N,N-dietil-*m*-toluamid olinadi. *m*-Ksiloldan 2,6-ksilenol, undan haroratga barqaror polimer poli 2,6-dimetil 1,4-fenilenoksid olinadi. Ksilollarni xlormetillab, hamda xlormetillangan hosilani gidrolizlab so'ngra oksidlab piromellit diangidrid va undan yuqori haroratga barqaror polimer olinadi.

Piromellit diangidrid asosan boshqa usulda durolni oksidlab olinadi:



Arenlardan C₉ keng qo'llanilmoqda. Psevdokumolni oksidlab haroratga barqaror plastmassa saonoati uchun ishlatiladigan trimelit angidrid olinadi. Shuningdek psevdokumol asosida bo'yoqlar va vitamin E sintez qilinadi. Mezitilenni oksidlab trimezin kislotasi va uning asosida polimer materiallar ishlab chiqariladi. Mezitilenni nitrolab, so'ngra nitrohosilani qaytarib bo'yoq sanoati uchun yarim mahsulot mezidin sintez qilinadi.

Naftalin ftal angidrid, insektitsidlar, 1- va 2-naftollar sanoati uchun xom-ashyo sifatida ishlatiladi. Naftalinni ishqor bilan suyuqlantirib 1- va 2-naftalinsulfokislota olinadi. 2-naftolni sulfitlar va ammoniy bisulfitning suvli eritmasida qizdirib 2-naftilamin olinadi.



Naftol va aminosulfokislotalar azobo'yoqlar sanoatida qo'llaniladi. Naftalinni xloralkanlar bilan alkillab qo'ndirmalar «paraflo» olinadi, ular qotish haroratini pasaytirish uchun surkov moylariga qo'shiladi.

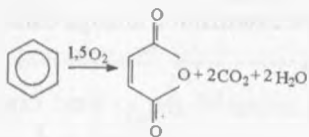


Naftalinning 2,6-dialkil hosilasini oksidlab polimer tolalar sanoati uchun ishlatiladigan naftalin 2,6-dikarbon kislota sintez qilinadi. Alkil naftalinnlarga kislotali katalizatorlar (masalan, chumoli kislotasi) ishtirokida formaldegid ta'sir ettirib termoplastik qatron hosil qilinadi.

Hozirgi zamon neft kimyosida uglevodorod xomayoshni oksidlab qayta ishlov berish jarayonlari: piroliz, polimerlash, gidrogenlash muhim o'rin egallaydi.

Arenlarni oksidlash. Kislorod saqlagan aromatik birikmalarni olish uchun bug' fazali va suyuq fazali oksidlanish jarayonlardan foydalaniladi.

Benzolning oksidlanishi. Benzol oksidlanib malein angidrid hosil qilishi statsionar katalizatorlar ishtirokida bug' fazada amalga oshirildi. Bu jarayonda benzol : havo massaviy nisbatini keng oraliqda 5 dan 300 gacha o'zgartirilishi mumkin. Reaktor harorati katalizator turiga bog'liq holda 250–600 °C orliqda ushlab turiladi. Vanadiy oksidi katalizatori ishlatilganda qulay harorat 300–400 °C, molebden oksidida esa 425– 475 °C, bosim 0,5 dan 1,0 MPa tashkil etdi. Benzol bug'ini reaksiyon muhitda bo'lish vaqti 0,01 dan 5,0 sek ga teng.



Benzol bir biriga bog'liq bo'lmagan ikki usulda oksidlanadi: a) malein angidridgacha oksidlanishi; b) CO₂ va N₂O gacha to'liq oksidlanishi. Malein angidrid hosil bo'lish konversiyasi 57–63 % ni tashkil etdi. Sanoat miqyosida benzolni bug' fazada katalizator ishtirokisiz oksidlab fenol olish

jarayoni ishlab chiqildi (600 – 800 °C, 0,05–0,02 MPa), bunda fenol chiqimi 50,0 % ga teng.

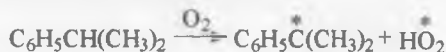
Kumolni oksidlab fenol va atseton olish. G.P. Sergeev, B.D. Kurjalov, R.Y. Udris kumol usuli bo'yicha oksidlanishni amalga oshirishni ishlab chiqdilar.

Kumol usulining asosiy bosqichlari – kumolni gidroperoksid hosil qilib oksidlanishi va gidroperoksidning kislotali parchalanishidan iboratdir. Oksidlanish ikki usulda amalga oshiriladi:

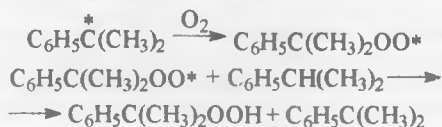
1) suvli ishqorli emulsiyada 130 °C harorat va 0,5 – 1 MPa havo kislorodi ishtirokida 25 % konversiyagacha amalga oshiriladi;

2) oksidlanish o'zgaruvchan valentli metallarning tuzlari (naftenatlar, rezinatlar) yoki mis katalizatori (nasadka ko'rinishida) va havo kislorodi ishtirokida 120 °C haroratda suyuq fazada amalga oshiriladi. Kumolni suyuq fazada oksidlash asosan nisbatan mustahkam uchlamchi uglerod–vodorod bog' hisobiga boradi. Benzol halqasining α -holatidagi uchlamchi bog'i sezilarli darajada kuchsizlanadi (taxminan 310 kJ/mol), shuning uchun oksidlanish jarayoni gidroperoksid bo'yicha yuqori tanlangan past haroratda boradi. Kumol gidroperoksidi 70–80°C haroratda barqaror bo'lib, uglevodorodning oksidlanish reaksiyasi quyidagi sxema bo'yicha tarmoqlanmagan zanjir mexanizmida amalga oshadi:

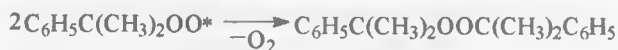
Zanjirni initsiirlash



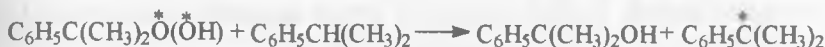
Zanjirning o'sishi



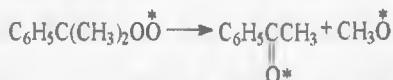
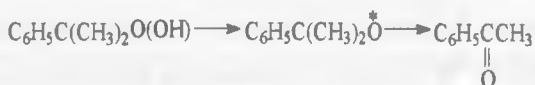
Zanjiri uzulishi



Nisbatan yuqori haroratda kumolning oksidlanish reaksiyasi tarmoqlangan zanjirli mexanizm bo'yicha amalga oshadi.



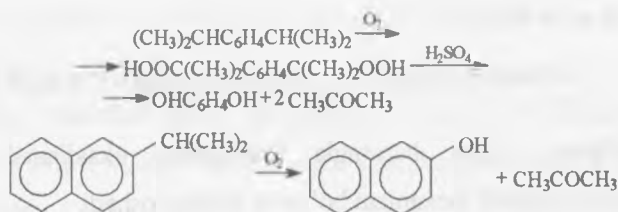
Oksidlanish mahsulotlari ichida atsetofenon borligi aniqlandi. U gidroperoksidlarning, shuningdek bevosita peroksid radikallarining parchalanishidan hosil bo'ladi:



Suvli ishqorli emulsiya muhitida kumol oksidlanishi katta tezlikda boradi va gidroperoksid bo'yicha tanlanuvchanligi yuqoridir. So'ngra kumol gidroperoksid kislotali parchalanib fenol va atsetonni hosil qiladi:



Benzolning boshqa gomologlari alkilnaftalinlar kumolga o'xshab oksidlanib, gidroperoksidlarni hosil qiladi. Masalan, n – simol oksidlanishi oraliq mahsulot n – simol gidroperoksidi parchalanish bosqichi orqali n – krezol olinadi. n -diizopropilbenzol oksidlanganda gidroxinon, β – izopropil naftalin oksidlanganda esa tegishli β – naftol hosil bo'ladi.



Naftalinning katalitik oksidlanishi (V_2O_5) bug' fazada borganda ftal anhidrid olinadi. U alkid va poliefir qatron sanoatida, polivinilxlorid uchun platifikator va bo'yoqlar sintezi uchun ishlatiladi.

Toluolning oksidlanishi. Kaprolaktam sanoatida qiziqarli usullardan biri toluolning oksidlanishi hisoblanadi. Toluolning suyuq fazada katalitik oksidlanishi (kobalt yoki manganets organik tuzlari) $150\text{--}170^\circ\text{C}$ va 1 MPada borganda benzoy kislotasi hosil bo'ladi. Toluolni oksidlash kobalt atsetat ishtirokida $70\text{--}90^\circ\text{C}$ haroratda kislorodning sirka kislotasidagi eritmasida olib borish modifikatsiyalangan usul hisoblanadi. Benzoy kislota chiqimi $85\text{--}90\%$ ga teng. So'ngra benzoy kislotasi nodir metallar katalizatorligida suyuq fazada gidrirlanadi. Hosil bo'lgan siklogeksan karbon kislotasi nitrazil sulfat kislota ($\text{HO})\text{HSO}_4$ bilan ishlov beriladi va kaprolaktam olinadi.

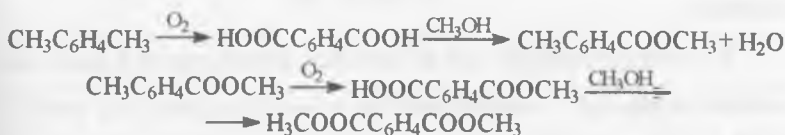
Benzoy kislotani $220\text{--}250^\circ\text{C}$ da dekarboksillab fenol olish usuli ishlab chiqilgan: fenol chiqimi 85% ga teng.



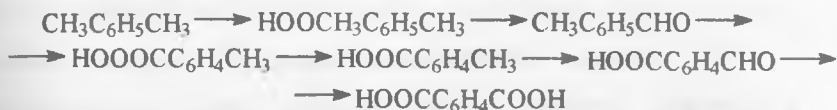
Etilbenzolni oksidlash. Etilbenzolni suyuq fazada manganets atsetat ishtirokida havoda oksidlashni yuqori chiqimda atsetafenon olish uchun ishlatish mumkin. Bu stirol olishning sanoat usulini bir bosqichi hisoblanadi.

Ksilollarning oksidlanishi. Ksilol n-oksidlanishi tereftal kislota olish uchun ishlatiladi. Bu polietilentereftalat sanoatida katta qiziqish uyg'otadi. Tereftal kislotaning bir necha olinish usullari ma'lum. Shu usullardan biri n-ksilolni kobalt yoki manganets tuzlari ishtirokida $140\text{--}150^\circ\text{C}$ haroratda va

bosim ostida katalitik oksidlashga asoslangan. Reaksiya radikalli–zanjirli mexanizmda boradi, hosil bo‘ladigan *n*-toluil kislotasi metil spirti bilan eterefikatsiyalanadi va oksidlanadi:



n-ksilolning tereftal kislotasiga bir bosqichli oksidlanish jarayoni ishlab chiqilgan, uning sxemasi quyidagicha:

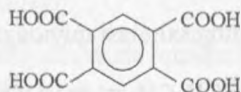
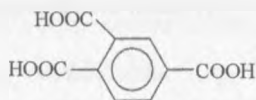


n-ksilolni oksidlanish jarayoni monokarbon kislota muhitida katalizator – oraliq o‘tish metall tuzlari (Co, Mn) ishtirokida va brom saqlagan qo‘shimcha promotor ishtirokida olib boriladi. *n*-ksilolning oksidlanishi sirka kislota muhitida 195 – 205°C va 1,5 MPa gacha bosimda olib borildi. Kiritilgan promotor va katalizator miqdori 0,45 % mass. ga teng. Tereftal kislotaning chiqimi 94–95 % ga etadi va uning tozaligi 99 % ga teng. *n*-ksilolning tereftal kislotasigacha oksidlanishi brom saqlagan qo‘shimchalar ishlatilmagan holda kobalt katalizatorlari va faollashtiruvchilar – atsetaldegid, paraldegid, metiletilton ishtirokida olib borish modifikatsiyalangan usul hisoblanadi. Bunda tereftal kislota chiqimi 97–98 % ga teng.

m-ksilolni oksidlash 160°C haroratda va 1,5–2 MPa bosimda marganetsatsetat va kobalt bromid ishtirokida olib borilganda izoftal kislotasi hosil bo‘ldi. Jarayon sirka kislotasi eritmasida olib borildi. *o*-ksilolni oksidlash natijasida ftal anhidrid hosil qilindi

3- va 4-metilbenzollarning oksidlanishi. Psedokumol, mezitilen, gemimellit ol oksidlanganda benzol trikarbon kislota hosil bo'ladi. Durol, izodurol va perinitol oksidlanganda tetrakarbon aromatik kislota olish mumkin.

Ko'rsatilgan maqsad uchun sanoatda asosan psevdokumol, durol va mezitilen ishlatiladi. Psevdokumoldan trimellit kislota (I), durol dan esa piromellit kislota (II) olinadi.



Bu kislotalar plastifikatorlar, haroratga barqaror polimerlar, qo'ndirmalar, epoksid qatronlar, bo'yoqlar uchun xomashyo sifatida ishlatiladi.

Tayanch so'z va iboralar

Gibrid, benzol, toluol, kselol, parafin, arenlar, genetik, naftalin, antratsen, fraksiya, simmetrik, dipol, meta va para holat, elektrofil, deyteriy, kompleks, radikal, energiya, elektron, qo'shbog', alkillash, bog'.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Arenlarning qanday turlarini bilasiz?
2. Arenlarning xossalari izohlang?
3. Fridel – Krafts reaksiyasini mohiyatini tushuntiring?
4. Arenlarda birikish reaksiyasi qanday boradi?
5. Arenlarni neft kimyo sintezida ishlatish sohasini tushuntiring?
6. Anilin qanday olinadi?
7. Arenlarni oksidlash reaksiyalarini yozing?
8. Kumol olish reaksiyasini izohlang?
9. Ammiak ishtirokida arenlar qanday oksidlanadi?
10. 3- va 4-metilbenzollarning oksidlanishi oksidlanishini yozing?

IX – bob. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA HOSIL BO'LGAN TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR

9.1–§. Neftdan olingan to'yinmagan uglevodorodlar haqida umumiy ma'lumotlar

To'yinmagan birikmalar xom neftda asosan yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda juda kam miqdorda uchraydi. Ammo ular neftni qayta ishlash jarayonlarida hosil bo'ladi va neft kimyoviy hamda asosiy organik sintez uchun muhim xomashyo bo'lib hisoblanadi.

9.1–jadval

Neft xomashyosini termik va termokatalitik qayta ishlash gazlarining hajmiy tarkibi, % :

Komponentlar	Termik kreking	Kokslash	Piroliz	Katalitik kreking
H ₂	0,4	1–2	10	1,0–1,5
Alkanlar				
CH ₄	16–20	20–30	40–45	8–12
C ₂ H ₆	19–20	15–20	6–10	8–10
C ₃ H ₈	25–28	5–10	1–2	10–15
izo–C ₄ H ₁₀	5–7	3–5	1–2	20–25
C ₄ H ₁₀	9–10	10–15	1–2	8–12
Alkenlar				
C ₂ H ₄	2–3	10–15	20–30	2–3
C ₃ H ₆	9–10	20–25	12–15	10–15
C ₄ H ₈	9–10	10–15	1–2	15–20
C ₄ H ₆	1–5	–	3–10	–

9.1 jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, termik jarayonlarning alkenlari orasida etilen va propilenlarning miqdori ko'proq, butadien va butenlar esa kamroq miqdorda. Katalitik kreking gazlarida bo'lgan alkenlar asosan propilen va butenlardan tarkib topgan.

Neftdan to'yinmagan birikmalar olish jarayonlarining ikki guruhi mavjud: birinchisi bu birikmalar qo'shimcha mahsulot bo'lgan jarayon,

ikkinchisi bu birikmalarni maksimal ishlab chiqarishga qaratilgan maxsus jarayon. Birinchi guruhga termik va katalitik kreking, riforming va neft qoldiqlarini koksash jarayonlari kiradi, ularning asosiy vazifasi yoqilg'i va neft koksini ishlab chiqarishdir. Ikkinchi guruhga pirolizlash, past molekulari alkenlarni polimerlash, alkanlarni degidrogenlash hamda metalloorganik katalizatorlar ishtirokida yuqori alkenlarni sintez qilish jarayonlari kiradi.

To'yinmagan birikmalarning hajmiy miqdori suyuq fazali termik kreking gazlarida ($470-520^{\circ}\text{C}$ 2–5 MPa) taxminan 10 % ni, piroliz gazlarida ($670-900^{\circ}\text{C}$, 0,1 MPa) 30–50 % ni tashkil qiladi.

Neftni termik va katalitik qayta ishlash natijasida hosil bo'lgan suyuq mahsulotlarda ham to'yinmagan uglevodorodlar bo'ladi. Masalan, suyuq fazali termik kreking bilan olingan benzinda to'yinmagan uglevodorodlarning massa miqdori 30–35 %, bug' fazali kreking benzinida 40–45 %, katalitik kreking benzinida 10 % ni tashkil qiladi.

9.2–§. To'yinmagan uglevodorodlarning xossalari

Fizikaviy xossalari. Past molekulari (C_1-C_4) alkenlar odatdagi sharoitda – gazlar. C_5-C_{16} tarkibli alkenlar – suyuqliklar, yuqori molekulari alkenlar qattiq moddalardir.

Past molekulari alkenlarning ba'zi bir xossalari 10.2 jadvalda keltirilgan. Kritik haroratning ko'rsatkichlaridan ko'rinib turibdiki, etilenni past harorat va yuqori bosim ostidagina suyuqlikka aylantirish mumkin, boshqa alkenlarni suyuqlikka aylantirish uchun yuqori harorat ta'sir etib suv bilan sovutib turish kerak.

Sanoat miqiyosida neftni qayta ishlash jarayonlarida alkenlar– alkanlar bilan aralashma tarzida hosil bo'ladi. Ularning xossalari sezilarli darajada farq qiladi, bu esa aralashmalarni ajratishda hamda individual moddalarni

ajratib olishda qo'llaniladi. Normal tuzilishli 1-alkenlar tegishli alkanlarga qaraganda pastroq qaynash hamda suyuqlanish haroratiga va yuqoriroq zichlik hamda sindirish ko'rsatkichiga ega.

9.2-jadval

Gaz holdagi alkenlarning fizikaviy xossalari

Uglevodorod	$t_{kr}^{\circ C}$	$t_{qay}^{\circ C}$	R_{kr} MPa	Xavo bilan portlovchi hajmy konsentratsiyalarning chegaralari
Etilen	9,9	-103,7	5,05	3,0-31
Propilen	91,8	-47,7	4,56	2,2-10,3
1-Buten	146,2	-6,3	3,97	1,6-9,4
sis-2-Buten	157,0	3,7	4,10	1,6-9,4
trans-2-Buten	-	0,9	-	1,6-9,4
Izobutilen	144,7	-7,0	3,95	1,8-9,6

Bu pentan va 1-penten misolida 9.2- jadvalda ifodalangan. Tarmoqlangan alkenlar boshqa izomerlarga qaraganda yuqoriroq qaynash hamda suyuqlanish haroratiga va yuqoriroq zichlikka egadirlar. Alkenlarning sis- izomerlari trans- izomerlariga qaraganda yuqoriroq harorat bilan xarakterlanadi.

Atsetilen odatdagi sharoitda gaz; $-83,8^{\circ C}$, 0,1 MPa da kondensatsiyalanadi; kritik harorati $35,5^{\circ C}$; kritik bosimi 6,2 MPa. Boshqa gaz holdagi uglevodorodlar kabi atsetilen havo hamda kislorod bilan portlovchi aralashmalarni hosil qiladi, bunda alanga tarqalishi konsentratsion chegarasi juda keng havo: C_2H_2 aralashmasining hajmiy nisbati 1:2,0 dan 1:81 gacha bo'ladi.

Atsetilenning portlovchiligi uning ba'zi metallar (Cu, Ag) bilan portlovchi moddalar atsetilenidlar hosil bo'lishi bilan kuchayadi.

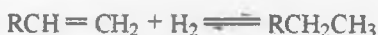
Suyuq alkenlarning fizikaviy xossalari

Uglevodorod	P, kg/m ³	t _{kr} , °C	t _{qay} , °C
Pentan	626,0	-129	36
1-Penten	641,0	-165	30
2,3-Dimetil-2-buten	708,8	-75	73
1-Geksan	674,0	-140	63

Atsetilen boshqa asosiy texnik xossasi uning suv hamda organik moddalarda eruvchanligi bo'lib hisoblanadi, bu esa uni olish, saqlash va ayniqsa suyultirilgan gazli aralashmalardan ajratib olishda kata ahamiyatga ega.

Alkenlarning kimyoviy xossasi. Alkenlar reaksiyon qobiliyati kuchli bo'lgan moddalardir. Quyida ularning asosiy reaksiyalari keltirilgan.

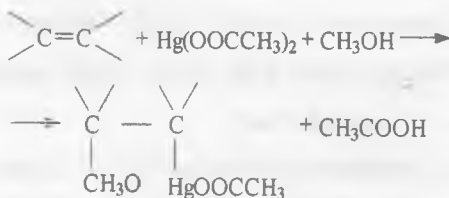
Vodorodni birikishi:



Alkenlarga vodorodning birikishi xona haroratida maydalangan platina yoki palladiy katalizatori ishtirokida amalga oshadi. Reaksiya analitik ahamiyatga ega. Arenlar bu sharoitda gidrogenlashga duchor bo'lmaydilar vash u yo'l bilan masalan, kreking benzinlarda alkenlarning borligini aniqlash mumkin.

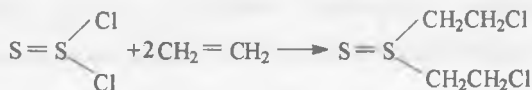
Alkenlarning simob (II) – atsetat va oltingugurt (I) – xloridi bilan reaksiyalari ham analitik ahamiyatga ega.

Simob atsetat birikishi:



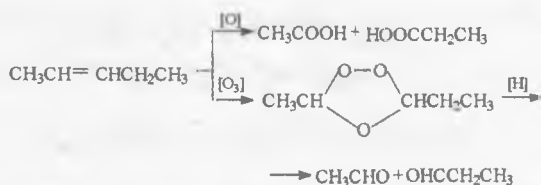
Bu usul alkenlarni boshqa uglevodorodlardan ajratib toza holda olishga imkon beradi.

Oltingugut (I) xloridini birikishi:

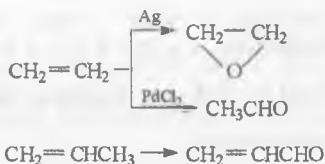


Bu reaksiya ham alkenlarni neft mahsulotlaridan miqdoran ajratib olishga imkon beradi.

Alkenlarni oksidlash va ozonlash. Bu reaksiyalar hosil bo'layotgan mahsulotlarning tarkibiga qarab olefinlardagi quyi bog'ning o'rmini aniqlashda qo'llaniladi:



Bundan tashqari etilen oksidi, atsetaldegid va akroleinli olish uchun bu reaksiya amaliy ahamiyatga ega:

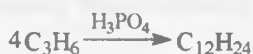


Propilenning ammiak bilan aralashmasini oksidlaganda (*oksidlovchi ammonoliz*) kimyoviy tolalar va sintetik kauchuk olish uchun muhim monomer bo'lgan akrilonitril hosil bo'ladi:

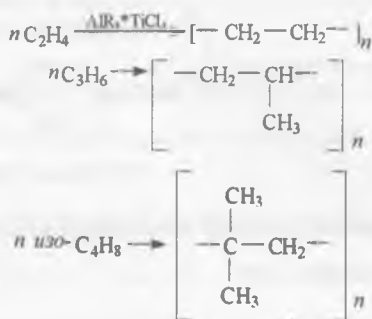


Alkenlarni qayta ishlash sanoat jarayonlaridan polimerlanish, degidrogenlash, xlrlash va gidroxlrlash, gidratatsiyalash, alkillash, sulfolash, oksosintez jarayonlarini ta'kidlab o'tish mumkin.

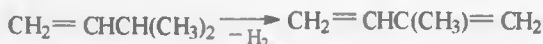
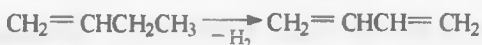
Alkenlarni past molekulyar oligomerlar (dimer, trimmer, tetramerlar)gacha polimerlash reaksiyasi C_6-C_{15} alkenlarni hamda benzinning yuqori oktanli komponentini sanoat miqiyosida ishlab chiqarish asosida yotadi:



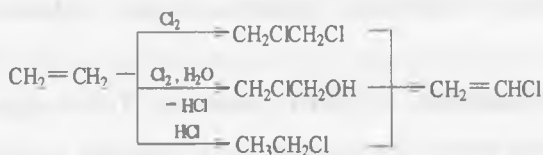
Alkenlarni yuqori molekulyar polimerlargacha polimerlanishi muhim polimer materiallar bo'lgan polietilen, polipropilen va poliizobutilenlarning hosil bo'lishiga olib keladi:



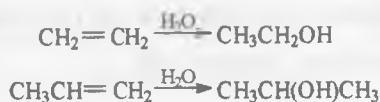
Buten va izoamilenlarning *degidrogenlanishidan* 1,3-butadien va izopren hosil bo'ladi, bu moddalar esa sintetik kauchuk ishlab chiqarishda asosiy monomerlardir:



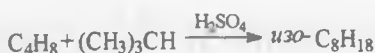
Etilen va propilenni *xlorlash* va *gidroxlorlash* ba'zi erituvchilar hamda oraliq mahsulotlarning muhim olinish usullari bo'lib hisoblanadi:



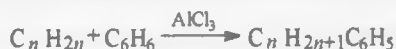
Alkenlarni kislotali katalizatorlar ishtirokida *g i d r a t a siyalash* reaksiyasi spirtlarning hosil bo'lishiga olib keladi:



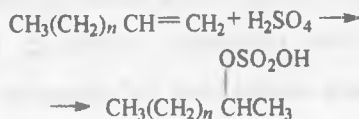
Tarmoqlangan alkanlarni alkenlar bilan *a l k i l l a sh* natijasida yuqori oktanli motor yoqilg'isi hosil bo'ladi:



Monotsiklik arenlarni alkenlar bilan alkilab alkilbenzollar olinadi:



Alkilbenzollar asosiy organik sintez sanoatining muhim xomashyosi bo'lib hisoblanadi. Yuqori alkenlarga sulfat kislotaning birikishidan (*sulfolash*) sulfat kislotaning nordon efirlari bo'lgan alkilsulfatlar hosil bo'ladi, ular esa sintetik yuvuvchi vositalar olish uchun qo'llaniladi:

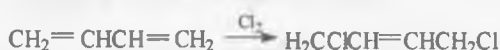


Alkenlarni uglerod (II) – oksid va vodorod bilan kobaltli katalizator ishtirokida (*okso sintez*) o'zaro ta'sir reaksiyasi aldegidlarni ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega:



Keyinchalik aldegidlar qaytarilsa tegishli birlamchi spirtlar hosil bo'ladi.

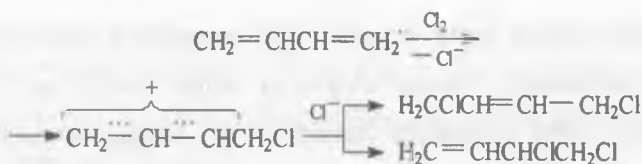
Alkadienlarning kimyoviy xossalari. Ta'sirlashgan qo'sh bog'li birikmalarning asosiy xususiyatlari bo'lib, ularning ajratilgan quyi bog'li birikmalarga qaraganda reaksiya qobiliyati kuchliligi hisoblanadi. Ikki ta'sirlashgan qo'sh bog' o'zini xuddi yaxlit to'yinmagan sistema kabi tutadi. Masalan, 1,4-butadienni xlorlashda birikishi 1,4- holatga sodir bo'ladi, 2-3 holatda esa yangi qo'sh bog' hosil bo'ladi:



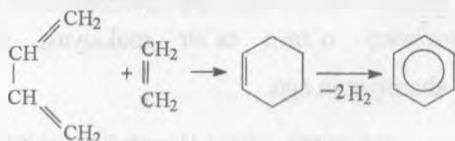
Butadienning faqatgina kam qismi alkenlar kabi reaksiyaga kirishadi:



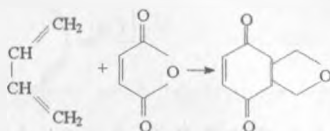
Reaksiya ikki bosqichda oraliq alil ionining hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi:



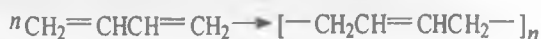
Ta'sirlashgan qo'sh bog'li alkadienlarning maxsus reaksiyasi bo'lib *dien sintezi* (Dils-Alder reaksiyasi) hisoblanadi. Bu reaksiya alkenlarni termik qayta ishlaganda arenlar hosil bo'lish reaksiyasi asosida yotadi deb qaraladi:



Neft mahsulotlarida alkadienlarni miqdoriy aniqlash uchun dienlarning malein angidridi bilan kondensatsiya reaksiyasidan foydalanadilar:



Ta'sirlashgan qo'shboğ'li dienlarning muhim xususiyati bo'lib ularning oson polimerlanishi hisoblanadi. Ba'zi dienlarning polimerlanishidan juda uzun zanjirlar hosil bo'ladi:



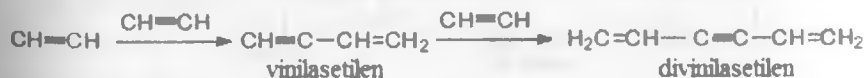
Bu turdagi reaksiyalar sintetik kauchuk ishlab chiqarish asosida yotadi. Ikkita alkadien 1,3-butadien va uning gomologi 2-metil-1,3-butadien (izopren) ko'proq sanoat ahamiyatiga ega.

Alkinlarning kimyoviy xossalari. Alkinlar yuqori reaksiya qobiliyati tufayli ko'pgina reaksiyalar-polimerlanish, birikish, kondensatsiyalanish va boshqalarga kirishadi.

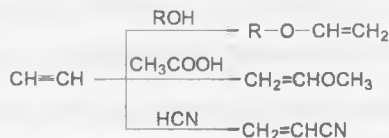
Atsetilenning *polimerlanishi* sharoitga qarab turlicha kechadi.

Atsetilen kumush tuzi katalizatorligida polimerlanganda sintetik kauchuk uchun muhim xomashyo – vinilatsetilen hosil bo'ladi.

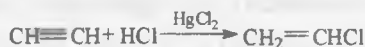
Reaksiya sharoitiga qarab divinilatsetilen ham hosil bo'lishi mumkin:



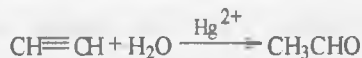
Atsetilen polimerlanib halqali birikmalar (benzol, siklooktatetraen va boshqalar)ni hosil qiladi:



Sanoatda atsetilenni gidroxlolab plastmassa ishlab chiqarish uchun xom-ashyo bo'lgan monomer – vinilxlorid olinadi:



Atsetilening *gidratsiya sidda*n atsetaldegid hosil bo'ladi. Reaksiya ikki valentli simob tuzlari katalizatorligida boradi (bu reaksiya M.G.Kucherov tomonidan kashf etilgan va uning nomi bilan ataladi):



Atsetaldegid sirka kislota, uning efirlari va boshqa qimmatli mahsulotlarni olish uchun xomashyo bo'lib hisoblanadi.

Vinilla sh reaksiyasi atsetilenga harakatchan vodorod atomini saqlagan birikmalarning birikishi. Bu reaksiya vinil efirlari, vinilatsetat, akrilonitrillarning olinish usuli bo'lib hisoblanadi:

Reaksiya mahsulotlaridagi vinil guruhi ularga polimerlanish xususiyatini bag'ishlaydi, shuning uchun ular plastmassalar ishlab chiqarishda monomer sifatida qo'llaniladi. Oddiy vinil efirlari $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, vinilatsetat $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$, akrilonitril $\text{CH}=\text{CHCN}$ lar muhim ahamiyatga ega.

Karbonilli birikmalar bilan kondensatsiyasi alkinollar va glikollarning hosil bo'lishiga olib keladi. Shunday yo'l bilan atsetilen va formaldegiddan propargil spirt iiva 1,4-butindiol olinadi:



Atsetilenni nitrat kislota bilan nitrolash uch bog'ning uzilishi bilan amalga oshadi va tetranitrometan hosil bo'ladi:



9.3-§. To'yinmagan uglevodorodlarning neft kimyoviy sintezda ishlatilishi

Neft kimyoviy sanoatida to'rtta uglevodorod: etilen, propilen, butadien va benzollar muhim ahamiyatga ega. Neftkimyoviy mahsulotlarining ko'p qismi shu moddalar asosida ishlab chiqariladi.

Ishlab chiqarish va iste'mol qilish ko'lamlari bo'yicha etilen birinchi o'rinni egallaydi. Etilen ishlab chiqarishning asosiy usuli – uglevodorodli xom- ashyoni pirolizlashdir. 1980 yilda etilenni dunyo miqiyosida ishlab chiqarish quvvati yiliga 60 mln. tonna, 1995 yilda esa bu ko'rsatkich yiliga 90 mln. tonnadan yuqori bo'ldi.

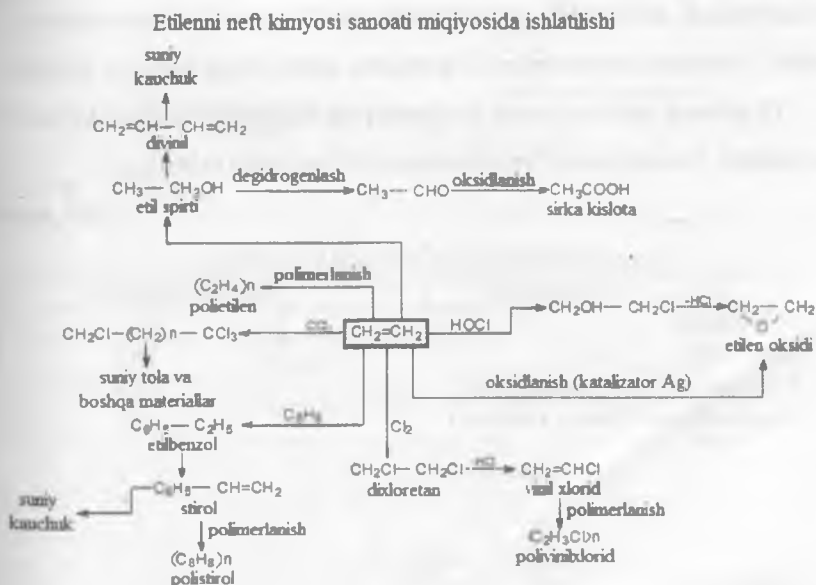
9.4–jadval

Etilenni neft kimyo sanoatida ishlatilishi

Mahsulotlar	Iste'mol qilish, %
Polietilen	50,1
Polivinilxlorid va boshqa etilenni xlorli birikmalari	18,5
Etilbenzol (stiroi uchun)	8,0
Etilenoksid va etilenglikol	12,3
Vinilatsetat	11,1

Etilenni iste'mol qilishning oxirgi strukturasi plastmassalar (polietilen, polivinilxlorid, polistrol 60–70 % ni egallaydi. Etilenning eng yirik iste'molchisi bu polietilen ishlab chiqarish sanoatidir. Yuqori bosimli (kichik zichlikli) polietilenni radikal polimerlanish usuli bilan 200–270°C va 100–350 MPa da initsiatorlar (kislorod, organik, peroksidlar) ishtirokida oladilar. O'rta bosimli polietilenni oksidli katalizatorlar ishtirokida 130–170°C va 3,5–4,0 MPa da oladilar. Past bosimli (yuqori zichlikli)

Etilenning ko'pgina qismi etilen oksidini ishlab chiqarish uchun sarflanadi. Ko'pgina rivojlangan mamlakatlarda etilenni katalitik oksidlab etilen oksidi olinadi. Eng ko'p ishlatiladigan katalizator kumushli tashuvchi (tashuvchida kumush). Etilen oksidining asosiy miqdori (58 %) antifriz, poliefir tolalar va boshqa mahsulotlar olish uchun qo'llaniladigan etilenglikolning ishlab chiqarishda sarflanadi. Etilen oksidi molekulyar massasi katta bo'lgan glikollar, murakkab efirlar, etanolamin va sirtfaol moddalarni ishlab chiqarishda dastlabki material bo'lib hisoblanadi. Etilenni gidratatsiyalab butadien ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan etil spirti olinadi. Ammo bu usul butan va butilenlardan butadien hosil qilish usuliga qaraganda tejamliligi kamdir. Etil spirtining kelajakdagi ishlatilish yo'nalishi bo'lib oqsilli darmondorili konsentratlarni ishlab chiqarish hisoblanadi.



Hozirgi vaqtda propilenni dunyo miqyosida ishlab chiqarishi yiliga taxminan 30 mln. tonnani tashkil qiladi. Propilenning asosiy ishlab chiqarish usuli bu pirolizdir.

Propilenni sulfat kislotali gidrotatsiyasi bilan izopropil spirti olinadi va u pergidrol, atseton, ikkilamchi alkilsulfatlar, gidrotormozli suyuqlik olishda qo'llaniladi. Propilenning ko'p miqdori butil spirtlarini ishlab chiqarishda sarflanadi, ular esa o'z navbatida plastifikatorlar (dibutilfatlar), loklar, bo'yoqlar, erituvchilar olish uchun qo'llaniladi. Propilendan oksosintez yo'li bilan olingan moy aldegidi 2-etil-geksanoni olishda dastlabki modda bo'lib hisoblanadi. 2-etilgeksanol esa o'z navbatida plastifikatorlar va sintetik moylar olishda qo'llaniladi.

C₄-C₅ alkenlarni pirolizli qurilmalarda alkanlarni degidrogenlab yoki katalitik kreking gazlaridan oladilar. Butenlar asosida butadien, metiletilketon va polimerlanish hamda sopolimerlanish mahsulotlarini ishlab chiqaradilar. Izobutildan butilkauchuk, izopren, metil uchlamchi butilefir, poliizobutilen, alkilfenolli qo'ndirmalar va bir qator boshqa mahsulotlar olinadi. Pentenlar izopren va amil spirtlarini ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

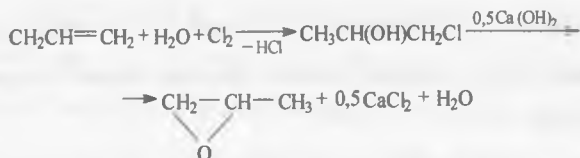
Propilenni iste'mol qilish ko'lamlari va ishlatilish sohalari to'xtovsiz kengayapti. Uni iste'mol qilish strukturasi 9.5 jadvalda keltirilgan.

9.5—jadval

Propilenni iste'mol qilish strukturasi.

Mahsulotlar	Iste'mol qilish, %
Polipropilen	31,3
Akilonitril	15,4
Propilenoksid va propilenglikol	11,8
Izopropilbenzol (fenol va atseton)	8,4

Propilenning asosiy qismi polipropilen ishlab chiqarishiga sarflanadi. Propilen asosida olinadigan yana muhim mahsulot bu akrilonitril. Akrilonitril sintetik tola va kauchuk olish uchun monomerdir. Uning amaldagi yagona olinish usuli bo'lib propilenni oksidlovchi ammonolizi hisoblanadi. Propilenni oksid xloridrinli usul bilan olinadi:



Etilbenzol va propilenning birgalikdagi oksidlanish usuli keng qo'llaniladi. Propilen oksidi poliuretanlar, propilenglikol, sirt-faol moddalar ishlab chiqarishda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

Benzinni pirolizlaganda hosil bo'ladigan C_4 fraksiyasi quyidagi massali tarkibga ega, % : 1,3-butadien-48; izobuten-22; 1-buten-14; 2-buten-11. Piroliz gazlaridan ajratib olingan butadienning tannarxi butanning ikki bosqichli katalitik degidrogenlashi bilan hosil qilingan butadienning tannarxidan 40 % kamdir. Rossiyada pirolizlash usuli ham keng tarqalmagan, chunki bu usul uchun xomashyo bo'lib yengil uglevodorodlar hisoblanadi hamda piroliz mahsulotlaridan olinadigan butadienning miqdori juda kamdir. Dastlabki uglevodorodlarning molekulyar massasi oshib borishi bilan butadienning chiqishi oshadi:

Butadienni chiqishi	Unumi %	Butadienni chiqishi	Unumi %
Etan	3,0	Engil benzin	4,7
Propan	2,9	Benzin	4,9
Butan	4,4	Gazoyl	10,6

Piroliz xomashyosining og'irlashishi bilan piroliz jarayonida hosil bo'ladigan butadienning ulushi oshib boradi.

Kelajakda butadienning olinish usullari bo'lib etilenni dimerlash, propilenni disproporsiyalash (butilen va etilenga), butanni bir bosqichli oksidlovchi degidrogenlash hisoblanadi.

I z o p r e n asosan izopentanni ikki bosqichli degidrogenlash, izobutilenni formaldegid bilan kondensasiyalash (Prins reaksiyasi), pirolizning C_5 fraksiyasini kompleks qayta ishlash, etilenni propilen bilan sodimerlash hamda atseton va atsetilen asosidagi sintez bilan olinadi. Yuqori alkenlar (C_5 dan yuqori) benzinning yuqori oktanli komponentlari bo'lib hisoblanadi hamda neftkiyoviy sintezda buruvchi moddalar sintez qilish maqsadida benzolni alkillash uchun, oksosintezda xomashyo sifatida qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar

Uglevodorodlar, termik, kokslash, piroliz, atsetilen, etilen, vinilatsetat, alken, birikish, oksidlash, ozonlash, ammonoliz, akrilonitril, polimerlanish, dimer, trimer, oligomer, alkillash.

Mavzuni mustabkamlash uchun nazorat savollar

1. To'yinmagan uglevodorodlar to'g'risida nima bilasiz?
2. Sanoat miqiyosida neftni qayta ishlash jarayonlarida alkenlar–alkanlar bilan aralashmalar nima uchun hosil bo'ladi?
3. Gaz holdagi alkenlarning fizikaviy xossalarini ayting?
4. Suyuq alkenlarning fizikaviy xossalarini izohlang?
5. Alkenlarni kimyoviy xossalarini tushuntiring?
6. Dien sintezi deganda nimani tushunasiz?
7. Alkinlarni kimyoviy xossalari to'g'risida tushuncha bering?
8. Vinillash deganda nimani tushunasiz?
9. To'yinmagan uglevodorodlarni neft kimyoviy sintezda ishlatilishini tushuntiring?
10. Prins reaksiyasini tushuntiring?

X – bob. NEFTNING GETEROATOMLI BIRIKMALARI VA MA'DANLI KOMPONENTLARI

10.1–§. Geteroatomli birikmalari haqida umumiy ma'lumotlar

Barcha neftlarda uglevodorodlar bilan bir qatorda oltingugurt, kislorod va azot kabi geteroatomlarini saqlagan birikmalarning ham ma'lum miqdori mavjud. Bu elementlarning miqdori neftning yoshi va kelib chiqishiga bog'liq bo'ladi.

Oltingugurtning miqdori 0,02 dan 7,0 % gacha bo'lishi mumkin, bu esa taxminan 0,2–70 % oltingugurtli birikmalarning miqdoriga to'g'ri keladi. Kam oltingugurtli neftlarga masalan Markovsk koni (Irkutsk viloyati) neftida– 0,004 % oltingugurt, Suraxan neftida– 0,13 %, Balaxan neftida– 0,19 %, oltingugurtli va ko'p oltingugurtli Arlan neftida– 3,04 %, Uch–qizil –5–7 %, Telo konining neftlarida– 7,3 %, Etsel– 9,6 % va Rouzl–Poynt neft ko'rinishlarida– 14 % oltingugurtni tashkil etadi.

Neftda kislorodning miqdori 0,05 dan 3,6 % gacha. Bu taxminan 0,5–40 % kislorod saqlagan birikmalarga to'g'ri keladi. Ayniqsa Boku neftlarida kislorodga boy: Suraxan neftida– 0,52 %, Balaxan neftida – 0,42 %, Osinov (Rossiyaning Perm viloyati) koni neftida – 0,72 % mavjud.

Neftlardagi azotning miqdori 1,7 % dan oshmaydi. MDH neftlarida azotning miqdori 0,01 dan (Markov nefti) 0,4 % gacha (Yager neftida). Respublikamizdagi Uch–qizil neftida – 0,82 % ni tashkil etadi.

Neft fraksiyalari bo'yicha geteroatomlarning taqsimlanishi bir me'yorda emas. Asosan ularning eng ko'p qismi og'ir fraksiyalarda, ayniqsa smolali asfaltenli qoldiqda to'plangan. Neftning turiga qarab 400–450°C dan yuqori bo'lgan haroratda haydaladigan fraksiyalarda to'liq geteroatomli birikmalardan tarkib topgan bo'lishi mumkin. Smolali asfaltenli birikmalarning miqdori yosh neftlarda yuqoriroqdir, shuning uchun odatda ularda geteroatomli birikmalarning miqdori ko'proqdir.

Neft fraksiyalari bo'yicha geteroatomlarning taqsimlanishi bir me'yorda emas. Asosan ularning eng ko'p qismi og'ir fraksiyalarda, ayniqsa smolali asfaltenli qoldiqda to'plangan. Neftning turiga qarab 400–450°C dan yuqori bo'lgan haroratda haydaladigan fraksiyalarda to'liq geteroatomli birikmalardan tarkib topgan bo'lishi mumkin. Smolali asfaltenli birikmalarning miqdori yosh neftlarda yuqoriroqdir, shuning uchun odatda ularda geteroatomli birikmalarning miqdori ko'proqdir.

Birtta kon neftlarning elementli va guruhli tarkibi hamda fizikaviy va kimyoviy xossalari neft yotgan joy va uning chuqurligiga qarab ancha farq qiladi. Masalan, devon davridagi qatlamlarga taaluqli bo'lgan Romashkin konidagi neftlarning zichligi 0,8620 va oltingugurt miqdori 1,61 %, qachonkim o'sha konning o'zidagi, ammo yoshroq karbon davridagi qatlamlarda joylashgan neftlarning zichligi 0,8909 va oltingugurtning miqdori 3,5 %. Xuddi shu hodisani Bavlin koni neftlarida ham kuzatish mumkin, devon davridagilarda esa 1,4 % oltingugurt, karbon davridagilarda esa – 2,8 %. Ust-baliq neftidagi oltingugurtning miqdori qazib olish sharoitiga qarab 1,40 dan 2,06 % gacha, sharqiy Sibirdagi Markovsk koni neftida esa 0,004 dan 0,89 % gacha bo'lgan chegaralarda o'zgaradi.

Neftning mineral komponentlariga metall va kislotalar bilan hosil qilingan tuzlar, metall komplekslari hamda kolloid–dispergirlangan ma'danli (mineral) moddalar kiradi. Bu moddalar tarkibiga kiruvchi elementlar odatda mikroelementlar deb ataladi va ularning miqdori 10^{-8} dan $10^{-2}\%$ o'zgaradi.

10.2–§. Neftning kislorod saqlagan birikmalari

Neftlardagi kislorod saqlagan birikmalar juda kam hollarda 10 % dan ko'p bo'ladi. Neftning bu komponentlariga kislotalar, fenollar, ketonlar, efirlar va laktonlar ba'zida esa angidridlar va furanli birikmalar kiradi.

Ularni neftning aynan shu fraksiyadagi uglevodorodlarning uglerod skeleti strukturasiga to'g'ri keladigan turli sinf birikmalariga kiritadilar.

Neft fraksiyalaridagi kislorodning miqdori ularning qaynash haroratlari oshishi bilan oshadi. A. F. Dobryanskiyning aniqlashicha kislorodning 90–95 % miqdori smolalar va asfaltenlarga to'g'ri keladi.

Bestujevni ta'kidlashicha neftning kislorod saqlovchi birikmalarida normal tuzilishga ega bo'lgan $C_1 - C_{24}$ kislotalar, izo tuzilishga ega bo'lgan $C_4 - C_7$ alifatik kislotalar (1-,3- metil hosilali va 1-etil hosilali), $C_{11} - C_{15}$ izoprenoid kislotalar, siklopentankarbon kislotalar va ularning mono, di- va uchmetil hosilali gomologlari, siklogeksankarbon kislota va uning mono va trimetil hosilali gomologlari, hamda turli siklopentilsirka kislotalar va siklopentilpropion kislotalar, $C_8 -$ ikki asosli alifatik va aromatik kislotalar, $C_3 - C_6$ alifatik va $C_{13} - C_{15}$ siklik ketonlar, hamma (uch) krezollardan iborat, turli ksilenollar va β - naftol hamda boshqa murakkabroq tuzilishli birikmalardan iborat fenollar mavjuddir.

Neftdagi kislorod saqlagan birikmalarning miqdori uning geologik yoshi bilan hamda sig'adigan jins xarakteri bilan chambarchas bog'liq. Turli neftlarni tahlil qilish natijasida olingan ma'lumotlarni umumlashtirganda shu narsa aniqlandiki, kislorodning o'rtacha miqdori (foizda) paleozoy qatlamlarida 0,23 dan kollektorning terrigen (qumli) jinslari uchun kaynozoy qatlamlarida 0,40 gacha oshadi. Karbonatli jinslar bilan bog'liq bo'lgan neftlarda kislorodning miqdori neftning yoshini oshishi bilan kamayadi, lekin uning miqdori terrigen jinslarnikidan ko'ra ko'proq bo'ladi (paleozoy qatlamlarida 0,31 %).

Neftning eng ko'p tarqalgan kislorod saqlagan birikmalari bo'lib nordon xossalarga ega bo'lgan kislota va fenollar hisoblanadi va ular neft yoki uning fraksiyalaridan ishqor yordamida ajratib olinishi mumkin.

Ularining umumiy miqdori kislota soni, ya'ni 1g neft mahsulotini titrlash uchun sarflangan KOH ning milligramlar miqdori bilan baholanadi. Barcha kislorod saqlangan birikmalarda bo'lgani kabi nordon xossali moddalarning miqdori neft konlari yoshi va chuqurligi oshishi bilan kamayadi.

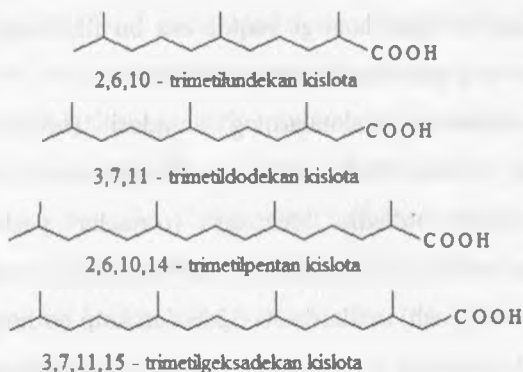
Kislota va fenollarni analitik yo'l bilan ajratish qiyinligi bois hozirgi vaqtgacha neftlarda ularning nisbati to'g'risida aniq bir narsa deyish qiyin. Agar ilgari kislotalarning miqdori fenollarnikidan ko'proq bo'ladi degan fikr to'g'ri deyilgan bo'lgan hozirgi vaqtda esa bu fikr faqat paleozoy (eski) neftlari uchun to'g'ridir degan qarorga keldilar.

Bu neftlardagi kislotalarning miqdori (nordon mahsulotlarga hisoblaganda) 52 dan 80 % gacha, fenollarniki esa 20 dan 48 % gacha bo'lgan oraliqda bo'ladi. Mezozoy (o'rtacha yoshdagi) neftlarida kislotalarning miqdori 58 % dan ko'p bo'lmaydi, ko'proq 48 % dan kam bo'ladi, kanozoy (yosh) neftlarda 30–32 % dan ko'p bo'lmaydi.

Neytral kislorodli birikmalarining miqdori ayniqsa, neftning (qoldiqli) og'ir qismi, to'g'risidagi ma'lumotlar ham aniq emas, chunki ularning ajratishning aniq usullari hali mukamal topilmagan.

Neft kislotalari. Neftning kislorod saqlagan birikmalaridan eng o'rganilgan sinfi– neft kislotalaridir. «Neft kislotalari» atamasi (termini) neft tarkibiga kiruvchi barcha alifatik, alitsiklik (naftenli), aromatik, gibrid (aralash tuzilishli uglevodorod radikallariga ega) kislotalarni o'z ichiga oladi. Benzinli fraksiyalarda faqat alifatik kislotalar uchraydi, chunki oddiy alitsiklik va aromatik kislotalar 200 °C dan yuqori haroratda qaynaydi. Bu kislotalar asosan normal yoki kam tarmoqlangan (yon zanjirda birta metil guruhini saqlagan) tuzilishga ega. Alifatik kislotalar yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda ham aniqlangan. Hozirgi vaqtda neftlardan zanjirida 25 ta uglerod atomigacha bo'lgan normal tuzilishli barcha kislotalar ajratib olingan. Neft fraksiyalarining qaynash harorati oshishi

bilan ularda asosiy zanjirida ikkita va undan ortiq metil guruhlarini saqlagan tarmoqlangan tuzilishli alifatik kislotalar paydo bo'ladi. Izoprenoid strukturali kislotalar polimetillmashgan alifatik kislotalarning eng diqqatga sazovor guruhlaridan bo'lib hisoblanadi. Hozirgi vaqtda tuzilishi aniqlangan 2,6,10 - trimetilundekan; 3,7,11 - trimetildodekan; 2,6,10,14 - tetrametilpentadekan (tristan) va 3,7,11,15 - tetrametilgeksadekan (fitan) kislotalar ajratib olingan:



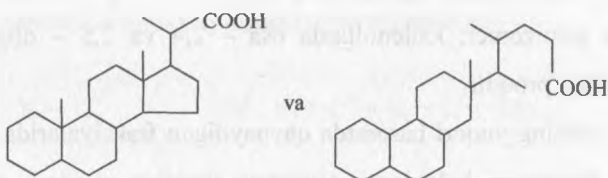
Shunday qilib, alifatik kislotalarning tuzilishi xuddi o'sha fraksiyalardagi alifatik uglevodorodlarning tuzilishi bilan chambarchas bog'liq bo'lib, va o'xshash qonunlar bilan o'zgaradi.

Alitsiklik kislotalar naften asosli neftlar uchun ayniqsa xosdir. Ularning miqdori turli neftlarda 0,03 dan 3,0 % gacha o'zgaradi.

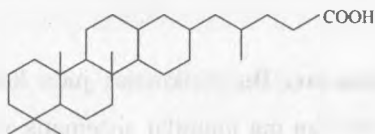
Naften kislotalar 1874 yilda kerosinli fraksiyalarning ishqor bilan tozalanganda Eyxler tomonidan aniqlangan. Uzoq vaqt davomida «naften kislotalar» atamasi «neft kislotalari» atamasiga tenglashtirilar edi. Buni ma'lum darajada quyidagicha tushuntirish mumkin: ilgari neftni uncha chuqur bo'lmagan joylardan qazib olar edilar va ular asosan naften asosli yosh neftlar bo'lib, bu neftlar tarkibidagi naften kislotalarning ulushi neftdagi bo'lgan barcha kislotalarning umumiy miqdoridan 90–95 % ni tashkil qilar edi.

Neftlarda molekulasida 1-dan 5-gacha polimetilen halqalarni saqlagan naften kislotalar aniqlangan. Mono va bitsiklonaften kislotalar asosan siklopentan va siklogeksan halqalaridan tuzilgan. Karboksil guruhi bevosita halqaning uglerod atomida joylashgan yoki undan bir yoki bir nechta metilen guruhlari bilan ajratilgan bo'lishi mumkin. Polimetilen halqasi bittadan o'rtacha metil o'rinbosarlariga ega bo'lishi mumkin, bunda ko'p hollarda halqaning bitta uglerod atomi ikkita metil o'rinbosarlari saqlashi mumkin (*gem*-almashinish).

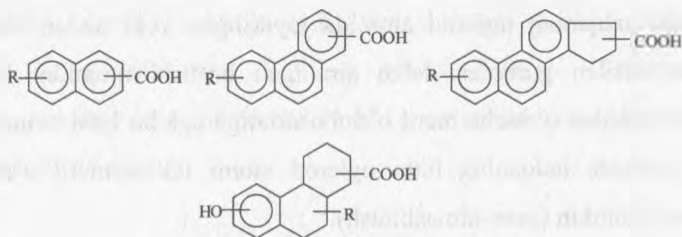
Politsiklonaften kislotalarda barcha halqalar yaxlit sistemaga tutashgan hamda halqalar asosan olti a'zoli deb hisoblaydilar. Tutashmagan polimetil halqali kislotalar to'g'risida ma'lumotlar mavjud emas. Tritsiklik naften kislotalar neftdagi miqdori jihatidan mono va bitsikliklarga qaraganda ancha kam bo'lib, neftga hisoblanganda ularning miqdori 0,05 % dan kam emas. Tetratsiklik naften kislotalarining miqdori kamroq, ya'ni 0,033 % tashkil qiladi va ular uchun steroid struktura xosdir. Oxirgi vaqtda quyidagi turdagi bir nechta kislota identifikatsiyalangan:



Pentatsiklik kislotalardan birortasi yakka (individual) tarzda ajratib olinmagan. Ularning tuzilishi bitumga o'xshagan jinslardan ajratib olingan kislotalarining tuzilishiga o'xshaydi (masalan, gopilsirka kislota):



Alifatik va naften kislotalaridan tashqari neftlar tarkibida turli xil aromatik kislotalar va aralash naften–aromatik strukturali molekulari quyidagi tuzilishga ega bo'lgan kislotalar mavjud:



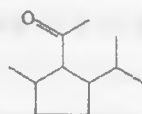
Bundan tashqari neftning asfaltsmolali qismi alfaltogen kislotalarni saqlaydi, bu birikmalar tarkibida kisloroddan tashqari oltingugurt va (yoki) azot atomlari bor. Bu molekularning tuzilishi hali to'liq aniqlanmagan.

Neft fenollari. Neft fenollarining miqdori neftda ancha ko'p bo'lishiga qaramasdan ular juda kam o'rganilgan. Asosan past molekulari (C_6 – C_9) fenollar ma'lumdir. Masalan, G'arbiy Sibir neftlarida fenol, krezol va ksilenollar tarqalishining quyidagi qonuniyati kuzatiladi: fenollarning konsentratsiyasi quyidagi qatorda $C_6 < C_7 < C_8 < C_9$ oshadi. Krezollar orasida ortoizomer, ksilenollarda esa – 2,4 va 2,5 – dimetilfenollarning miqdori ko'proqdir.

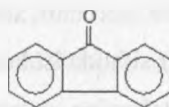
Neftning yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarida molekulasida 6 gacha tutashgan halqalarni saqlagan fenollar mavjud, ammo ularning tuzilishi hali aniqlanmagan. Faraz qilishlaricha politsiklik fenollar alkil o'rinbosarli to'yingan halqalarni saqlaydilar. Fenollar molekulasida aromatik halqalar sonining oshishi bilan alkil o'rinbosarlarning soni kamayadi.

Neytral birikmalar. Bu birikmalar juda kam o'rganilgan va ular to'g'risida mavjud bo'lgan ma'lumotlar sistematik xarakterga ega emas. Bu birikmalarning ma'lum sinflaridan biri bo'lib, ketonlar hisoblanadi.

Kaliforniya neftning benzinli fraksiyasidan 6 ta individual ketonlar ajratib olingan, ular quyidagilar: atseton, metiletil, metilpropil, metilizopropil metilbutil va etilizopropilketon. Ba'zi neftlarda ketonlar alifatik neytral kislorod saqlagan birikmalarning asosiy qismini tashkil qiladilar. Neftning o'rta va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarida atsetilizopropilmetilsiklopentan va fluorenon turidagi halqali ketonlari aniqlangan:

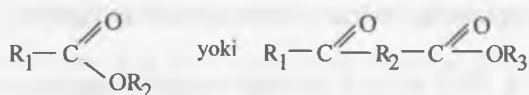


asetilizopropil-
metilsiklopentan

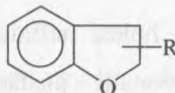


fluorenon

Neftning neytral kislorod saqlagan birikmalariga murakkab va oddiy efirlar ham kiradi. Murakkab efirlarning ko'pchiligi yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda yoki neft qoldiqlarida saqlanadi. Ularning ko'pchiligi aromatik birikmalardir, ba'zida ular ichki efirlar laktonlar tarzida namoyon bo'ladi. Mavjud bo'lgan ma'lumotlarga ko'ra Kaliforniya neftida quyidagi turga mansub bo'lgan to'yingan efirlar aniqlangan:



Ko'pchilik tadqiqotchilarning fikriga ko'ra, oddiy efirlar furan strukturasi turidagi halqali xarakterga ega:



G'arbiy Sibir neftida di- va tribenzofuranlar hamda dinaften hosilalar aniqlangan.

Neftning barcha kislorodli birikmalaridan faqatgina naften kislotalar, aniqrog'i ularning tuzlari naftenatlar sanoat ahamiyatiga ega. XX asrning boshidayoq neftning kerosinli va dizelli fraksiyalarni ishqor bilan tozalanganda bu moddalarni ko'p tonnali mahsulot sifatida olishni boshlandi. Naften kislotalarining ko'pgina tuzlari kristallanmaydi, ular malhamga o'xshagan bo'lib, kolloid strukturaga ega. Naften kislotalar (texnik nomi asidol) va ularning miqdoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari («milonaft») yaxshi sirt faol xossalari tufayli ko'pdan beri yuvuvchi va tozalovchi vositalar sifatida ishlatiladi.

Naften kislotalarining natriyli va kaliyli tuzlari emulsion moylarni olishda emulgatorlar va neftni suvsizlantirishda deemulgatorlar sifatida xizmat qiladi. Kalsiy va alyuminiy naftenatlari konsistentli surkovlarni olishda quyuqlashtiruvchi, kalsiy va rux tuzlari esa motor moylariga dispersiyalovchi qo'ndirmalar bo'lib hisoblanadi. Qo'rg'oshin, kobalt va manganets naftenatlari lak,bo'yoq sanoatida sikkativlar (olifning polimerlanishini tezlashtiruvchi) bo'lib xizmat qiladi. Mis tuzlari yog'och va to'qilgan matolarni bakteriologik parchalanishdan himoya qiladi. Alyuminiy tuzlarining skipidardagi eritmasi loklar sifatida qo'llaniladi.

10.3 – §. Neft va neft mahsulotlarini oltingugurt saqlagan birikmalari

Oltingugurt neft va neft mahsulotlarida eng ko'p tarqalgan geteroelementdir. Uning neftdagi miqdori 0,01 % dan 14 % gacha bo'lgan oraliqda o'zgaradi. Oxirgi holda neftning deyarli hamma birikmalari oltingugurtli bo'ladi. Karbonatli jinslarga to'g'ri keladigan neftlar oltingugurt saqlagan birikmalarga ancha boydir. Terrigen (qumli) qatlamlarning neftlarida oltingugurt saqlagan birikmalarning miqdori 2–3 marta kamdir, 1500–2000 m chuqurlikda, ya'ni asosiy neft hosil bo'lish

zonasi («neftli deraza»)da joylashgan neftlarda ularning miqdori maksimumni tashkil qiladi.

Neftning kislorod saqlagan birikmalari kabi oltingugurt saqlaganlari ham fraksiyalarda bir tekisda taqsimlanmagan. Odatda ularning miqdori qaynash harorati oshishi bilan oshadi. Ammo neftning asosan asfalt smolali qismida boshqa geteroelementlardan farqli o'laroq distilyatli fraksiyalarda oltingugurt ko'p miqdorda uchraydi.

Neft tarkibida oltingugurt quyidagi ko'rinishda; eritilgan elementar oltingugurt, vodorod sulfid, merkaptanlar, sulfidlar, disulfidlar va tiofenning hosilalari shaklida hamda bir vaqtning o'zida oltingugurt, kislorod, azot atomlarini har xil nisbatlarda saqlagan murakkab moddalar shaklida ham uchraydi.

Neftning oltingugurt saqlagan birikmalarini o'rganish va ularning neft tarkibida mavjudligi to'g'risida quyidagi olimlar R. D. Obolensev, S.G.Gusinskaya, E.N.Karaulova, G.D.Galpern va boshqalar shuningdek, chet olimlardan K.I.Jonson, D. Smid, G.V. Dreshel, G.I.Koleman va K.I.Tomsonlar o'zlarining katta hissalarini qo'shdilar.

Elementar oltingugurt erigan holdagina (0,0001–0,1 % gacha) ohaktoshli qatlamlar bilan bog'liq bo'lgan neftlarda mavjud. Vodorod sulfid neftlarda tez–tez uchrab turadi, ayniqsa qadimgi qatlamlarga tenglashtirilgan neftlarda.

Uning miqdorini aniqlashda shu narsaga e'tibor berish kerakki, neftni 100 °C dan yuqori haroratda qizdirilganda vodorod sulfidni faqatgina barqaror bo'lmagan oltingugurt saqlagan birikmalarning parchalanishi hisobiga olish mumkin. Elementar oltingugurt va vodorod sulfid neftning bevosita oltingugurt saqlagan birikmalari bo'lib hisoblanmaydi va itoat qiluvchi xarakterga ega.

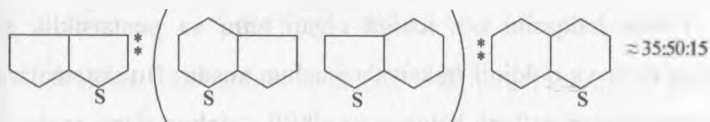
M e r k a p t a n l a r n i n g (tiollar, tiospirtlar) borligiga qarab neftlar merkaptanli va merkaptansizlarga bo'linadi. Dastlabki neftlar metanli neftlar bo'lib, ohaktoshli kollektorlar bilan bog'langan, ikkinchilari esa terrigen kollektorlarda joylashgan. Merkaptanlar asosan neftning yengil fraksiyalarida to'plangan, u yerda ularning miqdori fraksiyaning barcha oltingugurt saqlagan birikmalarining umumiy miqdoridan 40–50 % dan 70–75 % gacha bo'lgan miqdorni tashkil etadi. Fraksiyaning qaynash harorati oshishi bilan ularning miqdori keskin kamayadi, 300 °C dan yuqori bo'lgan haroratda qaynaydigan fraksiyada esa ular deyarli yo'q. Hozirgi vaqtda molekulasida 1 dan 8 tagacha uglerod atomlarini saqlagan 50 tadan ortiq turli merkaptanlar ajratib olingan. Ulardan 40 dan ortiq alkiltiollar, 6 sikloalkiltiollar va tiofenoldir. Alkiltiollar tuzilishining qiziq xususiyati shundan iboratki, ko'pgina hollarda CH– guruh ikkilamchi va uchlamchi uglerod atomida va juda kam hollarda molekulaning birlamchi uglerod atomida joylashgan bo'ladi. Barcha merkaptanlar, ayniqsa quyi gomologlari, o'tkir noxush hidga ega.

S u l f i d l a r (tioefirlar) neftning o'rta distillyatli fraksiyalarda keng tarqalgan, u yerda ular barcha oltingugurt saqlagan birikmalarning deyarli yarmidan ko'pini tashkil etadi. Og'ir gazoylli fraksiyalarda ularning miqdori aromatik oltingugurt saqlagan birikmalarning paydo bo'lishi sababli ancha kamayadi. Neft sulfidlarini ikki guruhga bo'ladilar: ochiq zanjirda oltingugurt atomini saqlagan birikmalar (dialkilsulfid yoki tiaalkanlar) va polimetilen halqada oltingugurt atomini saqlagan halqali sulfidlar (tiotsiklanlar). Dialkilsulfidlar odatda metan asosli neftlarda, halqalilari esa naften asosli va naftenaromatik turdagi neftlarda uchraydi. Dialkilsulfidlar (R_1-S-R_2) neftning benzinli va kerosinli fraksiyalarida aniqlangan, u yerda ular sulfidlarning asosiy massasini tashkil qilishi mumkin. Fraksiyaning qaynash harorati oshishi bilan ularning miqdori kamayadi, 300 °C dan

yuqori bo'lgan haroratda ular deyarli yo'q. G.D.Galperning aniqlashicha, uglerod atomining soni uchtdan ko'p bo'lgan uglevodorod fragmentlarida birlamchi uglerodga qaraganda ikkilamchi uglerod atomi bilan oltingugurt atomining bog'lanishi ko'proq kuzatiladi. Shuning uchun tiaalkanlarda oltingugurt atomiga nisbatan α – holatda bo'lgan o'rinbosarli izomerlar ko'pchilikni tashkil qiladi. 50 dan ortiq tiaalkanlar ajratib olingan, shu jumladan barcha mumkin bo'lgan C_2-C_6 izomerlari ham.

Alkilsikloalkilsulfid va alkilarilsulfidlar to'g'risida ma'lumotlar hozircha ko'p emas, ularning ba'zi birovleri Amerika neftlari ma'lum miqdorda borligi aniqlangan.

Ko'pchilik neftlarda tiatsiklanlar o'rtacha fraksiyalar sulfidlarining asosiy qismini tashkil qiladi. Oltingugurt atomini saqlagan halqa o'zida yettitagacha halqani o'z ichiga olgan tutashgan halqali uglevodorod sistemasi tarkibiga kirishi mumkin. Oltingugurt saqlagan halqalar 60–70 % ga tiatsiklopentanlar va 30–40 % ga tiatsiklogeksanlardan tarkib topgan. Oltingugurt saqlagan bilan tutashgan to'yingan uglevodorodli halqalar besh va olti a'zoli bo'lishi mumkin. Masalan, Amerika neftlarida bitsiklik strukturalarning quyidagi nisbati aniqlangan:

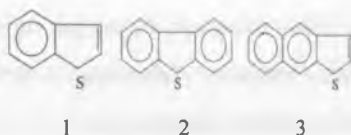


Halqada oltingugurt atomini saqlagan bi- va politsiklik birikmalarda oltingugurt atomi qo'shni halqaga nisbatan α -holatda joylashgan bo'ladi.

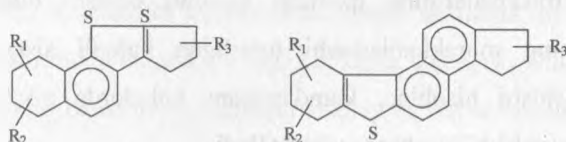
Neft fraksiyalarining qaynash harorati oshishi bilan tiatsiklanlar molekularining murakkablashishi tutashgan halqali sistemada halqalar sonining oshishi hisobiga, kamdan-kam holatlarda alkil o'rinbosarlari uzunligining oshishi hisobiga sodir bo'ladi.

D i s u l f i d l a r merkaptansiz neftlarning yengil va o'rta fraksiyalarida uchraydi, u yerda ularning miqdori bu fraksiyadagi bo'lgan barcha oltingugurtli birikmalarning umumiy miqdoridan 7–15 % ni tashkil qiladi. Xossalari jihatidan ular sulfidlarga o'xshaydi.

T i o f e n va uning hosilalari neftning o'rtacha va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarida bo'ladi, bu fraksiyalarda ularning miqdori barcha oltingugurt saqlagan birikmalarning 45–84 % ni tashkil qiladi. Hozirgi vaqtda asosan har xil alkiltiofenlar, binobarin 2-, 3-metil, 2-, 3-etil va onda-sonda 2 *n*- va 2-izopropiltiofenlar identifikatsiyalangan. Dialmashganlaridan 2,3-, 2,4-, 2,5- va 3,4-dimetiltiofenlar uchraydi. Tri va tetra almashingan tiofenlar turli xil metil, etil hosilalar holida bo'ladi. Sikloalkiltiofenlar ancha kam uchraydi. Odatda ular tiofen bilan tutashgan bitta ba'zida ikkita polimetilen halqasini o'z tarkibda saqlaydi. Ularga qaraganda ariltiofenlar: benzotiofen (1), dibenzotiofen (2), ba'zida naftotiofen (3) ko'proq tarqalgan.



Tiofen halqasini o'z ichiga olgan tetra va pentatsiklik sistemalar neftning og'ir va qoldiqli fraksiyalari uchun xosdir. Bu sistemalar aromatik halqadan tashqari naftenli halqalar va alkili o'rinbosarlarni saqlaydi. Ammo bularning birontasi individual holda ajratib olinmagan, shuning uchun ularning faqat quyidagi taxminiy tuzilishi keltirilgan:



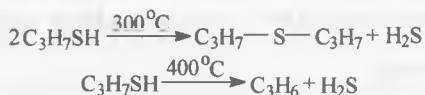
Bu yerda: R_1 va R_2 — N_2 yoki CH_3 R_3 — alkil $C_4 - C_{12}$

Merkaptanlar kuchsiz kislotali xossalarga ega, shu sababli ular og'ir metallarning oksidlari yoki ishqoriy metallarning gidrooksidlari bilan o'zaro ta'sirlashib merkaptidlarni hosil qiladi:



Shu xossasiga asoslanib merkaptanlar neft fraksiyalaridan ajratib olinadi. Merkaptanlarning molekulyar massasi oshishi bilan merkaptidlarning gidrolizga moyilligi oshadi va merkaptanlarni ajratib olish qiyinlashadi. Faraz qilishlaricha neftlarda yuqori molekulyar merkaptanlarning yo'qligini ularni ajratib olishning qiyinligi bilan tushuntiriladi.

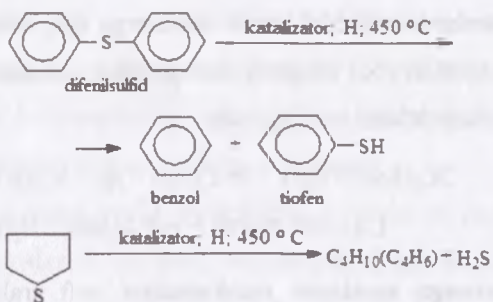
Merkaptanlar termik jihatdan beqarordir, ayniqsa yuqori molekulyar gomologlari. Ular 100 °C dan past bo'lgan haroratda parchalanishi mumkin. Quyi merkaptanlar 300 °C gacha qizdirilganda sulfid va vodorod sulfidga parchalanadi, undan yuqori haroratda esa tegishli alken va vodorod sulfid hosil bo'ladi:



Bu misoldan ko'rinib turibdiki, sulfidlar termik jihatdan barqarorroqdir, 400°C gacha qizdirilganda dialkilsulfidlar parchalanib vodorod sulfid va tegishli alkenlarni hosil qiladi:

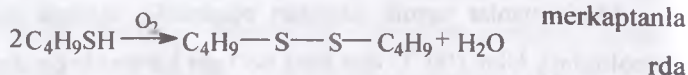


Halqali va aromatik sulfidlar termik jihatdan barqarorroqdir. 400–450 °C gacha qizdirilganda ular parchalanadi. Bunday sulfidlar alyumosilikatlar katalitik kreking katalizatorlari ishtirokida qizdirilsa, ular parchalanib vodorod sulfid, merkaptanlar va tegishli uglevodorodlarni hosil qiladi:



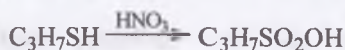
Tiofenlar kimyoviy jihatdan uncha faol emas va termik jihatdan barqaror, bu holni ehtimol, pirolizli smolalarda va hatto neft koksida oltingugurtning borligi bilan tushuntirsa bo‘lar.

Merkaptanlar va sulfidlar oddiy sharoitda oksidlanadi. Oksidlanishda sharoitida

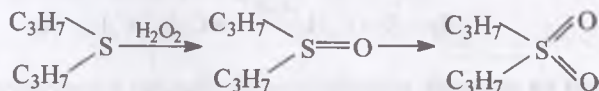


disulfidlar hosil bo‘ladi:

Kuchli oksidlovchi (HNO_3) bilan oksidlash sulfokislotalarning hosil bo‘lishiga olib keladi:



Sulfidlar kuchli oksidlovchilar bilan oksidlansa birin-ketin sulfoksidlar va sulfonlar hosil bo‘ladi:



Quyi merkaptanlardan tashqari neftning barcha oltingugurt saqlagan birikmalari kimyoviy neytral va xossalari jihatidan neft arenlariga juda

yaqindir. Laboratoriya va sanoatda mavjud bo'lgan ajratish usullari: sulfolash, adsorbsion xromatografiya, ekstraksiya, kompleks hosil qilish yordamida ajratish, reftifikatsiyalash va boshqalar samaradorligi past va sanoatda qo'llash uchun yaramaydi. Shuning uchun neft fraksiyalaridan oltingugurtli birikmalarni yo'qotish uchun gidrogenlash qo'llaniladi.

Shunday qilib, neftning barcha oltingugurt saqlagan birikmalari vodorod sulfidgacha gidrogenlanib yo'qotiladi, vaholanki ularning ko'pchiligi qimmatbaho mahsulotlardir. Masalan, merkaptanlar—kauchuklarning polimerlanish tezligini me'yorlashtiradi hamda oksidlashga qarshi qo'ndirmalar uchun xom ashyodir.

Sulfidlar bo'yoqlar sintezida komponentlar bo'lib xizmat qiladi, ularning oksidlanish mahsulotlari bo'lgan sulfoksid, sulfon va sulfokislotalar metallarning erituvchilari va arenlarning ekstragentlari sifatida qo'llaniladi. Bundan tashqari, sulfidlar va sulfoksidlar metallar korroziyasining samarali ingibitorlaridir, moylar uchun oksidlanishiga qarshi va timalishiga qarshi qo'ndirmalar, flotoreagentlar, sirtfol moddalar, insektitsidlar, gerbitsidlar va fungitsidlar bo'lib hisoblanadi. Tiofenning hosilalari dorilar, o'simliklar uchun stimulyatorlarni sintez qilishda, yuqori dielektrik xossalarga ega bo'lgan polimer materiallarni ishlab chiqarishda va boshqalar qo'llaniladi.

10.4—§. Neftlarda azot saqlagan birikmalar

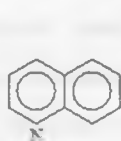
Neftlarda azotning miqdori kamdan—kam hollarda 1 % dan oshadi. Neftlar qancha chuqur joylashgan bo'lsa, shuncha uning miqdori kam bo'ladi va bu neftlarni o'z ichiga olgan jinslarning xarakteriga juda kam bog'liq bo'ladi. Azotli birikmalar yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda va ayniqsa og'ir qoldiqlarda mujassam bo'lgan. Odatda neftning azot saqlagan birikmalarni ikkita katta guruhga bo'ladilar: azotli asoslar va neytral azotli birikmalar. Neftlardagi azotli asoslarning ulushi

ancha keng chegarada o'zgaradi. Ularning neftdagi miqdori Kamyanovning ma'lumotlariga ko'ra, berilgan neftni barcha azotli birikmalarni hisoblaganda AQSH va Yaqin sharq neftida 25–34 %, Belorussiyanda 10–40 %, Saxalinnikida 30–48 %, Farg'onada 21–58 % bo'ladi.

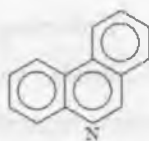
Azotli asoslar mineral kislotalar bilan juda oson ajratib olinadi, shu sababli ular ancha o'rganilgan. Hozirgi vaqtda neftlar va ularning fraksiyalaridan 50 dan ortiq individual azotli asoslar ajratib olingan. Bular mono, di- va trimetilpiridinlar yoki metilxinolinlar hamda ularning hosilalari bo'lib ularda metil o'rinbosari bilan bir qatorda etil, propil, butil, siklopentil va boshqa o'rinbosarlar bor. Qizig'i shundaki, barcha aniqlangan di, tri va tetraalkilxinolinlarda o'rinbosarlar 2, 3, 4 va 8-ho'latlarda joylashgan, ammo 2- va 3- ho'latlarda faqat metil o'rinbosarlari uchraydi.

Anilin gomologlari uncha ko'p uchramaydi. Masalan, Arlan neftning dizelli fraksiyasida 34 % mono va dimetilaniolinlar aniqlangan.

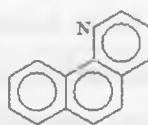
Halqalanish darajasiga qarab azotli asoslar piridinining aromatik gomologlari bo'lib hisoblanadi, masalan:



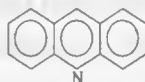
xinolin



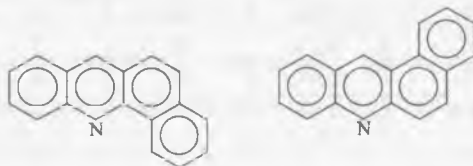
fenantridin



7,8-benzoxinolin

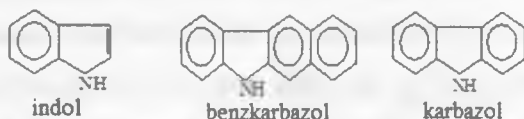


Akridin turidagi struktura juda kam uchraydi. Kaliforniya neftida aniqlangan piridinining tetratsiklik hosilalari asosan 1,2- va 3,4-benzakridinlardir:



Saxalin neftida piridinning sof gomologlaridan tashqari siklopentan halqasi bilan tutashgan piridin va xinolinning hosilalari aniqlangan. Odatda naftenli halqa bir yoki ikkita metil va bitta uzun alkil (C_4-C_{10} atomi) o'rinbosarlarni saqlaydi.

Neftning neytral azot saqlagan birikmalari pirrolning aril hosilalari va kislota amidlari holida bo'ladi. Aniqlashlaricha neftning distillyatli fraksiyalaridagi neytral azot saqlagan birikmalarning asosiy qismi indolning alkil hosilalaridan karbazol va benzkarbazoldan tarkib topgan.



Neftda pirrolning o'zi va uning alkilalmashinganlari borligi to'g'risida aniq isbotlar yo'q.

Neft fraksiyalarining qaynash harorati oshishi bilan ulardagi neytral azot saqlagan birikmalarning miqdori oshadi, asoslilarniki esa kamayadi. M.A.Bestujev ma'lumotiga ko'ra ba'zi neft fraksiyalari bo'yicha azot saqlagan birikmalarning taqsimlanishi keltirilgan.

10.1-jadval

Neft fraksiyalarida azot saqlagan birikmalarning taqsimlanishi

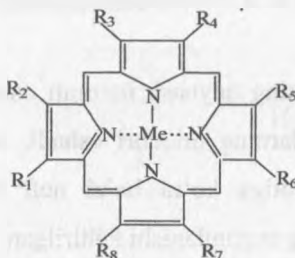
Fraksiyalar	Azotning miqdori, %	Fraksiyalar bo'yicha hisoblangan azotning umumiy miqdori, %			
		Piridin va xinolin asosidagi	amidlar	pirrollar	karbozollar
Xom neft	0,64	31	5	9	55

300–350 °C	0,04	100	0	0	0
300–350 °C	0,15	53	7	13	27
300–350 °C	0,49	33	4	12	51
Qoldiq yuqori 500 °C	1,03	34	2	8	56

Gazoylli fraksiyalarning kislotali ekstraktlarida molekulasida ikkita azot atomini saqlagan birikmalar aniqlangan. Odatda ulardan birtasi asosli funksiyani bajarsa, ikkinchisi neytraldir, masalan, pirrolo yoki karbazolxinolinlar:



Azot saqlagan birikmalarning diqqatga sazovor turi bu neft porfirinlaridir. Ular hozirgi vaqtda ancha mukammal o'rganilgan. Ularning molekulasida 4 ta pirrol halqasi bo'lib, ular neftlarda vanadil VO^{2+} yoki Ni bilan kompleks hosil qilgan holda uchraydi. Neftda porfirinli komplekslar quyidagi turdagi monomolekulali birikmalar tarzida bo'ladi:



Bu birikmalar $R_1 \dots R_8$ alkili o'rinbosarlari bilan farq qiladilar. Boshqa turdagi porfirinlar ham uchrashi mumkin. Bu porfirinlarning chekkasida pirrol halqalari bilan tutashgan aromatik yoki alitsiklik halqani saqlaydi.

Molekulasining tuzilishiga qarab porfirinlar xlorofillinga o'xshaydi. Xlorofillin porfirinli kompleks bo'lib, xlorofill tarkibiga kiradi, bu esa uni relikt struktura deb hisoblashga imkon beradi.

Neftning porfirinli komplekslari katalitik faollikka ega. Faraz qilishlaricha ular neftning genezisi jarayonida vodorodni disproporsiyalanishi reaksiyalarida ma'lum rol o'ynaydi.

Neftdan porfirinlar atsetonitril, piridin, dimetilformamid va shunga o'xshash qutbli erituvchilar bilan ekstraksiyalab oson olinadi.

Neftning azot saqlagan birikmalari yana bir turi kislota amidlari va aminokislotalarning boshqa hosilalaridir. Bu birikmalar ko'pgina neftlarda aniqlangan, ammo individual amidlarni ajratib olishga hali erishilmagan. Hisoblashlaricha kislota amidlari aromatik va laktam halqalaridan tuzilgan halqali strukturaga ega. Kislota amidlarini o'rganish neft genezisi nuqtai nazardan diqqatga sazovordir, chunki hayvon va o'simliklar aminokislotalarining o'zgarishi mahsulotlarining tuzilishini bilib turib tirik organizmlarning organik moddalarni neftga aylanish yo'lini tasavvur qilish mumkin. Neftning azot saqlagan birikmalari sanoatda qo'llanilmaydi.

10.5-§. Neftning smolali – asfaltenli moddalari

Smolali-asfaltenli moddalar neftning og'ir qoldiqlari gudron va bitumlarda to'planadi. Distillyatli fraksiyalarning olinish chuqurligi va neftning tabiati qarab smolali asfaltenli moddalar og'ir neft qoldig'ining 40 dan 60–70 % gacha bo'lgan miqdorni tashkil qiladi. Naftenaromatik yoki aromatik asosli, ayniqsa smolali (50 % gacha) yosh neftlar smola va asfaltenlarga boydir. Bu Qozog'iston, O'rta Osiyo, Rossiya va boshqa neftlardir. Eski metan asosli parafinli neftlar odatda juda kam miqdorda smolalarni saqlaydi. 0,1 % dan (Markov nefti) 2–4 % gacha (Dossorsk, Suraxan, Bibiyabatsk neftlari). Ularning tarkibida umuman asfaltenlar yo'q. Metan asosli boshqa neftlarda ularning miqdori bir necha foizdan oshmaydi.

450–500 °C gacha bo'lgan distillyatli fraksiyalarni chuqurroq olish gudron tarkibga kiruvchi moddalarning minimal molekulyar massasi 400 a.b.m.ga va molekulasida kamida o'ttizta uglerod atomi bo'lishiga olib

keldi. Neftning qoldiqli fraksiyalaridan individual moddalarni ajratib olish qiyin.

Shuning uchun og'ir neft qoldiqlari tarkibining kimyoviy xarakteristikasi bo'lib, ulardagi guruhli komponentlarning miqdori hisoblanadi. Gudronlar (bitumlar)ni komponentlarga bo'lishni XX asrning boshida I.Richardson taklif qilgan, so'ngra bu I.Markusson tomonidan takomillashtirilgan va bir oz o'zgarishlar bilan hozirgi kunda ishlatilyapti. Bunda asfaltenlar n -alkanlar (C_2-C_8) bilan cho'ktirilib ularda eriydigan, maltenlardan ajratib olinadi. Maltenlarni silikagel yoki alyuminiy oksidi adsorbsion xromatografiya yordamida yana quyidagi 5 ta komponentga: parafin, naftenli, mono va bitsikloaromatik birikmalar, toluolli va spirt toluolli smolalarga bo'ladilar. Parafin naftenli birikmalarni ba'zida karbamid va tiokarbamid bilan kompleks hosil qilish yordamida n -alkan, izoalkan va politsikloalkanlar (politsiklo naftenlar)ga ajratadilar.

Birinchii uchta komponent qoldiqli moylar bo'lib hisoblanadi. Bular molekulyar massasi 400–600 a.b.m., zichligi 1 dan kichik, rangi och sariq rangdan to'q jigarranggacha bo'lgan qovushqoq suyuqliklardir.

Smolalar – zichligi birga yaqin yoki bir oz katta, rangi to'q jigarrangdan to'q qo'ng'ir rangacha bo'lgan qovushqoq kam harakatchan suyuqlik yoki amorf qattiq jismlardir. Smolalarning molekulyar massasi o'rtacha 700 dan 1000 a.b.m. Smolalar barqaror emas, neft va uning og'ir qoldiqlaridan ajratilganlari asfaltenlarga aylanishi mumkin, ya'ni n -alkanlar C_5-C_8 da erimay qoladi.

Asfaltenlar to'q qo'ng'ir yoki qora rangli amorf qattiq moddalardir. Qizdirilganda suyuqlanmay balki 300 °C haroratda qovushqoq holatga o'tadi, undan yuqori bo'lgan haroratlarda esa parchalanib gaz holdagi va suyuq moddalarni qattiq qoldiq koksni hosil qiladi. Asfaltenlarning zichligi birdan bir oz yuqoriroqdir. Asfaltenlar assotsilanishga moyil, shuning uchun ularning molekulyar massasi aniqlanish usuliga qarab keng chegarada

o'zgarishi mumkin (2000 dan 140.000 gacha a.b.m.). Hozirgi vaqtda asfaltenlar molekulyar massasini aniqlashning barcha tan olgan usullari bu naftalinda krioskopiya yoki kuchli suyultirilgan eritmalarining osmometriyasi. Bu usullar bilan aniqlangan asfaltenlarning molekulyar massasi 2000 a.b.m. atrofida bo'ladi.

Fizik-kimyoviy tahlil usullarining kompleksini qo'llash tufayli gudron va bitumlar tarkibiga kiruvchi moddalarning kimyoviy tuzilishi tamoyil (prinsip)lari to'g'risidagi tushunchalarni ancha kengaytirishga erishildi. Tahlilning xromatografik va xromass-spektroskopik usullarini uyg'unlashtirib neftning gazoyli qismiga kiruvchi uglevodorodlardagi uglerod qovurg'asining tuzilishiga mos bo'lgan uglevodorodlar og'ir qoldiqlaridan ($>550^{\circ}\text{C}$) ajratib olindi. Bular uglerod atomlarining soni 30 dan 40–45 gacha bo'lgan n -alkan va izoalkanlar hamda steran turidagi (tetratsiklik) va gopan turidagi (pentatsiklik) politsiklik birikmalardir.

Politsiklik birikmalar to'liq to'yingan (politsiklonaftenlar) bo'lishi bitta yoki ikkita aromatik halqani saqlashi mumkin. Bunday uglevodorodlar molekullari politsiklik qismida bir qator metil o'rinbosarlari va birta uzun ancha tarmoqlangan alkil o'rinbosari ($\text{C}_4\text{--C}_{12}$) bo'ladi. Individual ajratib olingan uglevodorodlarning tuzilishi isbotlanishidan tashqari nisbatan tor bo'lgan (xromatografik) fraksiyalarga kiruvchi birikmalarning xarakterli struktur parametrlarining tadqiqoti o'tkazildi. Strukturaviy parametrlar haqidagi eksperimental ma'lumotlar asosida hisoblash yo'li bilan (integral strukturaviy tahlil) berilgan fraksiyani tashkil qiluvchi moddalarning o'rtacha statistik gipotetik formulalari tuzildi. Ma'lumki, neftlarning turli-tumanligiga qaramasdan, hatto smolalar va asfaltenlarda asosiy struktura hosil qiluvchi elementlar–uglerod va vodorodlarning miqdoridagi o'zgarishlar uncha katta emas, ularning atom nisbatlari esa juda ham yaqin, buni 10.2 va 10.3 jadvallarda ko'rish mumkin.

Smola va asfaltenlarning ayrim neftlardagi miqdori, %

Neft konlari	Asfaltenlar	Smolalar	Jami
Benoy (Grozniy)	0	2,0	2,0
Suraxan (Boku)	0	4,0	4,0
Tuymazin (Boshqirdiston)	2,8	16,8	19,6
Nebitdog' (Turkmaniston)	1,3	17,7	19,0
Uch qizil (O'zbekiston)	3,9	34,8	38,7
Xau-dog' (O'zbekiston)	8,2	33,0	41,2
Qizil tumshuq (O'zbekiston)	5,7	38,7	44,4

Tahlil natijalari shuni ko'rsatdiki, og'ir neft qoldiqlari tarkibga kiruvchi barcha komponentlarining molekulari (n - va izoalkanlardan tashqari) yagona tamoyil asosida tuzilgan.

Uglevodorodlar va ularning geteroosilari molekulari gibrid birikmalardir. Bunday molekularning asosida 4–6 tagacha olti a'zoli halqalardan tuzilgan politsiklik halqa yotadi. Bu politsiklik sistemada bir nechta metil o'rinbosarlari va birta uzun (C_3 – C_{12}) alkil o'rinbosari bor. Molekulaning halqali qismiga oltingugurt yoki azotni saqlagan halqalar kirishi mumkin, kislorod saqlagan funktsionali guruhlar molekulaning chekkasida joylashgan.

Smolalarning fizik–kimyoviy xarakteristikalar

Neft	M	P^{20}_4	Elementlar tarkibi, %:					N:S (atomlik)
			C	H	S	N	O	
Bavlin	594	1,042	84,52	9,48	2,6	0,69	2,76	1,3
Romashkin	816	1,055	81,91	9,38		8,7		1,4
Tuymazin	725	1,042	84,10	9,80	4,00	2,1		1,4
Bitkov	501	1,021	84,30	10,38	2,79	2,55		1,4
Sagaydak	769	1,033	86,40	10,01	1,80	2,31		1,4

Suraxan (Boku)	770	1,014	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	1,5
Nebid–dag	644	–	84,99	9,98	0,82	4,21		1,4
Uch qizil (O‘zbekiston)	585	1,024	86,12	10,09	1,40	0,94		1,4
Xau–dog‘ (O‘zbekiston)	1055	–	80,82	10,48	1,41	1,24	6,05	1,5
Qizil tumshuq (O‘zbekiston)	1367	–	83,54	9,68	2,02	1,60	3,16	1,4

Molekulalar tuzilishidagi farq komponent turi va neftlarning xususiyatlariga qarab metil o‘rinbosarlarining holati va soni uzun **alkil radikalining** uzunligi va tarmoqlanishi, **aromatik (geteroaromatik)** halqalarining soni hamda kislorod saqlagan funksional guruhlarining turi va soni bilan bog‘liq bo‘ladi.

Molekulalarning assotsiatsiyanishga moyilligi **aromatiklik darajasi** va geteroatomlarning, ayniqsa kislorod saqlagan funksional guruhlarining oshishi bilan oshadi. Shuning uchun neftning og‘ir qoldiqlarida politsiklonaftenli birikmalar va monotsikloaromatik birikmalar asosan molekulyar darajada bo‘lib, faqatgina ularning 15–20 % ni ikkita molekulasidan tarkib topgan assotsiatlarni hosil qiladi. Bitsikloaromatik birikmalar molekulalarining assotsiatsiyanish ulushi bir oz kattaroq bo‘ladi. Assotsiatlar tarkibiga turli xil turdagi molekulalar kirishi mumkin. Assotsiatsiyanish energiyasi ancha katta va naftalinda krioskopik usul bilan molekulyar massani aniqlash paytida molekulalarning bir qismi assotsiatsiyalangan holda bo‘ladi, shuning uchun bu fraksiyalarning molekulyar massasi 400 m.a.b.dan 600 gacha bo‘ladi.

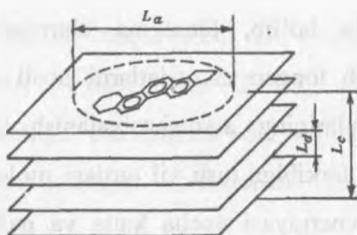
Smolalarning xarakterli farqi molekulada geteroatomning albatta mavjudligidadir. Smolalarda oltingugurt va azot atomlari tiofen, pirrol yoki piridin turidagi halqali aromatik struktura birligiga kirganligi sababli molekulalar aromatik halqalarining bir qismi geteroaromatik bo‘ladi.

Smolalarning molekulari ikkita tutashgan aromatik (geteroaromatik) halqani saqlaydi.

Spirt toluolli smolalar o'z navbatida cheka kislorod saqlagan guruhlar borligi bilan farq qiladi. Kislorod saqlagan guruhlar tufayli spirt toluolli smolalar assotsiatsiyaanishga juda moyil bo'ladi, bu moyillik tufayli ular o'z-o'zidan asfaltenlarga o'tadi. Smolalardan bir qator metallar bilan kompleks hosil qiladigan moddalar ajratib olingan.

Asfaltenlarning qolgan komponentlardan keskin farqi shundaki, ularning molekulasida uchta aromatik yoki geteroaromatik halqa bo'ladi. Shu tufayli asfaltenlarning molekulari deyarli yassi fazoviy tuzilishga ega. Ehtimol, asfaltenli molekulari π -elektron bulutlari va geteroatomlarining qutbli guruhlarini hisobiga parallel joylashgan yassi molekular holida assotsiatlarni hosil qilsa kerak.

Rentgenostruktur tahlil bilan 4–5 parallel qatlamlardan ushbu tekisliklarga perpendikulyar bo'lgan o'qqa nisbatan tartibsiz joylashgan.



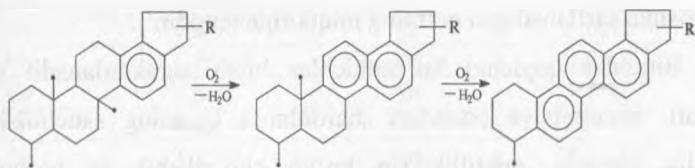
10.1-rasm— Asfaltenli moddalar bir bo'lagining tuzilishi

1— qatlam diametri, 2— qavatlar qalinligi, qatlamlar orasidagi masofalar

Qatlamlarning diametri (L_a) va qavatning qalinligi (L_s) teng bo'lib, qatlamlar orasidagi masofa (L_d) 0,35–0,37 nm bo'lganda taxminan 1,2–1,8 nm ni tashkil etadi. Bunday psevdosferik zarracha kolloid o'lchamli qattiq fazaning boshlang'ich bosqichi bo'lib hisoblanadi.

Solvatli qobiq tufayli asfaltenlarning zarrachalari hatto oksidlangan bitumlarda ularning miqdori ko'p bo'lishiga qaramasdan bir-biri bilan yopishib dag'al dispersli qattiq fazani hosil qilmaydi. Neft qoldiqlarini normal alkanlar S_5 – S_8 larda eritganda asfalten assotsiatlarning solvat qobig'i buziladi va ular dag'al dispersli kukun holida cho'kadi. Aromatik uglevodorodlarda asfaltenlar hatto yuqori haroratlarda ham assotsiatlar darajasida bo'ladi. Shuning uchun ularning molekulyar massasini naftalinda krioskopik aniqlanganda 2000 m.a.b. atrofidagi assotsiatning massasi aniqlanadi. Yaqinda asfaltenlarning haqiqiy molekulyar massasi 400–500 m.a.b. ekanligi isbotlandi, ya'ni ularning molekulyar massasi boshqa komponentlarniki kabi ekan.

Asfaltenlar gudron yoki bitumlar tarkibida mavjud bo'lib, ular kimyoviy jihatdan faolligi kam va termik barqarordir. Asfaltenlar gudronni havo kislorodi bilan 180–280 °C da oksidlaganda oson hosil bo'ladi. Bunday sharoitda moy va smolalarning oksidlovchi degidrogenlanishi asosiy reaksiya bo'lib hisoblanadi. Aromatik halqaga tutashgan to'yingan halqa oksidlovchi degidrogenlanishga duchor bo'ladi va halqali sistema bitta aromatik halqaga oshadi:



Agar aromatik halqalarning soni uchtaga yetsa, molekularlar qavatlariga to'planib asfalten zarrachalarini hosil qiladi. Moy va smolalardan tuzilgan solvat qobig'i ularni keyingi oksidlanishdan saqlaydi va asfaltenlar oksidlanishning oxirgi mahsuloti sifatida to'planadi.

Oksidlanayotgan gudronda asfaltenlar miqdorining oshishi uning qovushqoqligini oshiradi va u asta-sekin bitumga aylanadi.

Neft yoki uning qoldiqlaridan n -alkanlar yordamida ajratilgan fraksiyalarda ko'rib chiqilgan asfaltenlardan tashqari nisbatan molekulyar massasi kichik bo'lgan boshqa moddalar ham uchraydi. Bu moddalarning molekularida uchta aromatik halqa yo'q, ammo ular geteroatom va qutbli guruhlar, masalan asfaltogen kislotalarning, miqdori ko'pligi bilan xarakterlanadi. Ular qatlamli-blok strukturaga ega emas, ammo uning barqarorlanishiga yordam beradi.

Neftdan ajratib olingan asfaltenlar ancha yuqori reaksiya qobiliyatiga ega. Ular oson oksidlanadi, galogenlanadi, xlorometillanadi, fosfor (III)-xloridi bilan reaksiyaga kirishadi, formaldegid bilan kondensatsiyalanadi, smola va moylargacha gidrogenlanadi va boshqa ko'rsatilgan reaksiyalar asosida asfaltenlardan sorbentlar, ion almashtiruvchi moddalar va boshqa mahsulotlarni olish mumkin, lekin asfaltenlarning bu xossalari sanoatda qo'llanilmayapti. Ammo og'ir neft qoldiqlarining oksidlanishi jarayonida bitum olish maqsadida asfaltenlarning hosil bo'lishi ko'p tonnali sanoat jarayoni bo'lib hisoblanadi.

Bu sanoat jarayoni barcha qayta ishlanadigan neftning taxminan 3–6 % ni iste'mol qiladi, bu miqdor esa organik kimyo uchun xomashyoni ishlab chiqarishga sarflanadigan neftning miqdoriga tengdir.

Bitumlar quyidagi ko'rsatkichlar bilan xarakterlanadi: yumshash harorati, penetratsiya (standart sharoitlarda ignaning sanchilishi) bilan. mo'rtlik harorati, duktillik (ip bo'lib cho'zilishi) va boshqalar. Bu ko'rsatkichlarning to'plamlariga qarab ular yo'l uchun, qurilish uchun va maxsus bitumlarga bo'lanadi. Bularning hammasi xalq xo'jaligining tegishli sohalarida keng qo'llaniladi. Asfaltenlar asosan hozirgi kunda yo'llarni qoplashda, qurilishda izolatsiya qilishda hamda to'l ishlab chiqarishda keng qo'llanilmoqda.

10.6-§. Neftning mineral komponentlari

Neft tarkibida D.I.Mendeleev davriy sistemasidagi ko'pgina metallar mavjud bo'lib, ular jumlasiga ishqoriy va ishqoriy-yer metallari (Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg), mis guruhi (Cu, Ag, Au), rux guruhi (Zn, Cd, Hg), bor guruhi (B, Al, Ga, In, Tl), vannadiy guruhi (V, Nb, Ta) metallari, o'zgaruvchan valentli ko'pgina metallar (Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn, va boshqalar) hamda tipik metallmaslar (Si, P, As, Cl, Br, J, boshqalar) kiradi. 12.4-jadvalda neftlardagi ba'zi elementlarning miqdori keltirilgan.

Bu elementlar konsentratsiyasining miqdori nihoyatda kichik bo'lganligi sababli analitik texnikaning hozirgi holati bu elementlarning saqlagan birikmalarni ajratib olib identifikatsiyalashga qodir emas.

Hisoblashlaricha, neftda mikromiqdorlarda bo'lgan elementlar tuzlarning mayda dispersli suvli eritmaları, mineral jismlarning mayin dispersli suspenziyalari hamda organik moddalar bilan kimyoviy bog'langan kompleks yoki molekulyar birikmalar holida bo'ladi.

10.4-jadval

Neft kulida turli elementlarning miqdori foizlarda

Element	Miqdori %	Element	Miqdori %
Na	$5,3 \cdot 10^{-3}$	Co	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Sr	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Pb	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Ca	$2,6 \cdot 10^{-3}$	Sn	$1,5 \cdot 10^{-6}$
V	$4,8 \cdot 10^{-6}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$3,2 \cdot 10^{-5}$	Cu	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Si	$2,9 \cdot 10^{-3}$	Ti	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Al	$7,9 \cdot 10^{-4}$	Cr	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-4}$		

Oxirgi ko'rsatilgan birikmalar Kamyanovning ma'lumotlarga ko'ra quyidagicha bo'linadi:

1) elementorganik birikmalar, ya'ni uglerod-element bog'ini saqlaganlar;

2) kislotali funksional guruhlarda protonning o'mini almashuvchi metall tuzlari;

3) xelatlar, ya'ni metallarning ichki molekulyar komplekslari;

4) bir nechta bir jinsli yoki aralash ligandlarning komplekslari;

5) geteroatomlar yoki poliaromatik asfal'ten strukturalarning π -sistemi bilan komplekslar.

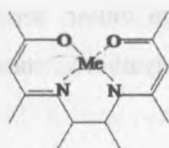
Neftda elementorganik birikmalarning borligi aniq isbotlanmagan, ammo neftlarda qo'rg'oshin, qalay, mishyak, surma, simob, germaniy, talliy hamda kremniy, fosfor, selen, tellur va galogenlarning birikmalari borligi to'g'risida bilvosita ma'lumotlar ham mavjud. Bu birikmalar distillyatli fraksiyalarda hamda og'ir qoldiqlarda uchraydi.

Metall tuzlarining borligi ham ayniqsa individual birikmalar holida borligi ham aniq isbotlanmagan. Qatlam suvlarida ko'proq miqdorda saqlanadigan ishqoriy va ishqoriy-yer metallari tuzlarining hosil bo'lishi ehtimoli ko'proq deb hisoblaydilar. Bu metallar mineral kislotalari va neft kislotalari kationlari orasida almashinishi ham mumkin. Taxmin qilishlaricha neft smolali – asfalten qismining murakkabroq bo'lgan polifunksionalli kislotalari bilan temir, molibden, marganets va boshqa tuzlarni hosil qilishi mumkin. Ammo neftning kislotali funksiyasi va metallarning konsentratsiyasi orasida bog'lanish yo'qligi uchun tuzlarning hosil bo'lish mexanizmini tushuntirib bo'lmaydi.

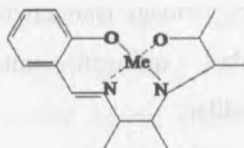
Ichki molekulyar komplekslar nikel va vanadiy (VO^{2+})ning porfirinli komplekslari misolida nisbatan yaxshi o'rganilgan. Nima sababdan neftlarda faqat vanadiy va nikel porfirinlar uchrashi hali aniqlanmagan. Porfirinlardan tashqari neftlarda soxta porfirinlar va boshqa murakkabroq ichki molekulyar komplekslar ham aniqlangan. Porfirinli struktura tarkibiga kiruvchi halqalarning qisman gidrogenlanishi yoki teskarisi porfirinli strukturaning qo'shimcha aromatik halqa bilan kondensatsiyalanishi tufayli porfirinli

strukturaning buzilishi psevdoporfirinlar deb ataluvchi moddalarning hosil bo'lishiga olib keladi.

Bundan ham murakkabroq ichki molekulyar komplekslar, smolalar va asfal'tenlarda uchraydi, ularda kompleks hosil qilishda azot atomidan tashqari kislorod va oltingugurt atomlari har xil nisbatlarda qatnashadi ($4N$, $2N_2O$, $1S_3O$, $4S$, $3S_1N$, $2S_2N$), masalan

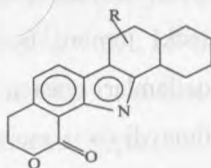


yoki



Bu strukturalar faraziy bo'lib, ularning borligi to'g'risida yengil kislotali demetallash va EPRning xarakterli spektrlari dalolat beradi. Vanadiy va nikeldan tashqari bunday komplekslarni mis, qo'rg'oshin, molibden va boshqa metallar hosil qilishi mumkin.

Oxirgi vaqtlarda smolalardan demetilformamid yordamida ekstraktsiya qilib temir, marganets, kobalt, mis va boshqalar bilan komplekslar hosil qiladigan fraksiyalar ajratib olingan. Ularga quyidagi formulani mos deb hisoblaydilar:



Pirrol halqasida azot atomining va lakton guruhining karbonilli kislorod atomining bunday joylashishi tufayli bu birikmalarning molekulari xelatlar xossalariga ega.

Polimegandli komplekslar ko'p hollarda xelatli birikmalarday bo'ladi. Ular kislotali gidrolizga chidamli va neftning asosan smolali qismida bo'ladi. Ammo bu birikmalarning hammasi molekulaning nisbatan katta va

murakkab tuzilishga egadirlar, shuning uchun fazoviy qiyinchiliklar tufayli poliligand komplekslarning hosil bo'lishi ehtimoli juda ham kamdir.

Metallarning asfaltenlar bilan hosil qilgan komplekslari ko'pchilik jihatdan smolalar bilan hosil qilingan komplekslarga o'xshaydi. Asfaltenlarning strukturasi va tuzilishi haqidagi to'liq bo'lmagan ma'lumotlar va asfaltenlarning xilma-xilligi hozircha bu komplekslarning tuzilishi to'g'risidagi ishonch bilan gapirishga imkon bermaydi. Shuning uchun qabul qilingan umumiy qonuniyatlarni tasdiqlash bilan chegaralanadilar:

—ko'pchilik mikroelementlar bilan konsentratsiyasi asfaltenlarning molekulyar massasi oshishi bilan oshadi;

— mikroelementlar bilan boyitilgan asfaltenlarning fraksiyalari azot, oltingugurt va kislorodning ortiqcha miqdoriga ega;

— aromatiklik darajasi ko'proq bo'lgan asfaltenlarning fraksiyalari mikroelementlarga boyroqdir.

Faraz qilishlaricha, barcha metallarning atomlari asfaltenlarning geteroatomlari bilan donor–akseptor bog'lanish tufayli kompleks birikmalarni hosil qiladi. Bu holda komplekslar asfaltenli qatlamli–blok strukturasi fragmentining ustki tomoni bo'ylab hosil bo'lishi mumkin. Ammo bu strukturalarning qatlamlari orasiga ham metall atomlarining kirib qolish mumkinligi inkor etilmaydi (o'ta mustahkam komplekslarning hosil bo'lishi). Gel – xromatografik tadqiqotlar asosida Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Hglar asfaltenlarning qatlamli–blok zarrachalari qatlamlari orasidagi bo'shliqlarga joylashib qolgan deb hisoblaydilar. Shu narsa qiziqki, hech qachon mikroelementlar kompleks hosil qilishga qobiliyati bo'lgan asfaltenlarning markazlari to'liq to'yintirmaydilar. Ko'pgina tadqiqotlarning aniqlashicha, asfaltenlar suvli hamda organik muhitlardan metallarning qo'shimcha miqdorini ajratib olish qobiliyatiga egadirlar.

Neftdagi smolali-asfaltenli komponentlarining kompleks hosil qiluvchi hossalarning to'liq sarflanmaslik hamda neft kislotalari tomonidan kationli almashinish sabablarini hozircha tushuntirib bo'lmaydi va bu sohada tadqiqotlar davom ettirilishi kerak.

Yaqin vaqtlargacha neft mikroelementlarining miqdori va tarkibi faqatgina kulning spektral tahlili bilan aniqlanar edi. Bu usul ayniqsa qo'llanish paytida uchuvchan birikmalar hosil bo'lgan holda noto'g'ri natijalarni ko'rsatishi mumkin. Masalan, ilgari borning miqdori kulga hisoblaganda 0,3 % dan oshmaydi deb hisoblar edilar, ammo kullarini germetik idishlarda olib borilganda uning miqdori ancha yuqori, neftga hisoblanganda taxminan 10^{-3} ga teng, ya'ni boshqa elementlarning miqdoriday ekan.

Odatda oltingugurtli neftlarda (azotning miqdori ko'p bo'lganlarda) esa nikel ustunlik qiladi. Bu metallarning eng ko'p o'rganilgan birikmalari porfirinli komplekslardir. Porfirinli komplekslarning uchuvchanligiga qarab bu metallar distillyatli fraksiyalarda aniqlanishi mumkin, ammo odatda ular neftning smolali (nikelporfirinlar) va asfaltenli (vanadilporfirinlar) fraksiyalarda to'planadi. Shuni ta'kidlash joizki, porfirinli komplekslarda neftda bo'lgan vanadiy va nikelning 4 dan 20 % ni bog'langan bo'ladi, bu elementlarning qolgan qismi esa hozircha identifikatsiyalanmagan murakkabroq kompleks birikmalarda aniqlangan.

10.5-jadval

Ba'zi neftlarda vanadiy va nikel miqdori (neftga nisbatan % da)

Neft	Vanadiy	Nikel
Ust-balik (aralashma)	0,01200	—
G'arbiy Surgut	0,01700	0,00230
Samotlor	0,00180	—
Dolin	0,00035	—
Bitkov	0,00023	—
Arlan (mahsuloti)	0,01500	0,00490

Tuymazin (mahsuloti)	0,00180	0,00070
shkapov	0,00440	0,00300
Uteybash	0,01100	—
Nojov	0,00670	—
Tajigalin	0,000005	0,000032
Karaarnin	0,00320	0,00016
Uzen	0,00016	0,00250
Ato	0,00380	0,00080
Belozer	0,00200	0,00050

Neftda mikroelementlarning miqdori kam bo'lishiga qaramasdan ular neftni qayta ishlash jarayonlariga va neft mahsulotlarini keyinchalik ishlatilishiga ancha ta'sir ko'rsatadi. Neftda mikromiqdorlarda bo'lgan ko'pchilik elementlar katalizator zaharlari bo'lib hisoblanadi, ya'ni neftni qayta ishlashda qo'llaniladigan sanoat katalizatorlarining faolligini tezda yo'qotishiga sababchi bo'ladi.

Neftning xarakterli xususiyati shundan iboratki, undagi vanadiy va nikellar boshqa elementlarga qaraganda ko'proq konsentratsiyada uchraydi.

Shuning uchun texnologik jarayonni to'g'ri tashkil qilish va katalizator turini tanlash uchun mikroelementlarning tarkibi va miqdorini bilish shartdir.

Neftning mikroelementlari tarkibi va miqdori to'g'risidagi ma'lumotlar geologlarga neftning kelib chiqishi masalalarini yechish, uning joylashgan regionlarini chegaralash, neftni ko'chishi va to'planishi masalalarini o'rganish uchun zarurdir.

Tayanch so'z va iboralar

Geterohalqa, smola, asfalt, neft kislotalari, gem–almashinish, fenol, ortoizomer, neytral, merkaptan, tiollar, politsiklik, bitsiklik, tiofen, aromatik, sirtfaol moddalar, piridin, anilin.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Geterohalqali birikmalar haqida tushuncha bering?
2. Neft fraksiyalari bo'yicha geteroatomlarning taqsimlanishi qanday?
3. Neftning mineral komponentlariga nimalar kiradi?
4. Neftlardagi kislorod saqlagan birikmalarni izohlang?
5. Neft kislotalariga qanday birikmalar kiradi?
6. Neft tarkibidagi fenollarining tuzilishi qanday bo'ladi?
7. Neftni oltingugurt saqlagan birikmalari ko'rsating?
8. Merkaptanlarni tuzilishini ko'rsating?
9. Tiofenlar to'g'risida ma'lumot bering?
10. Neftning azot saqlagan birikmalarini izohlang?

XI-bob. NEFT UGLEVODORODLARINING TERMIK O'ZGARISHLARI

11.1-§. Termik jarayonlarning nazariy asoslari

Termodinamika kimyoviy reaksiya sodir bo'lishining termodinamik ehtimolligini jarayonida Gibbsning erkin energiyasi kattaligining o'zgarishi bilan aniqlaydilar. Reaksiya Gibbs energiyasining qiymati manfiy bo'lganda chapdan o'ngga qarab amalga oshadi. Barcha uglevodorodlar uchun atsetilendan tashqari harorat oshishi bilan Gibbs energiyasi oshadi. Molekula qancha katta erkin energiya zahirasiga ega bo'lsa, shuncha u beqaror bo'ladi, ya'ni barcha uglevodorodlarning (atsetilendan tashqari) termodinamik barqarorligi harorat oshishi bilan pasayadi. Alkanlar va sikloalkanlarning Gibbs energiyasi tez, alken va arenlarniki esa sekin oshadi. Buning natijasida turli sinf uglevodorodlarining termodinamik barqarorligi bilan harorat orasidagi nisbati o'zgaradi: 227 °C gacha bo'lgan haroratda eng barqarorroq alkanlardir, yuqoriroq haroratda esa alken, alkadien va arenlardir. Demak alkanlarni alkenlarga qayta ishlash uchun yuqori haroratgacha isitishning o'zi yetarlidir. Ammo alkenlar har qanday haroratda ikkilamchi reaksiyalarga masalan polimerlanishga beqarordir. Bundan tashqari xatto nisbatan past haroratda termodinamik nuqtai nazardan uglevodorodlarning elementlarga parchalanishi mumkin bo'ladi. Shuning uchun sistemaning umumiy termodinamik muvozanati vaqt o'tishi bilan chuqur o'zgarishlar (vodorod, metan, smola, kokslarning hosil bo'lishi.) sodir bo'ladigan tomonga siljiydi va vaqt sistemaning holatini belgilovchi asosiy parametrlardan biri bo'lib qoladi. Yuqori haroratli jarayonlar mahsulotlarining natijaviy tarkibi malum darajada kinetik qonuniyatlar bilan aniqlanadi. Agar jarayonning maqsadi alkenlarning maksimal chiqishini taminlash bo'lsa, unda reaksiyani alkenlarning konsentratsiyasi eng yuqori

bo'lgan paytda to'xtatish va sistemani oxirgi termodinamik muvozanatga yaqinlashishiga imkon bermaslik kerak.

Jarayonning kinetikasi va mexanizmi. Uglevodorodlarning termik reaksiyalari asosan radikal–zanjirli mexanizm bo'yicha amalga oshadi.

Alkanlar termik o'zgarishlarining radikal– zanjirli mexanizmi Amerikalik kimyogar F.Rays tomonidan 1934 yilda taklif qilingan edi. Uglevodorodlarning yuqori haroratli reaksiyalari nazariy asoslarini yaratishda akademik N.N. Semyonov tomonidan 1958 yilda yaratilgan zanjirli reaksiyalarning umumiy nazariyasi katta ahamiyatga ega.

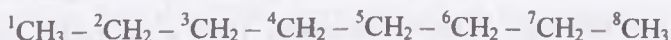
Molekulyar reaksiyalar katta ahamiyatga ega emas, ionli reaksiyalar esa termik gaz fazali nokatalitik jarayonlar sharoitida deyarli ishtirok etmaydi, chunki S–S bog'ning geterolitik parchalanishi ≈ 1200 kJ/ mol energiyani talab qilsa gomolitigi esa ≈ 360 kJ/molni talab qiladi. Geterolitik jarayonda energiyaning katta sarflari ionlarning elektrostatik o'zaro ta'sirini yengish zarurligi va ularning solvatlanmagan holatdagi barqaror emasligi bilan belgilangan.

Uglevodorodlarning termik parchalanishining radikal–zanjirli jarayoni barcha zanjirli jarayonlar kabi uchta bosqichdan iborat: zanjirni initsiirlash, zanjirning davomi, zanjirning uzulishi.

Zanjirni initsiirlanishi. Alifatik uglevodorodlarning radikallarga parchalanishi asosan eng kuchsiz C–C bog' bo'yicha amalga oshadi. Alkanlarda C–H bog'larning energiyasi doimo C–C bog'larning energiyasidan yuqori. Masalan, etan molekulasidagi C–C va C–H bog'larni uzish uchun kerak bo'lgan energiya tegishli ravishda 360 va 410 kJ/molga tengdir. Bu shuni bildiradiki bir xil eksponensial oldi ko'paytiruvchilar bo'lganda etaning C–C va C–H bog'lari bo'yicha parchalanish tezliklari konstantalarining nisbati 600°C da taxminan $1 \cdot 10^3$ ni tashkil qiladi, ya'ni

C-H bog' bo'yicha parchalanish C-C bog' bo'yicha parchalanishiga nisbatan muhim emas.

Uzun zanjirli normal alkanlarda C-C va C-H bog'larning uzulish energiyasi zanjirning o'rtasida biroz kamayadi, ammo birinchisi doimo ikkinchisidan ancha kam bo'ladi:



Bog' energiyasi kJ/mol

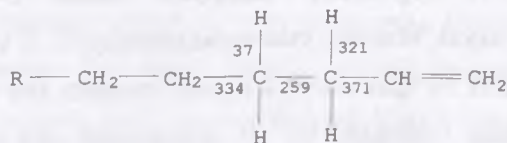
C-C	335	322	314	310	314	322	335	
C-H	394	373	364	360	360	364	373	394

*Arrenius tenglamasi $k = Ae^{E/RT}$ ga binoan A ning qiymati deyarli bir xil bo'lganda konstantalarning nisbati $e^{\Delta E/RT}$ kattaligiga teng bo'ladi, bu yerda ΔE — tegishli reatsiyalarning faollanish energiyasi farqi.

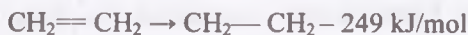
Harorat oshishi bilan bog'larning mustahkamligi orasidagi farq kamayadi, shuning uchun o'rtacha harorat (400–500 °C) da uglevodorod zanjirining uzulishi o'rtadagi bog'larda amalga oshadi, yuqori haroratda esa bu uzulish boshqa bog'lar bo'yicha ham amalga oshishi mumkin.

Sikloalkanlarda C-C bog'lar normal alkanlarnikiga qaraganda barqarorligi ancha kamdir: siklogeksanda 8 kJ/molga, siklopentanda 25 kJ/molga.

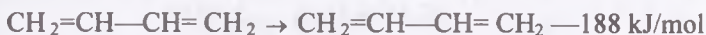
Alkenlarga qo'sh bog'li uglerod atomidagi C-C va C-H bog'lar ancha mustahkamdir, β -holatda esa alkanlarga nisbatan ancha kuchsizdir (raqamlar— kJ/molga bog'larning energiyasi):



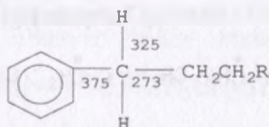
Alkenda σ -bog' saqlangan holda π -bog'ning ochilish energiyasi 249 kJ/molga teng:



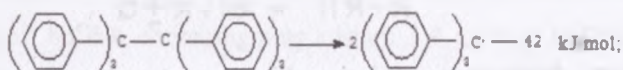
agar qo'shbog' tasirlashgan bo'lsa π -bog'ning ochilish energiyasi taxminan 50 kJ/molga kamroq bo'ladi:



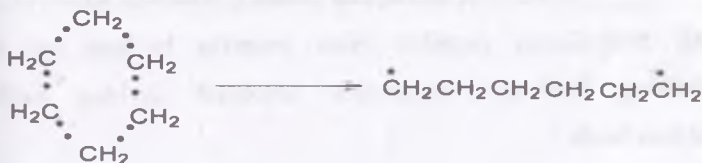
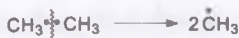
Arenlarda C-H va C-C bog'lar alkanlardagiga qaraganda barqarorroq bo'ladi, aromatik halqa bilan tasirlashgan bog'lar esa kuchsizlanadi. Halqa bilan tasirlashish bog'ning mustahkamligini qo'shbog' bilan tasirlashishda bo'lgani kabi kamaytiradi.



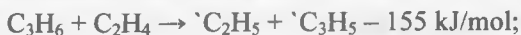
Uglevodorodda bog'ning gomolitik uzulishining yengilligi hosil bo'layotgan radikallarning barqarorligiga ham bog'liq bo'ladi. Molekulaning radikallariga dissotsilanish energiyasi bog'lanish energiyasidan juftlashmagan elektronning molekuladagi boshqa bog'lar bilan tasirlashish energiyasi kattaligiga farq qiladi. Masalan geksafeniletandagi $\text{C}_{\text{alif}}-\text{C}_{\text{alif}}$ bog'ning dissotsilanish energiyasi atigi $\approx 42 \text{ kJ/mol}$ ga teng:



Bog'ning gomolitik parchalanishida ikki elektironli bog' elektronlarining turli atomlar orbitallariga o'tishi sodir bo'ladi, bunda ikkita radikal yoki bir radikal hosil bo'ladi.

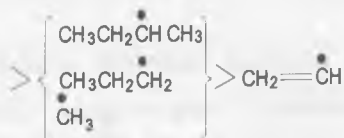


Radikallar biomolekulyar reaksiyalar bo'yicha ham hosil bo'lishi mumkin:



Biomolekulyar jarayonning roli monomolekulyarnikiga qaraganda bosimning oshishi va haroratning pasayishi bilan oshadi.

Zanjirning davom etishi (radikallarning reaksiyalari). Radikallar kimyoviy jihatdan to'yinmagan zarrachalar bo'lib, yuqori reaksiyon qobiliyatga ega. Turli radikallarning barqarorligi quyidagi qatorga pasayadi:



Radikallarning reaksiyon qobiliyati esa shunday ketma-ketlikda oshadi. Radikallarning quyidagi reaksiyalarni farqlaydilar.

1. O'rin olish (vodorod atomining uzulishi).

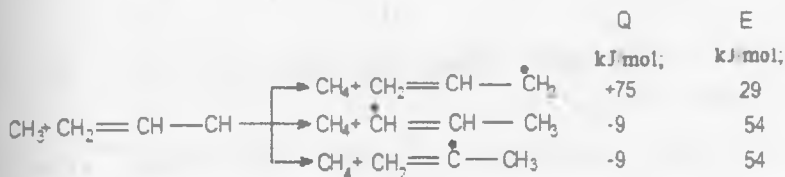


Polyani Semyonov qoidasiga binoan uglevodorodli radikallarning uglevodorodli molekular bilan reaksiyalarining faollanish energiyasi E_a (kJ/molga) reaksiyaning issiqlik effekti Q bilan quyidagi nisbatlar bilan bog'langan:

$$\text{Ekzotermik reaksiyalar uchun } E_a = 48 - 0,25Q;$$

$$\text{Endotermik reaksiyalar uchun } E_a = 40 + 0,75Q;$$

Metil radikalining propilen bilan mumkin bo'lgan bir nechta reaksiyalarining faollanish energiyasini hisoblash quyidagi natijalarni olishga imkon berdi.



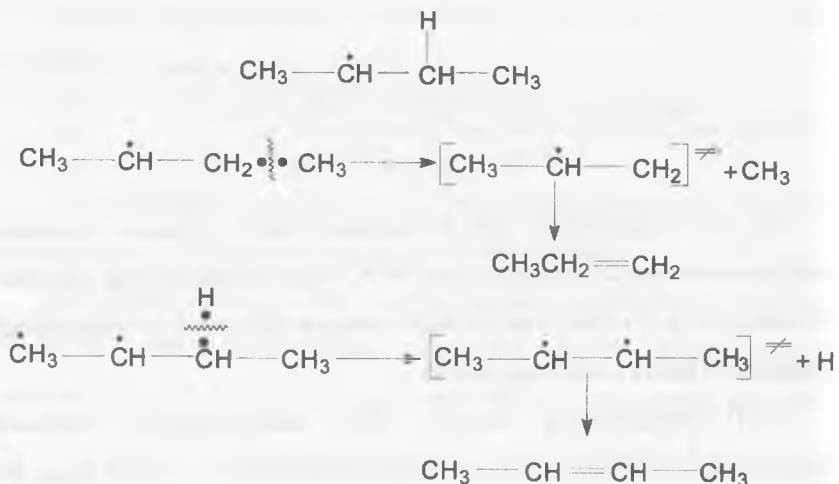
Bir xil eksponensial oldi ko'paytiruvchilar bo'lganda faollanish energiyasi orasidagi 25 kJ/molga farq 700°C tezlik konstantalarida taxminan 20 marta to'g'ri keladi, ya'ni birinchi reaksiya ikkinchisi va uchinchisiga qaraganda 20 marta tez amalga oshadi.

Alkil radikallarning alkanlar bilan reaksiyalarining faollanish energiyasi $\text{R} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{RH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ 40–50 kJ/molni tashkil qiladi.

Turli vodorod atomlarini radikallar bilan tortib olish reaksiyalarining faollanish energiyasini bilib turib berilgan haroratda reaksiya tezliklarining konstantalarini va ularning nisbatini aniqlash mumkin. Nisbiy tezlikni molekuladagi birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi vodorod atomlarining soniga ko'paytirib, tegishli radikallarning hosil bo'lish ehtimolligini topish mumkin. *n*-butan hamda 600°C haroratda birlamchi va ikkilamchi butil radikallari hosil bo'lish ehtimolligining nisbati 3:4 ga teng bo'ladi. Oddiy alkanlar uchun hisoblab chiqilgan ma'lumotlar deyarli eksperimental ma'lumotlar bilan to'g'ri keladi.

2. To'yinmagan molekular va molekulyar massasi kichikroq bo'lgan yangi erkin radikallarning hosil bo'lishi bilan radikallarning parchalanishi.

Parchalanish asosan juftlashmagan elektronli uglerod atomiga nisbatan β -holatda joylashgan eng kuchsiz bog' bo'yicha boradi. (β -qoida):



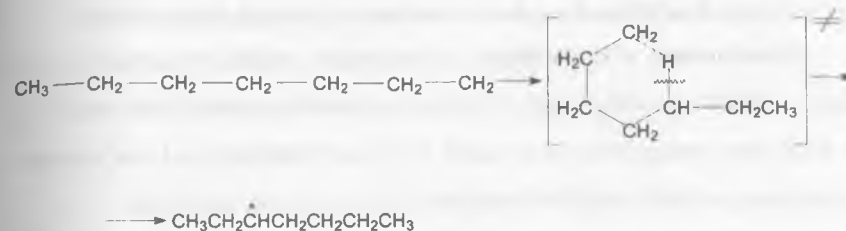
Uglevodorodlarning β -parchalanish reaksiyalari endotermikdir. Yirik radikallar (C_3 va undan yuqori parchalanishining faollanish energiyasi 110–170 kJ/molni tashkil qiladi. Quyi radikallar $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ parchalanishga barqarordir. Agar tarmoqlanmagan ikkilamchi alkil radikalining parchalanishi bir necha yoʻnalishda amalga oshishi mumkin boʻlsa, unda eng katta molekulyar massali radikal hosil boʻladigan jarayon energetik jihatdan eng qulay boʻladi.

3. Radikalning qoʻshbogʻga birikishi (β -parchalanishiga teskari boʻlgan reaksiya):

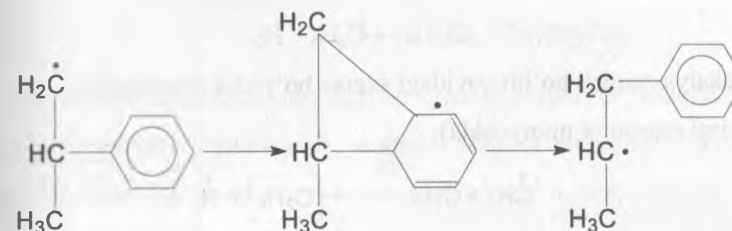


Qoʻshbogʻga radikallarning birikishi issiqlik ajralishi bilan (76–105 kJ/mol) amalga oshadi. Polyani–Semyonov qoidasi boʻyicha hisoblab chiqilgan faollanish energiyasi 22–29 kJ/molni tashkil qiladi.

4. Erkin radikallarning izomerlanishi. Faraz qilishlaricha izomerlanish halqali oraliq holat orqali amalga oshadi.



Radikallarning 1,5-izomerlanishidan tashqari 1,4-, 1,6- va 1,7-izomerlanishlari ham sodir boʻladi. Uch va toʻrt aʼzoli sikllar juda kuchlangan, shuning uchun alkil radikallarining 1,2 va 1,3-izomerlanishlarini deyarli amalga oshirib boʻlmaydi. Arenlar uchun fenil radikalining 1,2-oʻtishi kuzatiladi:



Zanjirning uzilishi. Zanjirning uzilishi quyidagi reaksiyalar bilan amalga oshiriladi.

1. Radikallarning rekombinatsiyasi,



2. Radikallarning disproporsionirlanishi (radikallarning hosil boʻlish biomolekulyar reaksiyasiga teskari boʻlgan jarayon):



Bu reaksiyalarning faollanish energiyasi nolga teng. *n*-butan termik krekingining radikal zanjirli reaksiyasining zoxiriy energiyasi 245 kJ/molni tashkil qiladi.

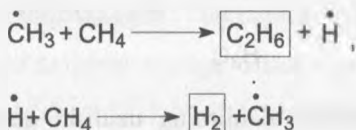
11.2-§. Gazli fazada uglevodorodlarning termik o'zgarishlari

Alkanlarning o'zgarishlari. Alkanlarning termik reaksiyalari quyi alken va alkanlarga olib keladi. Alkanlarning termik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarning tarkibi bo'yicha eksperimental ma'lumotlar reaksiyaning radikal zanjirli mexanizmi bilan yaxshi tushuntiriladi.

Metan termik barqarordir. Uning termik destruksiyasi termodinamik nuqtai – nazardan 560 °C da yuqori bo'lgan haroratda sodir bo'lishi mumkin. Ammo sezilarli tezlik bilan reaksiya 1000 °C yuqori bo'lgan haroratda amalga oshadi. Asosiy maxsulotlar bo'lib etan, etilen, atsetilen, uglerod va vodorod hisoblanadi. Birlamchi reaksiyani stexnometrik tenglama bilan ifodalaydilar:



Reaksiya zanjirli bo'lib quyidagi sxema bo'yicha rivojlanadi (oxirgi maxsulot miqiyosida):



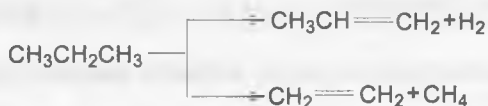
Alkanlar termik krekingining nisbiy tezligi molekulyar massaning oshishi bilan oshadi, bu molekula o'rtasidagi C–C bog'larning dissotsiylanish energiyasining kamayishi va dissotsiylanish energiyasi past bo'lgan C–C bog'lar sonining oshishi bilan tushuntiriladi:

Molekulada uglerod atom- larining soni	5	6	7	8	10	12	20
Krekingni nisbiy tezligi	1	4	9	10	32	46	120

Etan metanga nisbatan barqarorroqdir: uning destruksiyasi harorat taxminan 500 °C bo'lganda boshlanadi. 800 °C da reaksiya ancha katta tezlik bilan boradi:



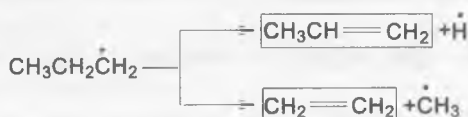
C—C bog' bo'yicha parchalanish kamroq darajada boradi. Propan 450°C haroratda ikki xil yo'nalishda parchalanadi:



Butandan boshlab alkanlarning C—C bog' bo'yicha parchalanishi ustuvor bo'ladi. *n*-butanning termik krekingini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin. Avval eng kuchsiz joyda C—C bog'ning uzulishi hisobiga birlamchi erkin radikallar hosil bo'ladi (zanjirning initsiirlash):



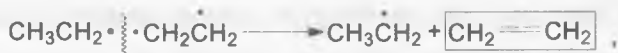
So'ngra jarayon ikkita mumkin bo'lgan yo'nalish bo'yicha rivojlanadi. Birinchi yo'nalish bo'yicha yirik, nisbatan beqaror radikallar (C₃ va undan yuqori) β-qoida bo'yicha o'z o'zidan parchalanib ancha barqaror bo'lgan metil va etil radikallarini yoki vodorod atomlarini va tegishli alken molekulalarini hosil qiladi:



Ikkinchisi bo'yicha parchalanishiga barqaror, ammo juda reaksiyon qobiliyati kuchli bo'lgan metil va etil radikallari hamda vodorod atomlari dastlabki molekulalar bilan reaksiyaga kirishib ulardan vodorod atomini uzib oladi:

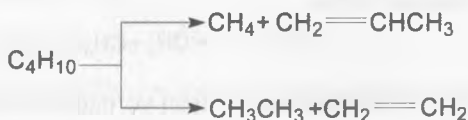


Natijada vodorod, metan, etan va butil radikallari hosil bo'ladi. Butil radikallari keyinchalik β-qoida bo'yicha parchalanadi:



Bunda hosil bo'ladigan mayda radikallar dastlabki molekular bilan ta'sirlashadi va zanjirli jarayon rivojlanadi. Zanjirning uzulishi radikallarning rekombinatsiya va disproporsionirlanish yo'li bilan amalga oshadi.

Zanjirli reaksiya maxsulotlarining asosiy qismi zanjirning rivojlanish bosqichida hosil bo'ladi, shuning uchun *n*-butan krekingining umumiy jarayonini ikkita parallel reaksiyalarning sistemasi bilan ifodalash mumkin.



C₃-C₅ alkanlarning termik parchalanishi jarayoni chuqurlashganda propilenning to'planishi tufayli o'z o'zidan to'xtab qoladi. Hosil bo'lgan propilen zanjirni olib boruvchi faol radikallar bilan ta'sirlashib faolligi kam bo'lgan allil radikalini hosil qiladi:

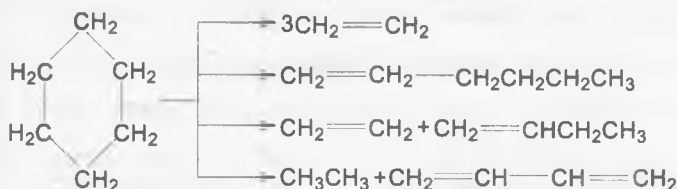


S₆ va undan yuqori bo'lgan alkanlarning termik parchalanishi jarayon chuqurlashishi oshishi bilan qo'shbog'ga nisbatan β-holatda kuchsizlangan S-S bog'ni saqlagan alkenlarning hosil bo'lishi natijasida tezlashadi bu esa initsiirlash tezligining oshishiga olib keladi.

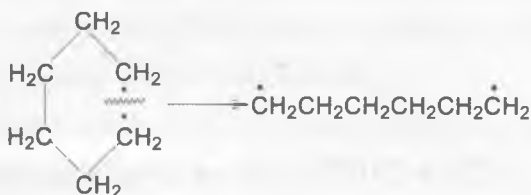
Sikloalkanlarning o'zgarishlari. Sikloalkanlarni elementlarga parchalash va siklopentanolarni siklopentadienlarga siklogeksanolarni esa arenlarga degidrogenlash termodinamik nuqtai nazardan eng qulaydir. Ammo C-H bog'lari bo'yicha parchalanishni talab qiladigan bu

reaksiyalarning tezligi C–C bog‘lar bo‘yicha kreking tezligiga qaraganda bir necha pog‘ona past bo‘ladi. shuning uchun sikloalkanlar krekingining asosiy maxsulotlari bo‘lib quyi alkan va alkenlar, dienlar va vodorod hisoblanadi.

Almashinmagan sikloalkanlar quyidagi yo‘nalishlar bo‘yicha parchlanadi:



Molekulaning birlamchi parchalanishi C–C bog‘larning biri bo‘yicha biradikal hosil bo‘lishi bilan amalga oshadi:

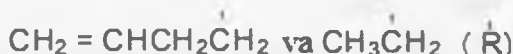
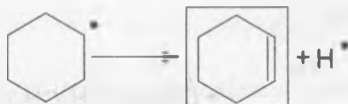
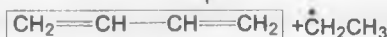
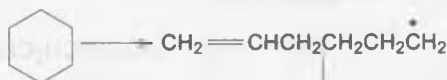
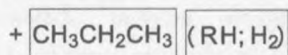
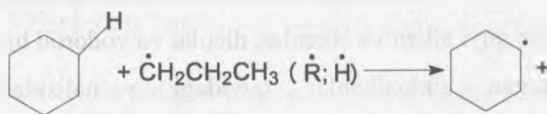


Biradikal barqaror molekullarga parchalanadi:



Reaksiya zanjirli bo‘lmagan mexanizm bo‘yicha amalga oshadi. Initsiirlash bosqichga yuqori energetik sarflar va zanjirni davom etadigan past energetik reaksiyalarning yo‘qligi tufayli reaksiyaning tezligi kichik bo‘ladi.

Qo‘shbog‘ bilan ta’sirlashgan susaygan C–C bog‘ni saqlagan alkenlarning to‘planishi radikal zanjirli jarayonni initsiirlaydi:



Radikalarning barqarorlashishi dastlabki molekuladan vodorod atomlarini tortib olish yo'li bilan amalga oshadi (reaksiya (1)). Bunda ular tegishli ravishda 1-buten va etanga aylanadilar. Bundan tashqari, C_2H_5 radikali vodorod ajratib etilenni hosil bo'lishi bilan barqarorlashishi mumkin. Vodorod atomi ham dastlabki molekulaga hujum qilib H_2 molekula holida ajralib chiqadi. (1) reaksiya bo'yicha hosil bo'lgan siklogeksil radikal (2) reaksiya bo'yicha o'zgaradi. (1) va (2) reaksiyalarning almashinib kelishi zanjirli jarayonni ifodalaydi. Siklogeksil radikalning C-H β - bog'lari bo'yicha parchalanish degidrogenlashga olib keladi (reaksiya 3).

Alkilsikloalkanlar radikal zanjirli mexanizm bo'yicha parchalanadi. Zanjirning paydo bo'lishi yon zanjirda C-C bog'ning uzulishi yoki CH₃ radikalning sikloalkanlarning metil hosilaridan uzulishi bilan sodir bo'ladi.

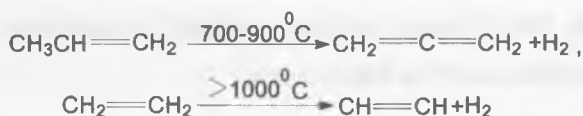
Bitsiklik naftenlar ham detskillanishga, krekingga va degidrogenlashga duchor bo'ladi.

Alkenlarning o'zgarishi. Alkenlar dastlabki neft fraksiyalarida saqlanadi va alkan hamda sikloalkanlarning destruksiyasida hosil bo'ladi: ularning termik o'zgarishlari reaksiyaning oxirgi maxsulotlari tarkibini belgilaydi. shuning uchun alkenlar termik o'zgarishlarining qonuniyatlarini o'rganish muhim ahamiyatga ega.

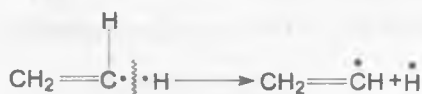
Termik jarayonlar sharoitida 450–500°C haroratda termodinamik nuqtai nazardan alkenlarni quyi alkenlar, alkadienlar va alkanlarga parchalanish, arenlarni hosil qilish ancha yuqori haroratlarda esa atsetilenni hosil bo'lish reaksiyalari sodir bo'lishi mumkin.

Quyi alkenlar (etilen, propilen) termik kreking va piroliz sharoitida quyidagi o'zgarishlarga duchor bo'ladi.

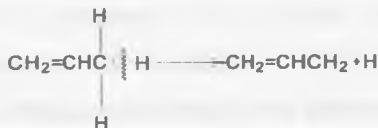
1. Degidrogenlash



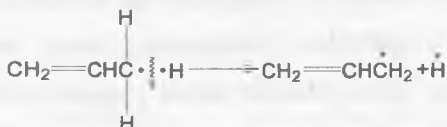
Reaksiya mexanizmi radikal zanjirli, etilenni pirolizlash reaksiyasini initsinrlash C-H ning α-bog'lari uzulishi yo'li bilan amalga oshadi, shuning uchun yuqori haroratni talab qiladi:



Propilen ancha kuchsiz bo'lgan C-H ning β-bog'i bo'yicha parchalanadi:



Bundan tashqari, hosil bo'layotgan allil radikali juftlashmagan elektronning qo'shboq π -elektronlari bilan ta'sirlashishi hisobiga barqarorlashadi.



Shuning uchun propilenning parchalanishi ancha osonroq sharoitlarda sodir bo'ladi.

Zanjirning zvenosi ikkita reaksiyadan tarkib topgan:

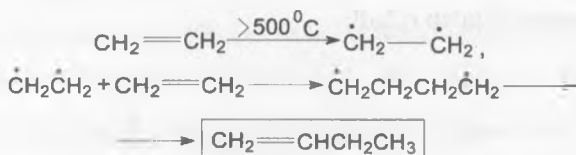


Shunga o'xshab allil radikali alen ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$)ga aylanadi

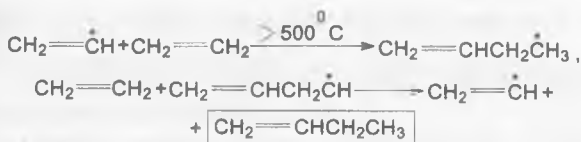
2. Polimerlanish. Reaksiya termodinamik nuqtai nazardan atmosfera bosimi ostida 500°C gacha bo'lgan haroratda, bosim ostida esa ancha yuqoriroq haroratda, sodir bo'lishi mumkin.



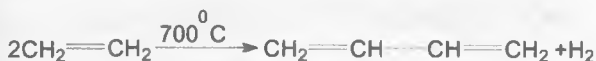
Jarayon oraliq biradikallar hosil bo'lish orqali boradi:



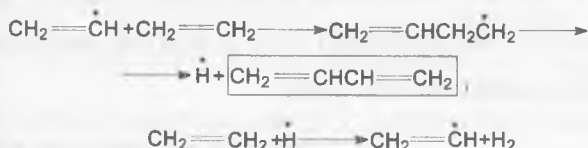
Radikal – zanjirli mexanizm ham bo'lishi mumkin:



3. Degidrokondensatsiyalanish:

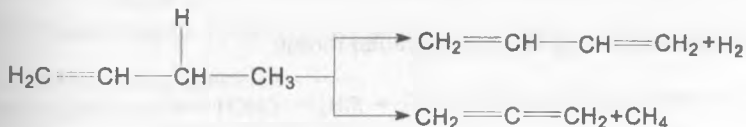


Reaksiya mexanizmi– radikal– zanjirli:

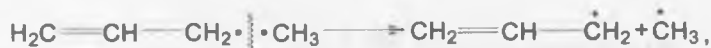


Degidrogenlanish, polimerlanish va degidrokondensatsiyalanish reaksiyalarining nisbati harorat va bosimga bog'liq bo'lmaydi. Harorat oshishi va bosimning pasayishi bilan atsetilenning hosil bo'lishi oshadi (degidrogenlash reaksiyasi). Nisbatan past haroratda va yuqori bosimda quyi alkenlarning polimerlanishi boradi. Oraliq sharoitlarda esa degidrokondensatsiyalash reaksiyasi boradi.

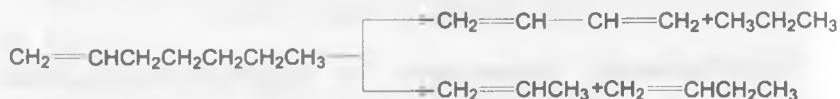
C₄–C₅ alkenlar ko'rsatilgan reaksiyalardan tashqari eng kuchsiz bo'lgan β-bog'ning (C–C yoki C–H) uzilishi bilan boradigan krekingga uchraydilar:



Reaksiya mexanizmi radikal –zanjirli:



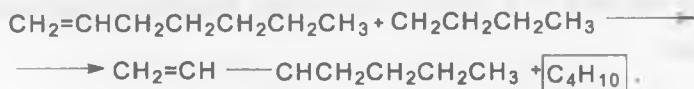
Yuqori alkenlar 400–450 °C haroratda degidrogenlash, polemerlash va degidrokondensatsiyalar reaksiyalarida deyarli ishtirok etmaydi. Asosan C–C ning β-bog‘lari bo‘yicha parchalanib alkan va dien yoki molekulyar massasi kichikroq bo‘lgan alkenlarni hosil qiladi:



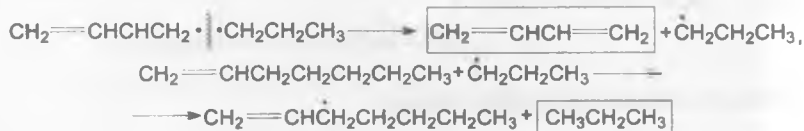
Molekulaning birlamchi parchalanishi eng kuchsiz C–C ning β – bog‘ bo‘yicha sodir bo‘ladi.



Undan so‘ng allil vodorod atomini uzish yo‘li bilan zanjirni uzatish jarayoni kuzatiladi.

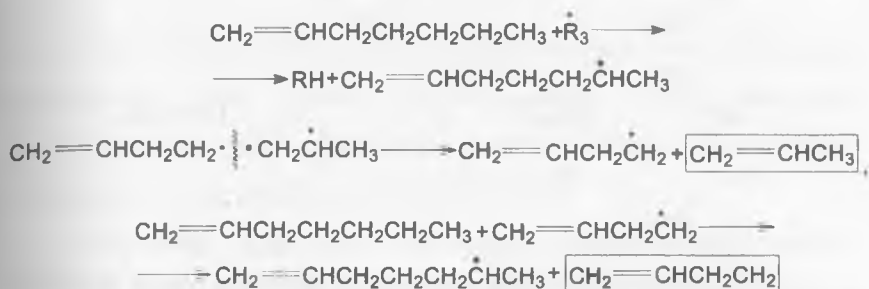


Zanjir zvenosi quyidagi reaksiyadan iborat:



β–γ- va boshqalar (α tashqari) C–H bog‘larning energiyasidagi farq tegishli C–C bog‘larnikiga qaraganda ancha kichikroq, shuning uchun

zanjirni uzatish nafaqat allil balki istalgan ikkilamchi vodorod atomini uzish yo'li bilan borishi mumkin. Boshqa vodorod atomlarining uzilish ehtimolligi alken zanjirining uzunligi oshishi bilan oshadi :

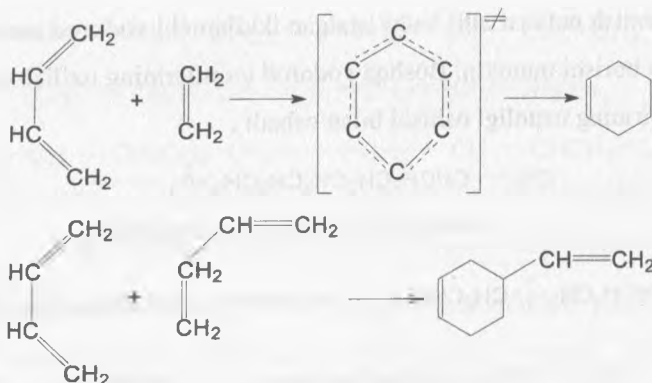


Alken krekingi oxirgi mahsulotlarining tarkibi radikallarning mumkin bo'lgan izomerlanishiga ham bog'liq bo'ladi.

Shunday qilib yuqori alkenlarning krekingining zanjirli jarayoni ma'lum darajada qo'shbog'ning borligiga qaramasdan sodir bo'ladi.

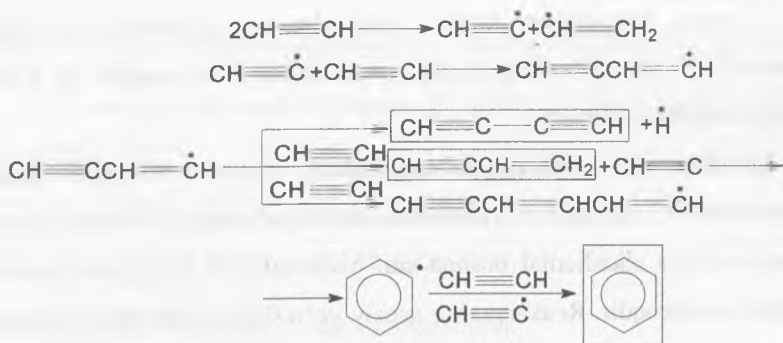
Sikloalkenlar alkenlarga qaraganda ancha barqarorroqdir. Siklogekcen 600 °C gacha barqarordir, undan yuqori haroratda zanjirli bo'lmagan mexanizm bo'yicha biradikal orqali parchalanadi yoki zanjirli yo'l bilan benzolga dehidrogenlanadi.

Alkadien va alkinlarning o'zgarishlari. Nisbatan yuqori bo'lmagan haroratda (400°C dan past) va atmosfera bosimga yaqin yoki undan yuqori bo'lgan bosimda alkadienlar boshqa sinf birikmalariga qaraganda reaksiya qobiliyati kuchliroqdir. Reaksiyaning asosiy yo'nalishi molekulyar mexanizm bilan boradigan dien sintezidir:



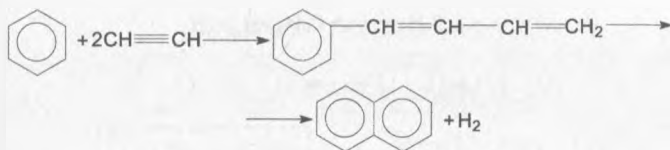
700 °C dan yuqori bo'lgan haroratda va atmosfera bosimi ostida dien sintezi uncha ko'p bo'lmagan darajada amalga oshadi, radikal zanjirli o'zgarish asosiy ahamiyat kasb etadi (kreking, degidrokondensatsiya va boshqalar).

Atsetilenning zanjirli parchalanishini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Alkadienlar va atsetilenning termik o'zgarishi natijasida katta molekulyar massali o'ta to'yinmagan birikmalar va arenlar hosil bo'ladi.

Arenlar va alkenlar (alkinlar)ning kondensatsiyalanishidan almashingan va polikondensirlangan arenlar hosil bo'ladi:



Alken va alkadienlarning degidrokondensatsiyasi, o'ta to'yinmagan birikmalarning dien sintezi va siklozatsiyasi neft fraksiyalari uglevodordlarning termik o'zgarishlari maxsulotlarining aromatlashishiga olib keladigan oraliq bosqichlar bo'lib hisoblanadi.

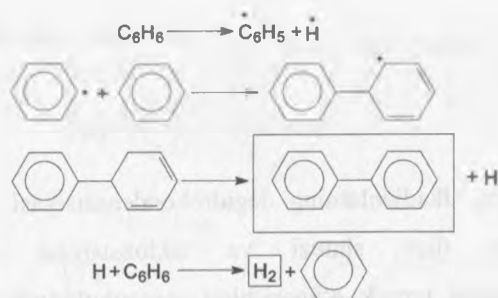
Arenlarning o'zgarishlari. Arenlarning termik barqarorligi ularning tuzilishiga qarab kuchli o'zgaradi. Almashinmagan va metilalmashgan benzol va naftalinlar alkanlarga qaraganda ancha barqarordir. Termodinamik nuqtai nazardan almashinmagan arenlarning elementlargacha parchalanishi, juda yuqori haroratda esa aren halqasining ochilishi sodir bo'lishi mumkin.

Ammo juda yuqori haroratda sodir bo'ladigan elektrokrekingni nazarga olmasa almashinmagan arenlar deyarli faqat degidrokondensatsiyaga duchor bo'ladilar. Halqa bilan ta'sirlashgan C-C bog'li alkilalmashgan arenlar alkanlarga qaraganda tezroq parchalanadilar. Bu molekuladagi bog'lar orasidagi energiyaning taqsimlanishi bilan tushuntiriladi. Alkilaren uglevodorodlari o'zgarishining asosiy yo'nalishi bo'lib alkan zanjirlarining krekingi va dealkillash hisoblanadi.

Termik jarayonlar sharoitida difenil va vodorodni hosil qilish bilan boradigan benzolning degidrokondensatsiyasi, amalga oshiriladi:



Reaksiya mexanizimi radikal – zanjiri:

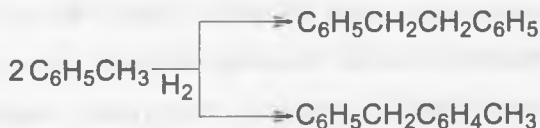


Naftalinning degidrokondensatsiyasi ham xuddi shunday sodir bo‘ladi:



Arenlarning degidrokondensatsiyalanish reaksiyasi alkenlarning dien sintezi va degidrokondensatsiyasi bilan birga termik kreking va pirolizdagi koks hosil qilish jarayonlarining asosida yotadi.

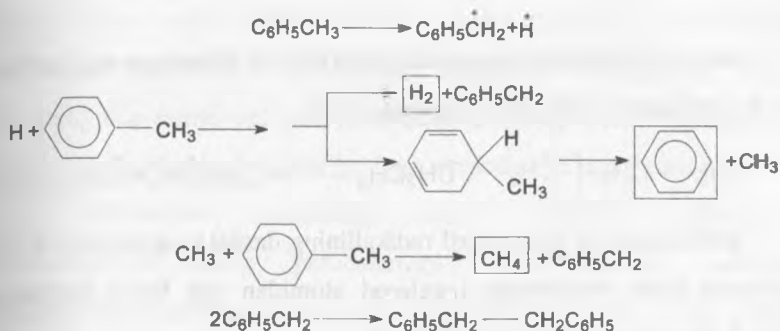
Toluol, ham benzol kabi degidrokondensatsiyaga uchraydi.



Degidrokondensatsiyada ajralib chiqqan vodorod hisobiga qisman demetillash boradi:

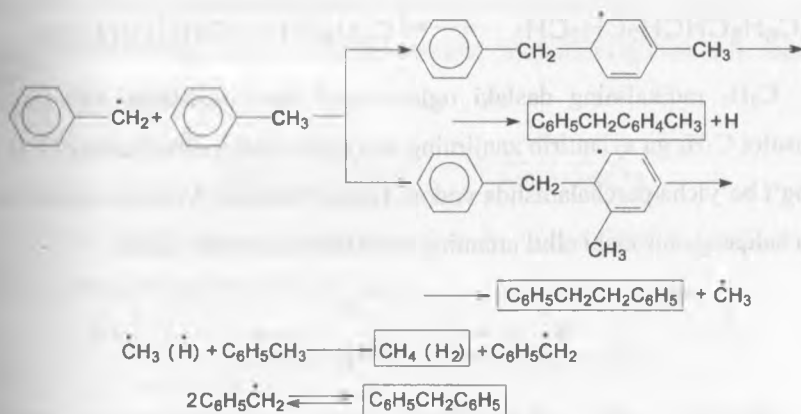


Boshlang‘ich davrda toluolning o‘zgarishi katta bo‘lmagan tezlik bilan boradi, chunki radikalli reaksiya zanjirli bo‘lmagan yo‘l bilan boradi:

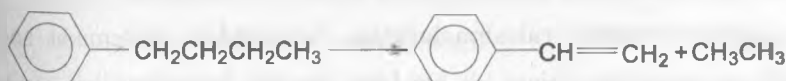


Benzil radikali ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) ning faolligi kam va u asosan dibenzil hosil qilish bilan boradigan rekombinatsiya reaksiyalariga kirishadi buning natijasida zanjir uziladi.

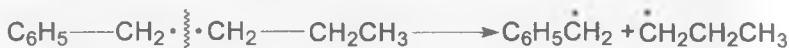
Jarayon chuqurlashgani sari dibenzil konsentratsiyasi oshadi. Dibenzilda alifatik C-C bog'ining parchalanishi hamda zanjirli mexanizmning rivojlanishi xisobiga toluolning o'zgarish tezligi oshadi:



Uzun yon zanjirli arenlarning alkil hosilalari termik jarayonlar sharoitida alkil zanjirlarining parchalanishga duchor bo'ladi:



Reaksiyani initsiirlash aromatik halqa bilan ta'sirlashgan eng kuchsiz S-S β - bog'ning uzulishi bilan amalga oshadi:

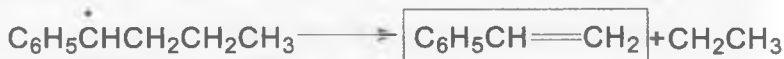


Faolligi kam bo'lgan benzil radikallining dastlabki uglevodorod bilan reaksiyada alkan zanjirining α -uglerod atomidan eng bo'sh bog'langan vodorod atomining uzulishi sodir bo'ladi:



Faol alkil radikali (C_3H_7) ta'sirlashganda yon zanjirdagi xoxlagan vodorod atomining uzulishi sodir bo'lishi mumkin.

Yangi hosil bo'lgan radikalning parchalanishi alken o'rinbosarli arenning va past molekullali alkil radikalining paydo bo'lishiga olib keladi:



C_2H_5 radikalining daslaki uglevodorod bilan reaksiyasi uni oxirgi mahsulot C_2H_6 ga aylantirib zanjirning oxirida bo'ladi. radikallarning C-H β - bog'i bo'yicha parchalanishda vodorod ajralib chiqadi. Vodorod atomining aren halqasiga birikishi alkil arenning dealkillanishiga olib keladi:

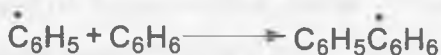


Shunday qilib, alkilarenlarni termik o'zgarishlarning asosiy mahsulotlari bo'lib stirol, alkan, alkanli zanjir krekingining boshqa mahsulotlari hamda kam miqdorda toluol va benzol hisoblanadi.

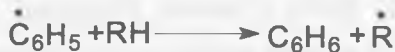
Uglevodorodlar aralashmalarining o'zgarishlari. Sistemada sodir bo'ladigan reaksiyalar doimo bir-biri bilan bog'liq. Aralashmaning radikal zanjirli o'zgarishlarini initsiirlash tezligini susaygan C-C β -bog'larini

saqlagan alken yoki alkilarenlar kabi eng beqaror komponentlarni radikallarga parchalanish reaksiyalari belgilaydi. Initsiirlash zanjirli jarayonning eng energiyani ko'p talab qiladigan bosqichidir. Radikallarning keyingi o'zgarishlari uncha katta bo'lmagan faollanish energiyasi bilan sodir bo'ladi. Initsiirlash tezligining oshishi tufayli uglevodorodlar aralashmasining termik parchalanishi ko'p hollarda individual birikmalarning parchalanishiga qaraganda kattaroq tezlik bilan amalga oshadi. Ayrim uglevodorodlar initsiirlash tezligi kichik bo'lganligi uchun sof holda zanjirli bo'lmagan yo'l bilan parchalansa aralashmada ular zanjirli mexanizm bilan o'zgarishi mumkin. Shunday qilib, uglevodorodlar aralashmasining termik reaksiyalari asosan zanjirli yo'l bilan amalga oshadi.

Radikallarning hosil qiluvchi benzol, toluol, etilen propilen kabi uglevodorodlarning boshqa uglevodorodlar (alkanlar, sikloalkanlar;) bilan aralashmasining krekingini kuchli sekinlashi kuzatiladi. Masalan, fenil radikali benzolning parchalanishiga benzol molekulasiga birikib difenil radikalini hosil qiladi:



Agar benzol alkanlar bilan aralashmada bo'lsa fenil radikali uchun bunday reaksiya ham mumkin bo'ladi:



Fenil radikalining alkan bilan o'zaro ta'sir tezligi, benzol bilan o'zaro ta'sir tezligidan yuqori bo'lganligi sababli benzol deyarli sarflanmaydi.

Zanjirni rivojlanish bosqichida uglevodorodlarning o'zaro ta'siri natijasida uglevodorodlar aralashmasining termik parchalanish mahsulotlarining tarkibi individual moddalarning parchalanish mahsulotlaridan farq qiladi.

11.3–§. Piroliz

Uglevodorodlar termik parchalanishining qonuniyatlari ma'lum darajada termik kreking sharoitidan ($470\text{--}540\text{ }^{\circ}\text{C}$) piroliz sharoitida ($700\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) o'tganda o'zgaradi. Harorat jarayon mexanizmiga va mahsulotlar tarkibiga ta'sir ko'rsatadi.

Piroliz va krekingda sodir bo'ladigan yig'indi reaksiyalarni quyidagi uchta guruxga bo'lish mumkin:

1) alkenlarning hosil bo'lishiga olib keladigan kreking va degidrogenlanishining birlamchi reaksiyalari:

2) alkenlar o'zgarishining ikkilamchi reaksiyalari polimerlanish va kondensatsiyalanish:

3) pirouglerod, vodorod va qisman atsetilen hosil bo'ladigan to'g'ridan– to'g'ri molekulyar parchalanish reaksiyalari.

Pirolizning yuqori haroratlari sharoitida molekullarning juda yuqori energoto'yinganligida radikallar konsentratsiyasi oshadi. Bu zanjir uzunligining kamayishiga va radikal– zanjirli bo'lmagan parchalanish rolining oshishiga olib keladi. Radikal–zanjirli bo'lmagan parchalanishda ayrim uglevodorodlar bir– biriga bog'liq bo'lmagan holda parchalanadilar.

Haroratning oshishi faollanish energiyasining qiymatlari ancha yuqori bo'lgan reaksiyalarni tezlashtiradi, buning natijasida radikallarning turli reaksiyalar orasidagi nisbat o'zgaradi. Energiyani kam talab qiladigan birikish reaksiyalariga nisbatan radikallar parchalanishining energiyani ko'p talab qiladigan reaksiyalarning ahamiyati oshadi. Alkenlar o'zgarishlarining ikkilamchi reaksiyalariga harorat ham ta'sir ko'rsatadi. Faollanish energiyasining ancha past qiymatlari bilan xarakterlanadigan alkenlarning kondensatsiyalanish reaksiyalariga nisbatan yuqori faollanish energiyasi bilan amalga oshadigan alkenlarning parchalanishi harorat oshishi bilan ancha tezlashadi. Va nihoyat harorat piroliz reaksiyalarning asosiy guruhlari

orasidagi nisbatni belgilaydi. (birlamchilar, ikkilamchilar va piroglerodlarning hosil bo'lishi). Bu reaksiya turlarining faollanish energiyasi qiymatlarini quyidagi qatorga joylashtirilish mumkin:

$$E_3 > E_1 > E_2$$

Bu yerda E_1 —birlamchi reaksiyalarning faollanish energiyasi: E_2 —ikkilamchi reaksiyalarning faollanish energiyasi: E_3 —elementli parchalanishning faollanish energiyasi.

Agar termik jarayonning maqsadli vazifasi alkenlarni olish bo'lsa, unda reaksiyani yuqori haroratda o'tkazish kerakki birlamchi reaksiyalarning tezligi ikkilamchi jarayolarning tezligidan yuqori bo'lsin. Ammo haroratni 900 °C dan yuqori ko'tarish maqsadga muvofiq emas, chunki bunda ma'lum darajadagi tezlik bilan parchalanish reaksiyalari boshlanadi.

Past molekullali alkenlarni olish uchun jarayonni pastroq bosimda o'tkazish kerak. Reaksiyalarning kam davom etishini ta'minlash uchun xomashyo oqimining katta tezliklarini talab qiluvchi jarayonning texnologik xususiyatlari ancha katta gidravlik qarshiliklarini yengish bilan bog'liq, buning uchun reaksiya zmeevikga kirish joyida oshirilgan bosimni vujudga keltiradilar. Uglevodorodlar bosimining pasayishini xomashyoni inert moddalar (odatda suv bug'i bilan) yordamida suyultirish bilan erishiladi.

Uglevodorodlar pirolizining tezligi molekulyar vodorod ishtirokida oshadi. Atomar vodorod bilan bir qatorda pirolizning zanjirli jarayonini olib boradigan metil radikali molekulyar vodorod ishtirokida ikkita parallel bo'yicha tasirlashadi vodorod molekulasi va dastlabki uglevodorod, masalan geksan bilan:



Birinchi reaksiyaning tezlik konstantasi 827°C haroratda ikkinchisinikiga qaraganda bir tartib yuqori ($\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{14}$) konsentratsiyasi bir xil bo'lganda). Metil radikalining alkenlar bilan reaksiyasi tezligi vodorod bilan o'zaro ta'sir tezligidan pastdir (1-buten uchun tezlik konstantasi 4 marta farq qiladi).

Hosil bo'layotgan atomar vodorod xomashyo uglevodorodlarining molekulari bilan ta'sirlashadi. Bu reaksiyaning tezlik konstantasi uglevodorodlarning metil radikali bilan o'zaro ta'sir tezlik konstantasida 2–3 tartibga ko'pdir.

Natijada molekulyar vodorod piroliz yig'indi jarayonining gomogen katalizatori rolini o'ynaydi. Bundan tashqari, u vinil radikallari bilan ta'sirlashib dienlar hosil bo'lish reaksiyasini ma'lum darajada yengadi va ularni etilenga birikishini oldini oladi. Buning natijasi bo'lib kondensatsiyaning og'ir mahsulotlarining chiqishining pasayishi hisoblanadi.

11.4–§. Suyuq fazadagi termik reaksiyalarning xususiyatlar

Atmosfera bosimida bir sm^3 gazda taxminan 10^{19} , xuddi shu hajmdagi suyuqlikda esa taxminan 10^{21} molekula mavjud. Gazda 10 MPa bosim ostida molekularning konsentratsiyasi qancha bo'lsa suyuqlikdagi molekularning konsentratsiyasi ham xuddi shuncha bo'ladi. Shuning uchun reaksiyalarni suyuq fazada o'tkazish mono va bimolekulyar reaksiyalar tezligining nisbati nuqtai nazaridan ularni gazli fazada yuqori bosim ostida o'tkazilganiga barovar bo'ladi. Natijasida haroratlar teng bo'lganda uglevodorodlar va neft mahsulotlarining suyuq fazali termik reaksiyasiyalari kondensatsiya mahsulotlarining ancha ko'p chiqishiga va parchalanish mahsulotlarining kichik chiqishiga olib keladi. Suyuq fazadagi uglevodorodlarning o'zgarishlarining yig'indi natijasiga ma'lum darajadagi

«katak effekti» va solvatlanish ta'sir ko'rsatadi. Gaz fazada uglevodorod molekulalari radikallarga parchalanganda ular shu zumdayoq uzoqqa uchib ketadi. Suyuq fazada radikallar qo'shni molekulalardan tuzilgan «katak» bilan qurshab olingan. Radikallarning kinetik mustaqqil zarrachalar bo'ladigan masofaga yiroqlashtirish uchun qo'shimcha aktivatsion to'siqni yengish kerak bo'ladi, bu aktivatsion to'siq katakdan radikalni diffuziyasining faollanish energiyasiga tengdir. Boshqa tomondan esa rekombinatsiyalash uchun ham radikallar katakli effektini yengishi kerak.

Natijada suyuqlikdagi radikallarning yig'indi konsentratsiyasi gaz fazasidagiday bo'ladi. Ammo, agar radikallar massasi va faolligi jihatidan katta farq qilsa unda katak effekti radikallarning statsionar konsentratsiyasini o'zgartirishi mumkin, bu esa gaz fazadagi reaksiyaga nisbatan suyuq fazali reaksiyaning faollanish energiyasining o'zgarishiga olib keladi.

Solvatlanish qutbli zarrachalarning o'zaro ta'sir etish tezligiga ancha ta'sir ko'rsatadi. Suyuq fazali radikal reaksiyalarning tezligi solvatlanishga deyarli bog'liq emas.

11.5—§. Neft koksining hosil bo'lishi

Koks suyuq fazali termik jarayonlarida hosil bo'ladi. Bir qator hollarda masalan termik krekingda u noxush qo'shimcha mahsulot bo'lib hisoblanadi. Boshqa tomondan xalq ho'jaligida katta ahamiyatga ega bo'lgan koks olish uchun mahsus ishlab chiqilgan jarayonlar mavjud. Uni qaytaruvchi sifatida kimyoviy texnologiyada, anod ishlab chiqarish uchun metallurgiya, aviatsion va raketa texnikasida (Be_2S ; TiC), abrazivlar va o'tga chidamlilarni ishlab chiqarish (SiC ; B_4C ; TiS), yadro energetikasida (V_4S , ZrC), konstruksion uglegrafitli materallarni olish uchun qo'llaydilar.

Neft koksi bu uglerodning miqdori yuqori zichligi $1400-1500 \text{ kg/m}^3$ bo'lgan qattiq moddadir. Koksdagi C:H ning atom nisbati 1,1–4 ni tashkil qiladi. U neft qoldiqlarini suyuq fazali termik qayta ishlash natijasida quyida sxema bo'yicha hosil bo'ladi:

Arenlar → smolalar → asfaltenlar → koks → grafit

Alkan, sikloalkan va alkenlar ham koks hosil qilishiga qobiliyatlidir, ammo bevosita emas, balki chuqur o'zgarishlar va aromatlash jarayonida.

Arenlarni koksga so'ngra esa grafitga o'tishi termodinamik nuqtai-nazardan qonuniyatlidir, chunki u erkin energiya sathining pasayishi bilan sodir bo'ladi. *Benzol → naftalin → antratsen → piren → grafit* qatorida bitta uglerod atomiga erkin energiyaning zahirasi (kJda) quyidagi tartibda kamayadi: $20,6 \rightarrow 19,8 \rightarrow 18,8 \rightarrow 16,8 \rightarrow 0$.

Koks olish uchun xomashyo bo'lib og'ir neft qoldiqlari xizmat qiladi. ularning tarkibi va molekularning tuzulishi yuqoridagi bobda batafsil ko'rib chiqilgan.

Kokslashda ($400-500^\circ\text{C}$) og'ir neft qoldiqlari asosiy komponentlarining (moylar, smolalar, asfaltenlarning) quyidagi o'zgarishlari sodir bo'ladi:

Moylarning parafin naftenli qismi suyuq va gaz holdagi mahsulotlarga krekinglanadi. Moylarning mono va bitsikloaromatik uglevodorodlari ikkita yo'l bilan ta'sirlashadi. Parafin–naftenli uglevodorodlar kabi ular krekingga duchor bo'lishi mumkin. Shu bilan birga molekularlarda harakatchan vodorod atomli naften halqalarining borligi tufayli vodorodni qayta taqsimlash reaksiyalari ham sodir bo'lishi mumkin. Bu jarayon natijasida molekulaning bir qismi to'yingan uglevodorodlarga aylanadi va krekinglanadi, boshqa qismi esa ancha aromatli bo'lib asfaltenlarning qattiq fazasini to'ldiradi.

Smolalar gaz holdagi va suyuq mahsulotlarga qisman kreklinglanadi.

Smolalali komponentlarning asosiy qismi esa dealkillanadi va kislorod saqlagan funksional guruhlarni yo'qotadi. Buning natijasida aromatiklik darajasi oshadi va smolalar asfaltenlarga aylanadi.

Harorat 300°C dan yuqori bo'lganda asfaltenlar gaz, suyuq mahsulotlar va koksning hosil bo'lishi bilan parchalanadilar. Neft va uning qoldiqlarida asfaltenlar solvatli qobiq borligi tufayli mayin dispersli holatda bo'ladi. Kokslash sharoitida asfaltenlar solvatli qobiqdan (u krekingga duchor bo'ladi) maxrum bo'ladilar, alkil o'rinbosarlarini va funksional guruhlarni yo'qotadilar. Molekulalar orasidagi masofa kichrayadi, assotsiatlar ixchamroq bo'ladi, ularning dispersli tortishish energiyasi oshadi, buning natijasida ular birin-ketin vodorodni yo'qotgan sari karbenlar, karboidlar va koksga aylanadi.

Rentgenografik tahlil ma'lumotlariga ko'ra koks tuzilishi va o'lchamlari bilan asfalten assotsiatlariga o'xshagan tartibsiz joylashgan uch o'lchamli tartiblashmagan kristallitlarning aglomeratlaridan tarkib topgan bo'lib, qatlamlar orasidagi masofa esa kichikroq ($0,348 - 0,350$ n.m.) bo'ladi. 400°C dan boshlab qatlamli blok strukturalarining qalinligi oshadi, bu asfalten yangi hosil bo'layotgan molekulalari hisobiga kristallitlarning qurib bitkazilishi bilan tushuntiriladi.

Koksda vodorodning borligi mumkin metil o'rinbosarlarning ham grafitga o'xshagan uch o'lchamli tartiblashgan strukturani hosil bo'lishiga imkon bermayotgandir. Bunday tartiblashish barcha vodorod deyarli chiqarib yuborilgandan keyin $1200-1500^{\circ}\text{C}$ dan yuqori bo'lgan haroratda vujudga keladi.

11.6-§. Neft va neft fraksiyalari termik qayta ishlashning sanoat jarayonlari

Neftni termik qayta ishlashning asosiy jarayonlari bu termik kreking, piroliz va kokslash hisoblanadi.

Termik jarayonni o'tkazish sharoitlariga qarab xomashyo turli agregat holatlarda bo'ladi: piroliz gaz fazali reaksiya kabi o'tadi, neft qoldiqlarini kokslash suyuq fazada amalga oshadi, og'ir xomashyoning termik krekingida gaz va suyuq faza mavjud bo'lishi mumkin.

Termik kreking. Termik kreking jarayonini sanoatda 1912-yildan beri qo'llayaptilar. Uning dastlabki vazifasi bo'lib avtomobil benzinini olish bo'lgan. Ammo motor yoqilg'isining sifatiga talablar oshgani sababli 60-yillarda uning o'rnini katalitik kreking to'liq egallab oldi.

Hozirgi vaqtda neftni qayta ishlash og'ir qoldiqlarining termik krekingini vakuumli gazoyl (termogazoylning) yoki kam qovushqoqligi qozonxona yoqilg'isini (mazutning kreking qoldiqning) olish maqsadida o'tkazadilar.

Termik krekingning turli-tuman sxemalari mavjud. Qozonxona yoqilg'isining asosan qovushqoqligini pasaytirishga yo'naltirilgan termik kreking varianti dunyo amalyotiga «visbreking» (engil kreking) nomini olgan. Jarayon $450-480^{\circ}\text{C}$ haroratda 2–5 MPa bosim ostida amalga oshiriladi. Bunda barqaror bo'lmagan oltingugurt saqlagan birikmalar (vodorod sulfid, sulfidlar, disulfidlar) ning qisman chiqarib yuborishi amalga oshiriladi. Xomashyo bo'lib neft qoldiqlari – yarim gudronlar, gudronlar, asfaltlar ekstrktlar, katalitik krekingning og'ir gazoylari xizmat qiladilar. Visbrekingning asosiy mahsulotlari–uglevodorodli gaz, kreking–benzin, kerosin gazoylli fraksiya, termogazoyl va kreking qoldiq.

Quyida termik kreking jarayonida kreking qoldiq (1) va termogazoyl (2)ning maksimal chiqilishi bilan maxsulotlarning (% da) chiqishi keltirilgan:

Mahsulotlar	Kreking qoldiq unumi % (1)	Termogazoyl unumi % (2)
Uglerodli gaz	2,5	9,0
Barqarorlashishining boshi	3,4	3,0
Kreking –benzin	14,2	25,0
Kerosin –gazoylli fraksiya	3,9	–
Termogazoil	–	22,0
Kreking –qoldiq	74,4	39,0
Yo‘qotishlar	1,6	2,0

Asosan C_1-C_3 uglevodordlar bilan ifodalangan termik kreking gazi ko‘p miqdorda to‘yinmagan uglevodorodlarni saqlaydi. Uni neft kimyosi xomashyosi yoki yoqilg‘i sifatida ishlatadilar.

Benzin judda ko‘p alkenlarni saqlaydi, shu sababli u past kimyoviy barqarorlik bilan harakterlanadi. Oltingugurtli va azotli birikmalarning borligi, yuqori bo‘lmagan oktan soni (motor usuli bo‘yicha 60-66) kreking–benzinning dastlabki gidrotozalashsiz va riforminglashsiz motor yoqilg‘isining komponenti sifatida ishlatilishga imkon bermaydi.

Kerosin–gazoylli fraksiya (200–350 °C) flot mazutining qimmatligi komponenti bo‘lib hisoblanadi. Gidrotozalashdan keyin uni dizel yoqilg‘isining komponenti sifatida ham qo‘llaniladilar.

Termogazoyl (> 350 °C) katalitik kreking (gidrokreking) uchun va texnik uglerodni ishlab chiqarishda xomashyo bo‘lib hisoblanadi.

Kreking–qoldiqni qozonxona yoqilg‘isi sifatida ham ishlatadilar.

Oddiy haydalgan mazutga nisbatan mahsulot aromatlash natijasida kattaroq zichlik va yonish issiqligiga ega kam qovushqoqli qozonxona yoqilg‘isini olish uchun kreking qoldiqda biroz miqdorda nisbatan past molekulali gazoyilli fraksiyalardan qoldiradilar. Visbreking

texnologiyasining tegishli o'zgarishida qoldiqning qotish haroratini ham pasaytirish mumkin.

11.1-jadval

Xom ashyoga nisbatan visbreking qoldig'ining xarakteristikasi

Ko'rsatgichlar	Dastlabki xomashyo	Visbreking Qoldig'i
Zichlik ρ_{15}^{15}	1,009	1,033
Oltinugurtning miqdori, %	3,5	3,7
50°C da kinematik qovushqoqlik mm ² /s	46000	16000
Konratson bo'yicha kokislanishi, %	17,0	23,0

Hozirgi vaqtda visbreking yuqori qovushqoqli neft qoldiqlarini chuqur qayta ishlashning istiqbolli jarayonlaridan biri bo'lib hisoblanadi. Uni neftni qayta ishlash sxemasiga kiritish vakumli gazoylni saralab olishni ancha oshirish va erituvchilarni ishlatmasdan tovar qozonxona yoqilg'isini olishga imkon beradi.

Piroliz. Uglevodorodli xomashyosi piroliz jarayonining asosiy maqsadi quyi alkenlarni olishdir. Jarayonni 800–900°C da atmosfera bosimiga yaqin bo'lgan bosimda o'tkazadilar.

Uglevodorodlarning parsial bosimini pasaytirish uchun xomashyoni odatda suv bug'i bilan suyultiradilar. Etilenni ishlab chiqarish uchun optimal xomashyo bu etandir. Bunda etelenning chiqishi 80% ni tashkil qiladi. Normal tuzulishli alkanlarning pirolizida ham etelening ancha katta chiqishi kuzatiladi: propandan—48 % gacha, butandan 45 % gacha. Tarmoqlangan alkanlar pirolizlanganda asosan C₃–C₄ alkenlar va alkadienlar, yuqori haroratda esa allen hamda metilatsetilen hosil bo'ladi. Sikloalkan va arenlar pirolizlanganda quyi alkenlarning chiqishi uncha katta emas.

Piroliz xomashyosini tanlashda muhim omil bo'lib arzonligi hisoblanadi. Turli mamlakatlarda bu neft va gazni qayta ishlashning shakllangan usullar bilan aniqlanadi. AQSH da etilen umumiy hajmining 70 % gaz holdagi uglevodorodlardan asosan, etandan tabiiy va yo'ldosh

gazlardan ishlab chiqariladi. HDM da, G'arbiy Evropa mamlakatlari va Yaponiyada teskarisi, etilenning asosiy qismini oddiy haydalgan benzinlar va gazoyllarni pirolizlab oladilar. Benzinlarni pirolizlaganda C_2 – C_4 alkenlar va butadien bilan qatorda metan vodorodli fraksiya, alken, sikloalken, aren va boshqa komponentlarni saqlagan ko'p miqdordagi suyuq maxsulotlar hosil bo'ladi.

Kerosin gazoylli fraksiyalar pirolizlanganda etilenning chiqishi 16–23 % ni, propilenning chiqishi 15 % yaqin, suyuq maxsulotlarni esa taxminan 50 % ni tashkil qiladi.

Oddiy haydash benzinlarning narxi oshishi va ularning resurslari yetarli bo'lmaganligi sababli piroliz xomashyosi balansida tabiiy va yo'ldosh gazlar hamda gaz kondensatlaridan ajralib olingan benzinli fraksiyalar ulushining oshishi kuzatiladi. Piroliz xomashyosi sifatida neftkimyosining ikkilamchi mahsulotlari keng qo'llanilayapdi. Asosan bu riforming benzinidan aromatik uglevodorodlarni ajratib chiqargandan keyin olinadigan benzin– rafinatlarga talluqlidir. Gazkondensatli benzin oddiy haydalganga qaraganda qo'p miqdorda arenlarni saqlaydi, benzin – rafinat esa –izoalkanlarni shuning uchun ulardan etilen chiqishi oddiy haydash benzinidan olinganga nisbatan 10 % ga kamdir.

11.2–jadval

Turli tarkibli benzinlarni pirolizlaganda mahsulotlarning chiqishi

Mahsulot	Unumi %	Mahsulot	Unumi %
Metan	12–16	Fraksiya C_4	5–12
Etilen	22–32	Arenlar C_6 – C_8	6–13
Propilen	10–17	Og'ir smola	4–8

Hozirgi vaqtda piroliz jarayoniga og'irroq uglevodorodli xomashyoni ham jalb etish barqaror tendensiyasi kuzatilmoqda. Bu xomashyo ko'p miqdorda kondensirlangan aren va sikloalkanlarni (40–50 % gacha) saqlaydi, bu zimeevikning ortiqcharoq kokslanishiga etilen chiqishining kamayishiga va ko'p miqdordagi og'ir fraksiyalarga olib keladi. Bunday

xomashyoning pirolizi nisbatan yumshoq sharoitlarda amalga oshiriladi: harorat 800–820 °C muloqot vaqti 0,4– 0,5 sekund va xomashyoni suv bug'i bilan ko'p suyultirish (80–100 % gacha).

Og'ir neft distillyatlarining piroliz jarayonlarini jadallashtirish uchun ularning dastlabki gidrokatalitik tozalashni: gidrotozalash, gidrodearomatlash, gidrokreking va ekstraktiv dearomatlashni o'tkazadilar. Politslik arenlar miqdorining kamayishi koks hosil qilishni pasaytiradi va jarayonni qattiqroq sharoitda o'tkazishiga imkon beradi.

Dearomatlashgan xomashyo pirolizlaganda olinadigan alkenlarning miqdori, oddiy haydash benzinidan olingan alkenlarning miqdoriga teng bo'ladi. Piroliz uchun xomashyo sifatida vakumli gazoylni tayyorlashning turli sxemalarni solishtirishda tadqiqotchilarning ta'kidlashicha gidrokrekingning birinchi pog'onasida vodorodning 15 MPa bosimi ostidagi chuqur gidrogenlash sxemasi eng qulay deb topiladi.

Hosil bo'ladigan mahsulotlarning tarkibi 11.3 jadvalda keltirilgan.

11.3–jadval

Uglevodorodli xom ashyosining piroliz mahsulotlari tarkibi

Komponentlar	Oddiy haydash benzini	Vakuumli gazoyl	
		Dastlabki	Gidrokrekingdan keyin
CH ₄	15,6	7,6	10,1
C ₂ H ₄	26,0	17,6	26,2
C ₃ H ₆	14,0	10,9	13,1
C ₄ H ₈	4,3	4,0	4,4
C ₄ H ₆	3,8	3,5	4,7
Pirokondensat	23,1	17,0	19,8
benzol	7,0	3,0	5,0
toluol	4,5	2,0	2,2
Og'ir smola (> 200 °C)	5,8	34,1	16,6

Shunday qilib, etilen va propilenni olish uchun eng yaxshi xomashyo bo'lib gaz holiday $C_2 - C_4$ uglevodorodlari hisoblanadi. Ammo boshqa mahsulotlarning assortimenti benzin va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarning pirolizidagi mahsulotlarnikidan solishtirib bo'lmaz darajada kambag'alroqdir. Xomashyo narxi etilen tannarxining taxminan 70 % ni tashkil qilgani uchun xomashyoni tanlash muhim iqtisodiy vazifa bo'lib hisoblanadi va uning arzonligi, narxi va barcha hosil bo'ladigan qo'shimcha mahsulotlarni sotish imkoniyati bilan belgilanadi.

Xomashyo bazasini kengaytirish zarurligi, xomashyo sarfini, hamda solishtirma energetik va moddiy sarflarni qisqartirish jarayonning yangi modifikatsiyalarini ishlab chiqarishga olib keladi. Jarayonning bu yangi modifikatsiyalari asosan og'ir turdagi uglevodorodli xomashyoning piroliziga mo'ljallangan. Pirinsipial yangi jarayonlar qatoriga birinchi navbatda quyidagilar kiradi:

- geterogen katalizatorlar ishtirokida piroliz (katalitik piroliz);
- gomogen initsirlyadigan qo'shimchalar ishtirokida piroliz;
- gaz holiday issiqlik tashuvchilar qo'llanadigan yuqori haroratli piroliz;
- metall va ular tuzlar suyuqlanmasida piroliz;
- termokontaktli jarayonlar.

Tekshirilgan katalizatorlardan kaliy vanadati, indiy oksidi, temirxromli oksidi ($88 \% Fe_2 O_3 + 7 \% Cr_2 O_3$) va boshqa katalitik piroliz jarayonida eng katta faollikni ko'rsatadi.

Koks hosil qilishni kamaytirish uchun katalizator tarkibiga modifikatorlar K_2SO_3 , K_2SO_4 , $Fe(NO_3)_2$ va H_3BO_3 ni kiritishni tavsiya etadilar. Dastlabki xomashyoni odatdagi pirolizdagi kabi, suv bug'i bilan suyuultiradilar, ammo katalitik jarayonda suv bug'i uglevodorodli

xomashyoli parsial bosimini nafaqat pasaytiradi balki uglevodorodlarning parchalanish reaksiyalarida qatnashib o'zgarish darajasini oshiradi.

Faraz qilishlaricha suv katalizator yuzasida dissotsiativ adsorbsiyaga duchor bo'ladi va faol radikallarni qo'shimcha generatsiyalaydi (hosil qiladi). Oddiy haydash benzinlarining geterogen – katalitik pirolizi nokattalitikga qaraganda pastroq haroratda $830-840^{\circ}\text{C}$ o'rniga 780°C) amalga oshadi va alkenlar chiqishining yig'indisi odatdagi piroliznikiga qaraganda 10 % ga yuqori bo'ladi (53% o'rnida 60 – 63%). Vakumli gazoyl kabi og'irroq neft fraksiyalarning katalitik pirolizini dastlabki gidrokreking bilan o'tkazishni tavsiya etadilar.

Iniitsirlangan jarayonda piroliz reaksiyasining gomogen iniitsiatorlari sifatida bir qator moddalar: galogenlar va galogensaqlagan moddalar (asosan *HCl*), vodorod va organik moddalar peroksidlari, oltingugurt va oltingugurt saqlagan moddalar, vodorod va termik parchalanishda vodorodni hosil qiladigan moddalar o'rganilgan va taklif qilingan. Iniitsiatorlarni qo'llash xomashyo parchalanishining birlamchi reaksiyalarini tezlatishga va etilenning chiqishini oshirishga imkon beradi. Vodorod ishtirokidagi pirolizni (gidropiroliz) vodorodning 2,0 – 2,5 MPa bosimi ostida o'tkazishini tavsiya etadilar. Alkenlar gidrokrekingining oldini olish uchun ta'sirlashuv vaqti 0,1 s atrofida bo'lganda harorati $800-900^{\circ}\text{C}$ bo'lishi kerak. Vodorod jarayonining iniitsiatori sifatida ta'sir qiladi, etilenning chiqishini oshiradi. Hamda koks hosil qilishni va pirokondensatning og'ir fraksiyalari chiqishini pasaytiradi Bu jarayonning kamchilligi bo'lib vodorod sarfining ko'pligi va metan chiqishining oshishi hisoblanadi. Oddiy haydash benzinining gidropiroliz 40 – 45 % gacha etilenni olishga imkon beradi. Bunda metanning chiqishi 34 % ni pirobenzinniki 20 % ni prokondensatning og'ir fraksiyasini 2 – 3 % ni tashkil qiladi xomashyo sifatida og'ir fraksiyalarni (vakuumli gazoyl va boshqalar) hamda alken va

hatto arenlarning miqdori ko'p bo'lgan fraksiyalarni qo'llash mumkin. Xomashyoning og'ir turlarini qayta ishlashning istiqbolli usullariga issiqlik tashuvchilarni: gaz holidagi (suv bug'i, tutunli gaz, vodorod), suyuq (Rb, Vi, Cd, Sn, va boshqalar hamda ularning qotishlari va tuzlari) va qattiq kontaktlar (mayda donali koks, qum) ni qo'llashni kiritishi mumkin. Bu jarayonlar tadqiqot va tajriba-sanoat sinash) bosqichidadir.

Kokslash. Kokslash jarayonining vazifasi neft koksini va keng fraksion tarkibli distillyatni olish bo'lib hisoblanadi.

Neft koksi uchun xomashyo sifatida benzinsizlantirilgan neftlar; birlamchi qayta ishlashning qoldiqlarini kreking qoldiqlar, katalitik krekingning og'ir gazoyllari, piroliz smolalari hamda tabiiy asfaltlar va moy ishlab chiqarishning chiqindilari (asfaltlar, ekstraktlar) qo'llanilishi mumkin.

Jarayonning bir nechta modifikatsiyasi mavjud: kublarda davriy kokslash, isitilmaydigan kameralarga sekinlashgan kokslash, kukun holidagi koksning psevdosuyuqlantirilgan qatlamida kokslash. Sekinlashgan kokslash qurilmalarida yarim uzluksiz jarayon eng ko'p tarqalgan.

Neft qoldiqlarining sekinlashgan kokslanishi $490-505^{\circ}\text{C}$ haroratda va 0,2–0,3 MPa bosim ostida amalga oshadi. Kokslash natijasida neft koksidan tashqari gaz, benzin, o'rta va og'ir koks distillyatlarini oladilar. Maxsulotlarning chiqishi va ularning sifati xomashyoning kimyoviy va fraksion tarkibi hamda kokslash sharoitiga bog'liq bo'ladi.

Neftni birlamchi qayta ishlash qoldig'idan koksning chiqishi 15–25 % ni; ikkilamchi mahsulotlardan esa 30–35 % ni tashkil qiladi. Koks bilan birga ko'p miqdorda qimmatli suyuq va gaz holidagi mahsulotlar hosil bo'ladi, ularning xossalari termik kreking mahsulotlarining xarakteristikasiga yaqin. Ularning yig'indi chiqishi dastlabki moddaga hisoblanganda 70 % ga etadi.

Tayanch soʻz va iboralar

Termik oʻzgarish, termodinamik jarayon, energiya, mexanizm, kinetika, radikal, initsillanish, qoʻshbogʻ, uzilish, endotermik, ekzotermik, ekspotensial, parchalanish, rekombinatsiya, degidrogenlash, piroliz.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Termodinamik jarayon mohiyatini tushuntiring?
2. Neft koksi qachon hosil boʻladi?
3. Neftni termik oʻzgarishi deganda nimani tushunasiz?
4. Zanjirni initsirlash reaksiyasini yozing?
5. Radikallar reaksiyalari tezliklarining nisbati nimaga bogʻliq?
6. Gazli fazada uglevodorodlarning termik oʻzgarishlar qanday jarayon?
7. Sikloalkanlar oʻzgarishini tushuntiring?
8. Digidrogenlash qanday jarayon?
9. Pirolizni tushuntiring?
10. Suyuq fazada termik reaksiyalar nimani hisobidan boradi?

XII - bob. NEFT VA GAZ UGLEVODORODLARINING TERMOKATALITIK O'ZGARISHLARI

Oltingugurtli, yuqori oltingugurtli va yuqori parafinli neftlarni qayta ishlash uzluksiz ortib borayotgan sharoitda neft mahsulotlarini ishlab chiqarish hajmi, ular turlarining ko'payishi va sifatining yaxshilanishi ikkilamchi va ayniqsa katalitik jarayonlarning tezroq rivojlanishini talab qiladi. Hozirgi vaqtda MDHda va Respublikamizda katalizatorlar yordamida neftni qayta ishlash natijasida kimyoviy sanoati mahsulotlarining taxminan 75 % ishlab chiqariladi. Yangi kimyoviy jarayonlardan 90 % dan ortig'i katalizatorlarni ishlatishga asoslangan. Neftni qayta ishlashda yoqilg'ilarni olish uchun quyidagi katalitik jarayonlar: katalitik kreking, katalitik riforming, gidrotozalash, alkillash, izomerlanish va gidrokrekinglar keng qo'llaniladi. Gidrotozalash va gidrokrekingning katalitik jarayonlari yuqori sifatli neft moylari va parafinlarni ishlab chiqarish uchun qo'llaniladi.

12.1-§. Kataliz va katalizatorlar to'g'risida umumiy ma'lumotlar

Katalizatorlarning reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan o'zaro ta'siri xarakteriga qarab va oraliq mahsulotlarning turiga qarab reaksiyalar va tegishli ravishda katalizatorlar oksidlovchi- qaytaruvchi va kislotali – asosli bo'ladi.

Ko'pgina sanoat katalizatorlari bifunksional bo'ladi, chunki oksidlovchi- qaytaruvchi katalizatorlar kislotali tashuvchining ustini qoplaydi. Boshqa tomondan, ko'pgina sulfidlar va oksidlarning o'zlari oksidlovchi-qaytaruvchi va kislotali-asosli faollikka ega.

Neftni qayta ishlash sanoatida faol yuzali qattiq jismning geterogen katalizi keng tarqalgan.

Katalizatorlarning faolligi, tanlanuvchanligi va barqarorligi. Bitta reaksiyaning o'zi har xil katalizatorlar ishtirokida sodir bo'lishi mumkin. Berilgan reaksiyaning tezligi katalizatorning tabiatiga qarab ularning

faolligini xarakterlaydi. Masalan, etilenni gidrogenlash nisbiy tezlik konstantasi turli katalizatorlar ishtirokida quyidagicha bo'ladi:

Sr	1	Ni	13
Pt	100	Pd	1000

Shunday qilib, etilenni gidrogenlash uchun eng faol katalizator bo'lib radiy xizmat qiladi.

Ko'pchilik hollarda katalizator ishtirokida asosiy reaksiya bilan bir qatorda yana qator parallel va ketma-ket reaksiyalar sodir bo'ladi. Maqsadli mahsulotga aylanadigan dastlabki moddalarning ulushi katalizatorning tanlovchanligini xarakterlaydi. Berilgan katalizatorida reaksiyaning tanlovchanligi jarayonning sharoitlariga bog'liq bo'ladi.

Katalizatorning muhim xossalaridan biri, uning vaqt ichida faolligini barqaror saqlab turish qobiliyati hisoblanadi. Gomogen katalizda suyuq katalizator ish jarayonida uning konsentratsiyasini kamaytiradigan mahsulotlarning to'planishi natijasida faolsizlanadi.

Qattiq katalizatorlar faolligining pasayishi sabablari xilma-xildir. Qattiq katalizatorlar faolligining pasayishi ham fizikaviy ham kimyoviy o'zgarishlarga olib keladi. Uzoq vaqt davomida harorat ta'sirida metallarning rekristallanishi sodir bo'ladi, bu esa katalizator nisbiy yuzasining yoki faol markazlari sonining o'zgarishiga olib keladi. Katalizatorning rekristallanishiga barqarorligini oshirish uchun uning tarkibiga rekristallanish tezligini pasaytiruvchi moddalarstruktura hosil qiluvchi promotorlar kiritiladi. Mexanik va termik ta'sirlar ham katalizator zarrachalarining asta-sekin yemirilishiga olib keladi.

Katalizatoridagi kimyoviy o'zgarishlarni ularning yuzasiga xomashyodagi qo'shimchalar yoki ularning parchalanish mahsulotlarining xemosorbsiyasi keltirib chiqaradi. Katalizatorni zaharlovchi qo'shimchalar zaharlar deyiladi. Neftni qayta ishlash jarayonida oltingugurt, azot va boshqa geteroatomlarning birikmalari hamda xomashyoda bo'lgan metallorganik

birikmalar zaharlar bo'lib hisoblanadi. Uglevodorodlarni katalitik qayta ishlaganda katalizator yuzasida asta-sekin koks to'planadi. Koks qatlamlari katalizatorning faol yuzasini qoplaydi va unga xomashyo molekulalarining yaqinlashishiga to'sqinlik qiladi. Katalizatorning yuzasidan koks qatlamlarini havo kislorodi, CO_2 yoki suv bug'i bilan regeneratsiya jarayonida yo'qotiladi.

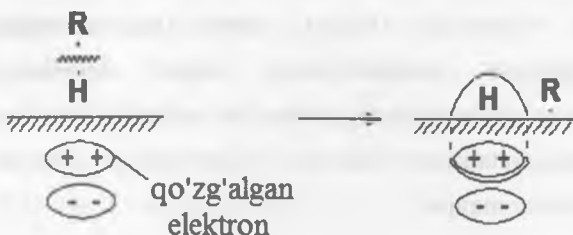
Oksidlanish-qaytarilish turidagi katalizatorlarning ta'sir qilish mexanizmlari. Katalitik reaksiyalarning xususiyati shundan iboratki, ta'sir etayotgan bog'lar orasidagi elektronlarning almashinuvchi katalizator elektronlarining ishtirokida amalga oshiriladi. Oksidlanish qaytarilish reaksiyalarining asosiy katalizatorlari oraliq d– metallar va yarim o'tkazgichlar hisoblanadi.

Oraliq d– metallarning (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Re, Ir, Pt va boshqalar) faolligi ulardagi d–qobiqning tugallanmaganligi bilan tushuntiriladi. Tugallanmagan d–orbitalning juftlashmagan elektroni «erkin valentlik» kabi ta'sir etadi, ma'lum darajada o'zini erkin radikalday tutadi. Agar adsorbsiyalangan molekula bo'sh orbitalga ega bo'lsa, unda molekulaning vakant (bo'sh) orbitallariga metallardan elektron o'tishi hisobiga kovalent bog' hosil bo'ladi. Agar metallning yuzasi adsorbsiyalangan zarrachaga nisbatan elektronga moyilligi ko'proq bo'lsa, unda elektronning molekuladan metallga o'tishi amalga oshadi. Bu ikkita chekka mexanizmlar orasida turli o'tish shakllari bo'lishi mumkin. Taxmin qilishlaricha, hosil bo'lgan yuzadagi xemosorbsiyalangan birikmalar ko'p jihatdan kompleks birikmalarga o'xshaydi. Hozirgi vaqtda bu taxminga asoslanib xemosorbsiyalangan molekulalarning yuqori reaksion qobiliyatini megandlar maydoni nazariyasi yordamida tushuntirishga hamda organik molekulalarning katalizator bilan hosil qilgan bog' π – bog'lar deb talqin qilishga urinishlar mavjud.

Taqsimlanmagan elektron juftiga ega bo'lgan molekulaning katalizator bilan oraliq birikmani hosil qilishi molekuladan metallning tugallanmagan orbitaliga zaryadni o'tkazish yo'li bilan, ya'ni zaryadni o'tkazish kompleksini hosil qilish bilan amalga oshishi mumkin. Bu turdagi birikmalarni molekulyarli donor–akseptor birikmalar deb qarash mumkin. Zaryadni o'tkazish bilan bog'liq bo'lgan komplekslardagi vujudga keladigan bog'lanish qutbli xarakterga ega.

Yarim o'tkazgichlar (oksidlar, nikel, molibden, volfram va ba'zi bir boshqa oraliq d–metallarning sulfidlari) holida erkin valentliklar (erkin elektronlar va elektron tuynuklar) kristall panjara yuzasida atomlarning to'liq koordinatsiyalanmaganligi tufayli hamda yarim o'tkazgichlardagi kristallarda turli kamchiliklar borligi natijasida vujudga keladi. Masalan, kation mavjud bo'lmagan kristall tuguni o'zini manfiy zaryadday tutib, elektronlarni yaqin turgan tugunlarga itarib turadi. Buning natijasida elektronlar valent sohadan o'tkazuvchanlik sohasiga siqib chiqarilishi mumkin. O'tkazuvchanlik sohasida elektron (yoki tuynuk)larning paydo bo'lishi kristallarda elektrodonor (yoki elektroakseptor) xossalariga ega bo'lgan qo'shimchalarning borligi hamda stexiometrik tarkibning buzilishi sabab bo'la oladi. Kristall yuzasida o'tkazuvchanlik elektronlari (yoki tuynuklari) erkin valentliklar yoki faol markazlar rolini bajaradi.

Uglevodorod molekulalarining yuzasidagi erkin elektronlar (tuynuk)lar o'zaro ta'siri natijasida molekula dissotsilanishga duchor bo'ladi:



O'zaro ta'sirlashishi natijasida molekulaning bir qismi katalizator bilan barqaror ikki elektronli bog' orqali, ikkinchisi esa kuchsiz bir elektronli bog' orqali bog'lanadi. Elektron almashinishning uzluksiz sodir bo'ladigan jarayonlar tufayli bu bog'lanishlar bir-biriga o'tib turishi mumkin. Hosil bo'ladigan yuza birikmalarning kichik barqarorligi va yuqori reaksiya qobiliyati ulardagi keyingi o'zgarishlarining yuqori tezlikda borishiga sabab bo'ladi.

Har qaysi molekula berilgan faol markaz bilan turli xil yo'llar bilan ta'sirlashishi mumkin. Balladin nazariyasida ta'kidlangandek, bitta elementar katalitik aktda ikkita, uchta va undan ortiq markazlardan (dupletlar, multipletlar) tarkib topgan guruhlar qatnashishi mumkin. Shunday qilib, katalitik faollik katalizator yuzasidagi erkin valentliklar soni bilan to'g'ridan-to'g'ri bog'liq.

Oksidlanish-qaytarilish katalizatorlarini riforming, gidrotozalash va gidrokreking jarayonlarida gidrogenlash-degidrogenlash reaksiyalarining tezligini oshirish uchun ishlatadilar.

Kislotali kataliz. Neftni qayta ishlash sanoatida suyuq va qattiq kislotali kataliz keng qo'llaniladi. Kislotalarning katalitik ta'siri ularning uglevodorodlar bilan o'zaro ta'sir etib karboniy ionlari yoki karbokationlar deb ataladigan kationlarning hosil bo'lishi bilan belgilanadi. Odatda karbokationlar katalizatorlardan (kislota HX) to'yinmagan uglevodorod molekulasiga proton birikkanda hosil bo'ladi:



Katalizatorning kislotaligi ancha yuqori bo'lganda karbokationlar alkan yoki sikloalkanlardan katalizator (Lyuis kislotasi) ta'sirida molekuladagi bog'larning geterolitik uzilish yo'li bilan ham hosil bo'ladi:



Karbokationlar – reaksiya qobiliyati kuchli bo‘lgan moddalardir. Ionli reaksiyalarning tezlik konstantalari shunga o‘xshagan radikalli reaksiyalarnikidan ancha yuqoridir. Karbokationlarning nisbiy barqarorligi to‘g‘risida ularning hosil bo‘lish issiqligi bo‘yicha xulosa chiqarish mumkin (kJ/mol):

CH_3^+	1092	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^+\text{CH}_3$	765
CH_3CH_2^+	916	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	706
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	869	C_6H_5^+	1105
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	844	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$	897

Karbokationlar barqarorligi quyidagi ketma-ketlikda amalga oshadi: birlamchi < ikkilamchi < uchlamchi.

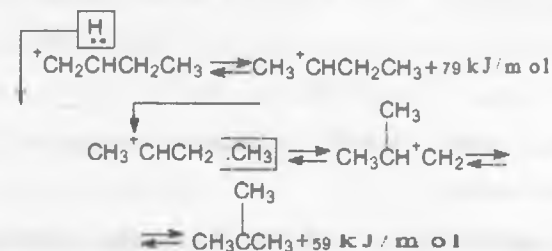
Karbokationlarning radikallarga o‘xshab asosiy reaksiyalari bo‘lib β -qoidaga binoan monomolekulyar parchalanishi va biomolekulyar o‘rin olish hamda birikish reaksiyalari hisoblanadi. Karbokationlarning radikallardan asosiy farqi ularning izomerlanishga qobiliyati yuqoriligidir, bu hol esa birlamchidan ikkilamchi va uchlamchiga o‘tish vaqtida erkin energiya zahirasi kamayishi bilan tushuntiriladi.

Kislotali katalizatorlardan neftni qayta ishlash va neft kimyoviy sanoatida eng ko‘p qo‘llanadigani bu alyumosilikatlar, alyuminiy, bor, surma galogenidlari, alyuminiy oksidi, ba’zi oraliq d – metallarning sulfidlari hamda qator protonli kislotalardir. Kislotali katalizatorlar katalitik kreking, katalitik riforming, izomerlanish va boshqa jarayonlarda

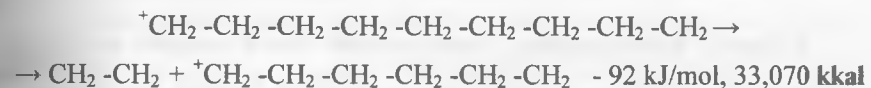
karbokationli mexanizm bilan boradigan reaksiyalarni tezlashtirish uchun ishlatiladi.

Karbokationlarning reaksiyalari. Izomerlanish.

Karbokationlarning izomerlanishi gidrid ionning hamda metilanionning ko‘chirilish natijasida sodir bo‘lishi mumkin:

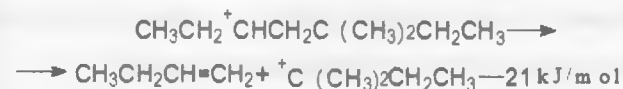


β – bog‘ bo‘yicha parchalanish. Karbokationlarning parchalanishi odatda eng kuchsiz S – S β -bog‘lanish bo‘yicha boradi. Reaksiya ekzotermik:



Parchalanishga moyillik birlamchi iondan ikkilamchiga, ikkilamchidan esa uchlamchiga o‘tganda pasayadi. Agar birlamchi oktil kationning parchalanishi uchun 92 kJ/mol energiya kerak bo‘lsa, ikkilamchi oktil kation uchun esa 176 kJ/mol sarflash kerak bo‘ladi.

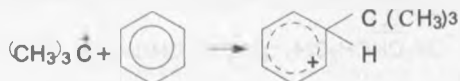
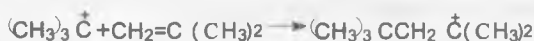
Agar reaksiya natijasida birlamchi emas, balki ikkilamchi yoki uchlamchi ion hosil bo‘lsa parchalanishga moyillik oshadi:



Parchalanish va izomerlanish entalpiyasini solishtirish shuni ko‘rsatdiki, ko‘pchilik holarda izomerlanish parchalanishdan oldin sodir bo‘lishi kerak. Uchlamchi karbokationlar asosan hosil bo‘lishi va ularning

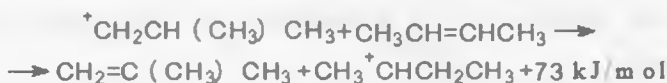
barqarorligi alkanlarning katalitik krekingida izostrukturalarning to'planishiga olib keladi.

Karbokationlarning alken va arenlarga birikishi. Bu reaksiya karbokationning parchalanishiga teskari bo'lgan reaksiyadir:



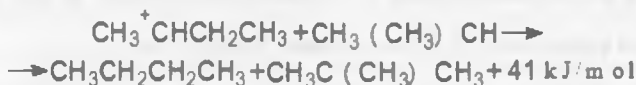
Shuning uchun issiqlik effektining o'zgarishi parchalanish reaksiyasiga teskaridir.

Alken molekulasiga yoki katalizatorning anioniga protonni uzatish. Masalan:



Birlamchi karbokationdan proton yaralib chiqish natijada uchlamchi karbokation hosil bo'lsa, bunday reaksiya energetik jihatdan eng qulaydir. Katalizatorga proton uzatilganda zanjirning uzilishi sodir bo'ladi.

Uglevodorod molekulasidan gidrid-ionning uzilishi. Masalan:



Odatda bunday yo'l bilan zanjirning uzatilishi amalga oshiriladi.

Uglevodorod molekulasidan gidrid - ionning uzilish reaksiyasida karbokationning faolligi ham quyidagi qatorda pasayadi:



Karbokationli reaksiyalar doimo yo suyuq fazada yoki qattiq katalizator yuzasida sodir bo'ladi. Eritmada solvatlanish va qattiq yuzadagi reaksiya vaqtidagi ionlar adsorbsiyalanish reaksiyasining issiqlik effektini

ancha o'zgartiradi. Natijada real jarayonlarda har xil karbokationlar reaksiyalarining issiqlik effektlarining nisbatlari gaz fazadagi hisoblab chiqilgan nisbatlardan keskin farq qilishi mumkin.

12.2–§. Katalitik kreking

Katalitik kreking og'ir distillyatli neft fraksiyalarining motor yoqilg'isiga va neft kimyosi xomashyosiga katalitik destruktiv aylanishi hamda texnik uglerod va koks ishlab chiqarish jarayonidir. Jarayon alyumosilikatli katalizatorlar ishtirokida 450–530 °C haroratda va 0,07–0,3 MPa bosimda amalga oshiriladi.

Katalitik krekingning ko'pchilik reaksiyalari mexanizmi zanjirli karbokationli nazariya doirasida qoniqarli tushuntiriladi. Katalitik kreking sharoitida karbokationlar faqat karbokation – manfiy zaryadlangan yuzaning faol markazi ionli juftlar holida bo'lishi mumkin.

Jarayonning kimyoviy asoslari. Katalitik krekingda sodir bo'ladigan jarayonlarning mohiyati quyidagi reaksiyalarda mujassam bo'ladi:

- yuqori molekulyar uglevodorodlarni parchalash (kreking);
- izomerlanish;
- sikloalkanlarning arenlargacha degidrogenlash.

Og'ir neft xomashyosining destruksiya ochiq rangli motor yoqilg'ilarining qo'shimcha miqdorining hosil bo'lishiga olib keladi, ulardan eng katta ahamiyatga ega bo'lganni benzindir. Barcha uch turdagi reaksiyalarning amalga oshirilishi benzinning oktan sonining oshishiga olib keladi: bir xil tuzilishli uglevodorodlarning oktan sonlari molekulyar massasi kamayishi bilan ortadi; izoalkanlarning oktan sonlari normal tuzilishli alkanlarnikiga qaraganda yuqori, arenlarda esa sikloalkan va alkanlarnikiga qaraganda yuqori bo'ladi (12.1 jadval).

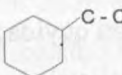
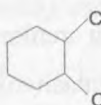
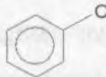
Alkanlardagi o'zgarishlar. Katalitik kreking sharoitda alkanlar molekulyar massasi kichikroq bo'lgan alkan va alkenlargacha izomerlanadi va parchalanadi.

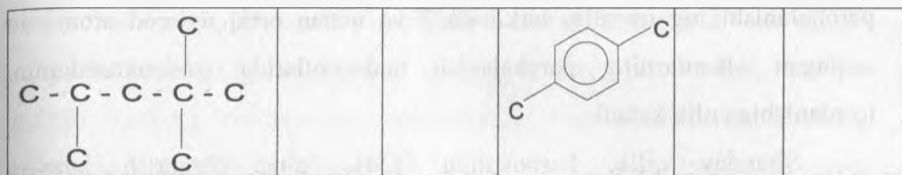
Zanjirli jarayonning birinchi bosqichi zanjirning paydo bo'lishi ikki xil usul bilan sodir bo'lishi mumkin.

Birinchi usulda alkanlar molekulasining bir qismi avval termik krekingga duchor bo'ladi.

12.1-jadval

Motor va tadqiqot usullarida aniqlangan uglevodorodlardagi oktan soni

Uglevodorodlar	Oktan soni		Uglevodorodlar	Oktan soni	
	motor usuli	Tadqiqot usuli		motor usuli	Tadqiqot Usuli
$C-C-C-C-C$	61,9	61,7		77,0	83,0
$C-C-C-C$ C	90,3	92,3		40,8	46,5
$C-C-C-C-C-C$	26,0	24,8		78,6	80,9
$C-C-C-C-C$ C	74,3	74,5		—	115,0
$C-C-C-C$ C	94,3	101,7		103,5	120,0
$C-C-C-C-C-C-C$ C	0	0			
	100,0	100,0		109,6	116,4



Hosil bo'layotgan alkenlar katalizatoridan protonni tortib olib karbokationga aylanadi:



Ikkinchi usul bo'yicha protonli markaz ta'sirida bevosita alkanlardan gidrid – ionni ajratib olish yo'li karbokation hosil qilish mumkin:



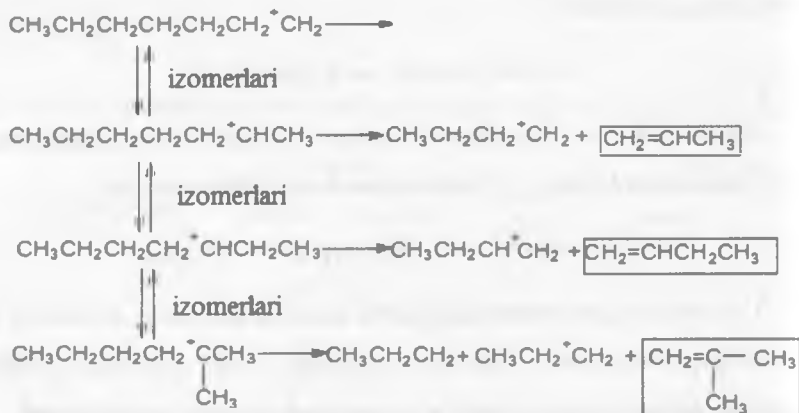
Uchlamchi uglerod atomidan gidrid–ionni ajratib olish, ikkilamchi va birlamchilarga qaraganda kamroq energiyani talab qilganligi sababli izoalkanlar normal tuzilishli alkanlarga qaraganda osonroq krekinglanadi.

Zanjirning rivojlanish reaksiyalari berilgan sharoitda karbokationlarning barcha mumkin bo'lgan reaksiyalarini o'z ichiga oladi. Masalan, agar jarayonning birinchi bosqichida birlamchi karbokation $\text{C}_7\text{H}_{15}^+$ hosil bo'lsa, unda bu kation barqarorroq bo'lgan ikkilamchi va uchlamchi strukturalarga o'zgarish ehtimoli ko'proq bo'ladi. Izomerlanish paytida ajralib chiqayotgan issiqlik yangi ionni parchalashga sarflanishi mumkin.

Shunday qilib, $\text{C}_1 - \text{C}_3$ birlamchi va ikkilamchi ionlarning hosil bo'lishi bilan boradigan alkil karbokationlarining parchalanishi ko'p sonli uglerod atomlarini saqlagan uchlamchi ionlarning hosil bo'lishiga qaraganda qiyinroq sodir bo'lganligi uchun alkanlar katalitik krekingning tezligi zanjir uzayishi bilan oshadi. Masalan, bir xil sharoitdagi krekingda C_5H_{12} ning o'zgarish darajasi 1%, $\text{C}_{17}\text{H}_{16} - 3\%$, $\text{C}_{12}\text{H}_{24} - 18\%$, $\text{C}_{16}\text{H}_{34} - 42\%$ ni tashkil qiladi. Uchlamchi karbokationni ajratish bilan boradigan ionlar

parchalanishining osonligi tarkibida 7 va undan ortiq uglerod atomlarini saqlagan alkanlarning parchalanish mahsulotlarida izostrukturalarning to'planishiga olib keladi.

Shunday qilib, karbokation $^+C_7H_{15}$ ning o'zgarish jarayoni izomerlanishi va β -parchalanish reaksiyalarining ketma-ket, parallel almashinib kelishidan iborat:

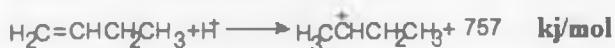


Ajralib chiqayotgan past molekulali karbokationlar izomerlanishidan keyin dastlabki uglevodorod molekulasidan gidrid – ionni ajratib chiqaradi va reaksiyalarning barcha sikli takrorlanadi. Karbokation katalizator anioni bilan to'qnashganda zanjirning uzilishi sodir bo'ladi:



Alkanlarning katalitik kreking tezligi ularning termik kreking tezligidan 1–2 tartibga yuqoridir.

Alkenlarning o'zgarishi. Alkenlar katalitik krekingi tezligi tegishli alkanlarning katalitik krekingi tezligidan 2–3 daraja yuqori bo'ladi, bu esa alkenlardan karbokationlarning oson hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi:

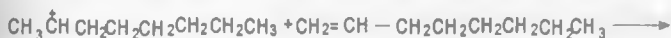


Alken molekulasiga proton birikkanda alkanlardan gidrid – ion ajralib chiqqanda hosil bo'lganidan ionga o'xshagan ion hosil bo'ladi, bu esa katalitik kreking reaksiyalari, izomerlanish va β -parchalanishlarning umumiyiligini belgilaydi. Shu bilan birga alkenlarga vodorodning qayta taqsimlanishi va halqalanish kabi xususiy reaksiyalar xosdir.

Alkenlarda vodorodning qayta taqsimlanish reaksiyasining mohiyati shundan iboratki, kislotali katalizatorlarning ishtirokida vodorodni yo'qotib poli (ko'p)to'yinmagan birikmalarga aylanadi, shu vaqtning o'zida alkenlarning boshqa qismi shu vodorod bilan gidrogenlanib alkanlarga aylanadi:

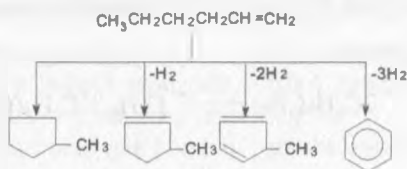


Vodorodning qayta taqsimlanishi reaksiyasining mexanizmini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:

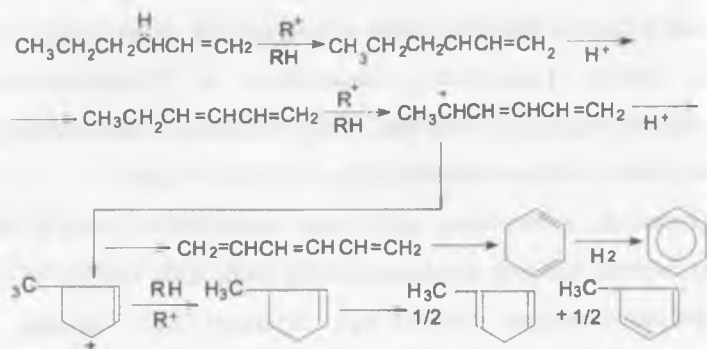


Katalizatorlarda adsorbsiyalangan alkenlar asta-sekin vodorodni yo'qotadi. O'ta to'yinmagan uglevodorodlar polimerlanadi, halqalanadi va asta-sekin vodorodni yo'qotib koksga aylanadi.

Alkenlarning halqalanishi siklopentan, siklopenten va arenlarning hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin. Masalan:

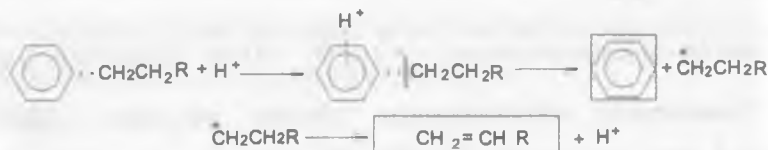


Reaksiya quyidagi mexanizm bo'yicha amalga oshadi:



Besh a'zoli halqalar olti a'zoliarga izomerlanadi hamda aromatlanadi

Arenlarning o'zgarishlari. Almashinmagan arenlar katalitik krekning sharoitida barqarordir. Metilalmashgan arenlar alkanlarga yaqin bo'lgan tezlik bilan reaksiyaga kirishadi. Zanjirda ikkita va undan ortiq uglerod atomini saqlagan arenlarning alkil hosilalari alkenlarning tezligiga yaqin bo'lgan tezlik bilan krekninglanadi. Arenlarning alkil hosilalari uchun asosiy reaksiya dealkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu hol aromatik halqaning alkil ionga qaraganda protonga moyilligi ko'proq ekanligi bilan tushuntiriladi:



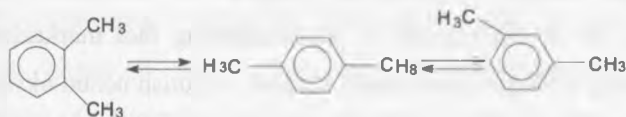
Reaksiya tezligi alkil o'rinbosari zanjirining uzunligini oshishi bilan hamda quyidagi qatorda:



oshadi, bu esa hosil bo'layotgan karbokationlarning barqarorligi yuqori ekanligi bilan belgilanadi.



Metilalmashgan arenlarda karbokationning ajratilishi energetik jihatdan qiyinlashgan, shuning uchun asosan disproporsiyalanish reaksiyalari va o'rinbosarlarining o'rniga qarab izomerlanish amalga oshadi:



Politsiklik arenlar katalizatorga mustahkam sorbsiyalanadi va asta-sekinlik bilan destruksiyanishga hamda vodorodni qayta taqsimlanib koks hosil qilishiga olib keladi.

12.2 jadval.

Uglevodorodlarning termik va katalitik krekingdagi o'zgarishlarining mexanizmlarini solishtirish.

Uglevodorodlar	Termik jarayonlar	Katalitik kreking
Alkanlar	C-C bog'lar bo'yicha parcha-lanish (gazlarda C ₁ -C ₂ uglevodorodlar ustun-lik qiladi) quyi alkanlarni degidrogenlash	C-C bog'lar bo'yicha parchalanish (gazlarda C ₃ - C ₄ ugle-vodorod-lar ustunlik qiladi) Degidro-genlash, Izomerlanish
Alkenlar	C-C bog'lar bo'yicha parchalanish, degidrogen-lash, polimerlanish, dien sintezi	C-C bog'lar bo'yicha parchalanish Degidrogenlash, Izomerlanish, Vodorodning qayta taqsimla-nishi , halqalanishi
Dienlar	Dien sintezi	Vodorodning qayta taqsim-lanishi va koksning hamda alkanlarning hosil bo'lishi bilan polimerlanish
Sikloalkanlar	C-C bog'lar bo'yicha parcha-lanish, degidrogenlash	C-C bog'lar bo'yicha parchalanish, degidrogenlash, izomerlanish
Arenlar	Ko'p halqali uglevodo-rodlar hosil bo'lishi bilan boradigan konden-satsiya, alkilbenzollar-	Alkil benzollarning C-C α - bog'lar bo'yicha parchalanishi, izomerlanish

ning C-C β - bog'lar
bo'yicha parchalanishi.

Shunday qilib, katalizator yuzasida hosil bo'layotgan koks o'ta to'yinmagan polimer qatronsimon alkenlar va politsiklik arenlarning aralashmasi bo'lib hisoblanadi. U katalizatorning faol markazlarini o'rab oladi va uning faolligini pasaytiradi. Koksni yo'qotish uchun oksidlash yo'li bilan katalizatorni vaqt-vaqti bilan regeneratsiyalanadi. Termik va katalitik kreking jarayonlarining mexanizmlarini solishtirish uchun 14.2 jadvalda keltirilgan.

Jarayonning katalizatorlari va reaksiyaning alternativ mexanizmi.

Krekingning hozirgi zamon katalizatorlari murakkab tizimlar bo'lib, ular nodir yer yoki dekatyonlashgan shakldagi 10 – 25 % seolitdan tashkil topgan bo'lib, amorfli alyumosilikatda bir me'yorda taqsimlangan va ular mikrosfera yoki yumaloq shaklga ega.

Seolitlar kristall alyumosilikatlar–natriyli alyumokremnegellarni kristallab olinadi. Seolitning umumiy empirik formulasini quyidagicha ifodalash mumkin:

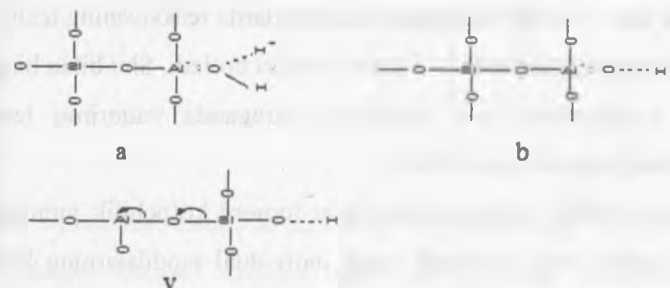


buy erda n – metall; M – valentligi; seolit uchun x = 3,1 – 6,0 ga teng.

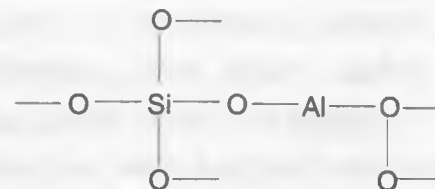
Seolitning strukturasi SiO_4 va AlO_4 tetraedrlardan tuzilgan. Alyuminiy atomlari yakka manfiy zaryadga ega, bu zaryad kristall panjaraning bo'shliqlarida joylashgan metall kationlari bilan qoplanadi. Bir valentli kationga ega bo'lgan seolitlar faol emas, chunki bunday kationlar AlO_4 tetraedrining zaryadini to'liq qoplaydi. Bir valentli kationning ikki yoki uch valentligiga almashtirilishi zaryadlarning dekompensatsiyalanishiga olib keladi va elektron juftning siljishi natijasida karbokationning hosil bo'lishi uchun etarli bo'lgan elektrostatik maydonning yuqori kuchlanishini vujudga keltiradi:



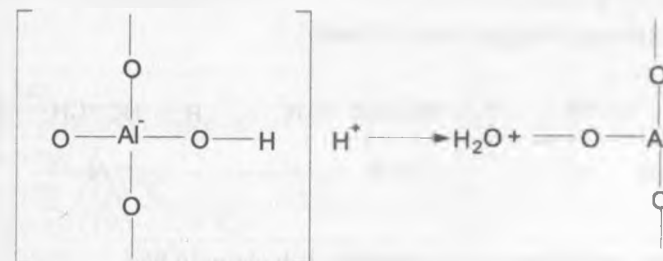
Seolitda taqsimlangan amorfli alyumosilikat o'zining faolligiga ega. Alyumosilikatning faol markazlari bo'lib, ular Brensted hamda Lyuis kislotalari hisoblanadi. Brensted kislotalari sifatida koordinatsion to'yinmagan alyuminiy atomi bilan xemosorbsiyalangan suvdan hosil bo'lgan proton (a), alyuminiy (b) yoki kremniy (v) atomi bilan bog'langan gidroksil guruhining protoni xizmat qilishi mumkin:



Quyidagi turdagi strukturalar aproton kislotali markazlar bo'lishi mumkin:



Protonli kislotalikning aprotonligiga o'tishi quyidagi sxema bilan ifoda etilishi mumkin:

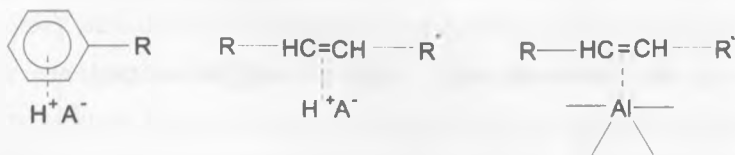


Protodonor markazlar eng katta ahamiyatga ega, chunki to'liq degidratlangan alyumosilikat deyarli faol emas. Seolit saqlagan alyumosilikatli katalizatorlarda metall kationining roli ehtimol protonning harakatchanligini va Brensted kislotali markazlarning qo'shimcha miqdorini hosil qilishdan iboratdir:



Shu sababli seolit saqlagan katalizatorlarda reaksiyaning tezligi amorf katalizatordagiga qaraganda 2–3 daraja yuqori bo'ladi. Shu bilan birga seolit saqlagan katalizatorlar sof seolitlarga qaraganda yuqoriroq termik va mexanik barqarorlikka ega bo'ladi.

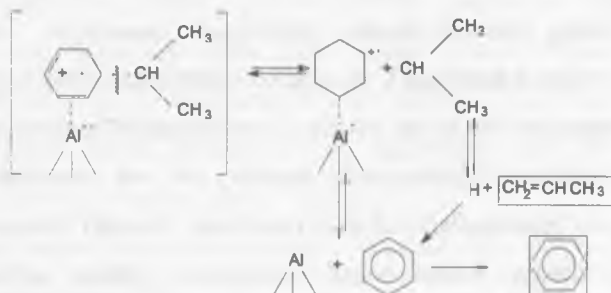
Karbokationli nazariyasining sifat tomoni ko'pchilik tomonidan tan olingan. Ammo unga asosanib hatto individual moddalarning krekingida ham mahsulotning miqdoriy chiqishini oldindan aytib bo'lmaydi. Shuni ta'kidlash kerakki, alyumosilikatli katalizatorlarning yuzasida karbokationlarining mavjudligi eksperimental yo'l bilan isbotlanmagan. Ehtimol, katalitik kreking vaqtida oraliq zarrachalar hosil bo'lib karbokationlar (σ – komplekslar) emas, balki uglevodorodlarning katalizatorning faol markazlari bilan hosil qilgan yuza kompleks birikmalari hisoblanadi. Bunday birikmalarga π – komplekslar kirishi mumkin, bu komplekslarning hosil bo'lishi uchun σ – kompleksning hosil bo'lishiga qaraganda kamroq energiya talab qilinadi:



Kation radikallarning ham hosil bo'lish ehtimoli bor:



Keyinchalik kation radikallar quyidagi sxema bo'yicha reaksiyaga kirishadi:



Neft sanoatida katalitik krekning. Alyumosilikatli katalizatorlarda sodir bo'ladigan katalitik krekning neftni qayta ishlash sanoatining ko'p tonnali jarayonlaridan biri bo'lib hisoblanadi. 300 – 500°C chegarasida haydaladigan turli neftlarning vakumli distilyatlaridan yuqori oktanli benzinni olish jarayonining maqsadli vazifasi bo'lib hisoblanadi. Katalitik krekningni seolit saqlagan katalizatorlarda 450–530°C da atmosfera bosimiga yaqin bo'lgan bosimda (0,07 – 0,3 MPa) olib boriladi.

Uglevodorodli gaz C₃ – C₄ fraksiyaning 75–90 % miqdorini o'zida saqlaydi.

Mahsulotlar	Mahsulotlarning chiqishi %	
	I	II
Quruq gaz	3,5	3,0
Propan – propilenli fraksiya	5,0	5,5
C₄ fraksiyasi	9,0	11,0
C₅ benzinni – 195 °C	39,0	47,0
Engil gazoyl (195 – 350 °C)	22,5	20,5
Og'ir gazoyl (> 350 °C)	15,0	9,0
Koks	5,0	4,0

Katalitik kreking qurilmalarida yuqori oktanli benzindan tashqari uglevodorodli gaz, engil va og'ir gazoyllar olinadi. Mahsulotlarning miqdori va sifati qayta ishlanayotgan xomashyo, katalizatorning tavsifi hamda jarayon tartibiga ham bog'liq bo'ladi.

Quyida seolit saqlagan katalizatorlarda katalitik kreking qurilmalarining material balansi keltirilgan (xomashyo – oltingugurtli neftning vakuumli distillyati I, shuning o'zi gidrotozalashdan keyin II):

Ajratgandan keyin uni alkillash, polimerlanish jarayonlarida, etilen, propilen, butadien, izopren, poliizobutilen, sirt faol moddalar va boshqa neftkimyoviy mahsulotlarni olishda ishlatiladi. Benzinli fraksiyani (195°C) avtomobil benzini uchun bazali komponent sifatida qo'llaniladi. Bu fraksiyaning tarkibida 25 – 40 % aren, 15–30 % alken, 2 –10 % sikloalkan va asosan izotuzilishli alkanlar 35– 60 : (mass.%) bo'ladi. Fraksiyaning oktan soni 78 – 85 ni (motor usuli bo'yicha) tashkil qiladi, 195°C dan yuqori haroratda qaynab chiqadigan komponentlar fraksiyalarga bo'linadi. Yoqilg'i varianti bo'yicha ishlatilganda: $195\text{--}350^{\circ}\text{C}$ – yengil gazoyl va $>350^{\circ}\text{C}$ – $195\text{--}270^{\circ}\text{C}$, $270\text{--}420^{\circ}\text{C}$ va qoldiq $>420^{\circ}\text{C}$. yengil gazoyl ($195\text{--}350^{\circ}\text{C}$) dizel yoqilg'isi komponenti sifatida hamda mazutlar olishda suyultiruvchi sifatida ishlatiladi. Parafinli xomashyodan olingan yengil katalitik gazoylning setan soni 45–56, naften – aromatikdan olinganniki esa – 25– 35 teng. $195\text{--}270^{\circ}\text{C}$ dagi fraksiyani flotoreagent sifatida, $270\text{--}420^{\circ}\text{C}$ dagi fraksiyani esa texnik uglerod ishlab chiqarish uchun xomashyo sifatida qo'llaydilar. Qoldiq mahsulotlarni ($>350^{\circ}\text{C}$ yoki $>420^{\circ}\text{C}$) qozonxona yoqilg'isi komponentlari yoki termik kreking jarayonlari va kokslash uchun xomashyo sifatida ishlatadilar.

12.3–§. Katalitik riforming

Katalitik riforming – benzinlarning detonatsiya barqarorligini oshirish va arenlarni, asosan benzol, toluol va aromatik kislotalarni olish uchun mo'ljallangan jarayon hisoblanadi. Jarayonni yuqori haroratda (500°C atrofida), vodorodning bosimi (1,5– 4 MPa) bo'lganda va kislotali hamda gidrogenlovchi–degidrogenlovchi funksiyalarni o'zida mujassam qilgan bifunksional katalizator ishtirokida amalga oshiriladi. Kislotali funksiyani asosan alyuminiy oksidi, gidrogenlovchi– degidrogenlovchi funksiyani esa VIII guruh metallari, asosan platina bajaradi.

Jarayonning kimyoviy asoslari. Katalitik riforming asosida uchta turdagi reaksiyalar yotadi:

1) Alkanlarni degidrotsiklizatsiyalash, alkilsiklopentanlarni degidroizomerizatsiyalash, siklogeksanlarni degidrogenlash yo'li bilan dastlabki xomashyoni aromatlash,

2) uglevodorodlarni izomerlash,

3) gidrokreking.

Katalitik krekingda bo'lgani kabi yuqorida nomlari keltirilgan riforming reaksiyalarini amalga oshirish benzinning oktan sonini oshishiga olib keladi.

Bifunksionalli katalizatorlarni qo'llash katalitik krekingga nisbatan riforming jarayonlarida karbokationning hosil bo'lishini ancha engillashtiradi. Chunki reaksiyaning boshlanishi uchun zarur bo'lgan alkenlar platinali katalizatorlarda alkan va sikloalkanlarning qisman degidrogenlanishidan hosil bo'ladi. Alkenlar undan keyin kislotali katalizatorida protonlanadi va karbokationlarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Shuning uchun riforming jarayonidagi kislotali

katalitik reaksiyalarning tezligiga katalitik krekingdagiga qaraganda yuqoriroq bo'ladi.

Alkanlarning o'zgarishlari. Riforing jarayonida alkanlarning izomerlanishiga, degidrotsikllanishiga va gidrokrekinglanishiga duchor bo'ladi.

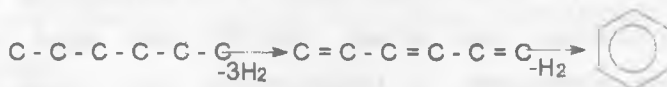
Alkanlarning izomerlanishi karbokationli mexanizm bilan boradi, bunda riforing sharoitida termodinamik barqarorroq bo'lgan kam tarmoqlangan izomerlar hosil bo'ladi. Izomerlanish tezligi alkanning molekulyar massasi oshishi bilan ortadi.

Degidrotsikllanish – riforingning asosiy reaksiyalaridan biridir, uning mohiyati alkanlarni arenlarga aylantirishdan iborat:

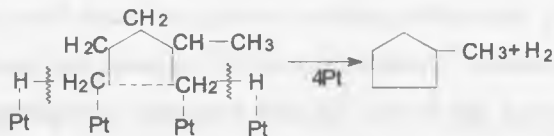


Degidrotsikllanish issiqlikning yutilishi (250 kJ/mol atrofida) bilan amalga oshadi, shuning uchun reaksiyaning muvozanat konstantasi harorat oshishi bilan ortadi. Bosim reaksiya muvozanatini chapga, ya'ni arenlarni gidrogenlash tomoniga siljitadi. Ammo amalda katalizatorida koksning to'planishini kamaytirish uchun jarayonni vodorodning yuqori bosimi ostida olib boradilar. 500 °C haroratda vodorodning bosimi 1,5 – 1,7 MPa bo'lganda n – geptanni toluolga konversiyalanishining muvozanatli darajasi 95 % ni tashkil qiladi.

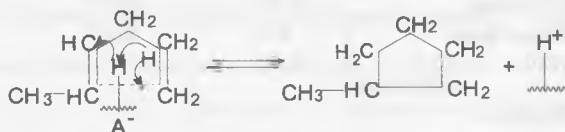
1. Platina katalizatori ishtirokida alkanlarni triengacha degidrogenlab, so'ngra uni platina yoki alyuminiy oksidida sikllash:



2. Platinada halqali oraliq kompleks orqali C_5 – sikllanish:



3. Platinada alkanlarni alkenlargacha degidrogenlash va alkenlarni alyuminiy oksidida sikllanib besh a'zoli halqani hosil qilishi. Reaksiya kelishilgan mexanizm bo'yicha boradi va bu mexanizm qo'shbog'ni kislotali markaz bilan protonlashni hamda shu vaqtning o'zida zanjirdagi uglerod atomidan protonni ajratib olishni o'z ichiga oladi:



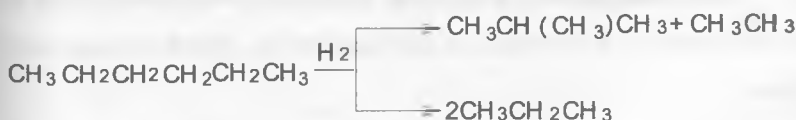
Hosil bo'lgan besh a'zoli sikllar kislotali markazlarda olti a'zoli larga izomerlanadi va so'ngra metallar ishtirokida arenlargacha degidrogenlanadi.

Eksperimental ma'lumotlar aromatlash jarayoni ko'rib chiqilgan barcha yo'nalishlar bo'yicha borishini isbotlaydi.

Agar dastlabki alkaning asosiy zanjirida oltitadan kam uglerod atomi bo'lsa, unda aromatlash jarayonidan oldin asosiy zanjir uzayishi bilan boradigan alkanlarning izomerlanishi sodir bo'ladi.

Alkanlarning degidrotsikllanishi natijasida halqada eng yuqori miqdorda metil guruhlarini saqlagan benzol va naftalinlarning gomologlari hosil bo'ladi.

Alkanlarning gidrokrekingi past molekulari birikmalarning hosil bo'lishiga olib keladi:



Riforming jarayonida gidrokrekingning roli faqat bitta ma'noga ega emas. Bir tomondan, alkanlar molekulyar massasining pasayishi oktan sonining oshishiga olib keladi, ikkinchi tomondan gidrokreking natijasida ancha ko'p miqdorda gaz holdagi mahsulotlar hosil bo'ladi, bu esa benzinning chiqishini kamaytiradi. Shunday qilib, gidrokreking roli chegaralangan bo'lishi kerak. Haroratga bog'liq bo'lgan holda 0,7 MPa da va xomashyo yetkazib berishning hajmiy tezligi 2 soat⁻¹ bo'lganda *n*-geksan riformingining natijalari quyida keltirilgan:

Riforming	474 °C	500 °C	525 °C
O'zgarish darajasi, %:	80,2	86,8	90,4
O'zgargan alkanlarga hisoblaganda chiqim, % (mol).	16,6	24,1	27,4
Arenlarning (benzol):			
Izomerlanish mahsulotlari:	58,0	36,9	23,4
Gidrokreking mahsulotlari:	25,0	38,0	49,0

Gidrokreking rolini kamaytirish uchun jarayonni mumkin qadar past bosimda olib borish maqsadga muvofiqdir, bu esa bir vaqtning o'zida arenlarni muvozanatli hosil bo'lishiga olib keladi. 510°C haroratda, hajmiy tezligi 1,5 soat⁻¹ bo'lganda va turli xil bosimda *n* – nonan riformingining (dastlabki nonanga nisbatan %da):

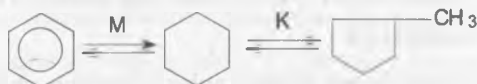
	0,7 MPa	2,1 MPa
C ₁ – C ₄	10,5	21,5
Aromatik bo'lmagan C ₅ va yuqori	19,0	20,0
C ₆	1,6	2,0
C ₇	3,1	5,8
C ₈	6,2	10,1
C ₉	54,5	36,4

Sikloalkanlarning o'zgarishi. Riforming sharoitida sikloalkanlar ham izomerlanish, arenlargacha degidrogenlash va gidrokrekingga duchor bo'ladi.

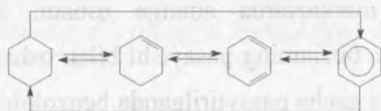
Olti a'zoli sikloalkanlar besh a'zoliarga karbokationli mexanizm bilan izomerlanadi:



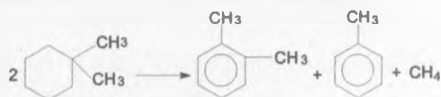
Katalitik krekingda bo'lgani kabi izomerlanishning muvozanati o'ngga to'liq siljigan bo'lsa ham, u reaksiya qaytardir, chunki olti a'zoli sikloalkanlar riforming sharoitida arenlargacha degidrogenlanadi, shu bilan birga muvozanat arenlar tomoniga juda ko'p siljigan bo'ladi:



Siklogeksanni metilsiklopentan va benzolga tanlab o'zgarishi reaksiya tezliklarining nisbati bilan aniqlanadi va katalizator komponentlarining faolligiga bog'liq bo'ladi. U izomerlanish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi, shuning uchun katalizatorning yuqori kislotaligi sababli metilsiklopentanning chiqimi ortadi. Degidrogenlash katalizatorning metalli komponentida sodir bo'ladi va metallning faolligi oshishi bilan benzol hosil bo'lish tezligi oshib boradi. Olti a'zoli siklogeksanning metallidagi adsorbsiyasi yo bir vaqtning o'zida oltita C-H bog'larning dissotsilanishi bilan yoki vodorod atomlarining birin - ketin tez uzilishi bilan sodir bo'lishi mumkin:



Reaksiya endotermik, shuning uchun harorat oshishi bilan arenlarning muvozanatli chiqimi oshadi. Siklogeksan gomologlarining degidrogenlanish tezligi siklogeksannikiga qaraganda yuqori bo'ladi. *Gem*-almashgan siklogeksanlar metil guruhining uzilishi yoki uning ko'chishi bilan aromatlanadi:

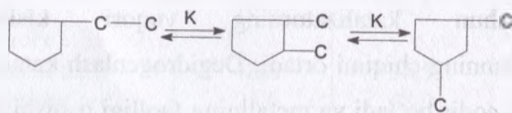


Bitsiklik olti a'zoli sikloalkanlar ham monotsikliklarga o'xshab degidrogenlanib naftalinning hosilalarini hosil qiladi.

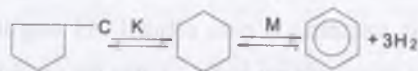
Olti a'zoli sikloalkanlarning gidrokrekingi ma'lum darajada alkanlar uchun keltirilgan sxema bo'yicha amalga oshadi. Riforming sharoitida olti a'zoli sikloalkanlar arenlarga degidrogenlanish tezligi boshqa reaksiyalarning (besh a'zolilariga izomerlanish va gidrokreking) tezligidan yuqori bo'ladi. Shuning uchun sikloalkanlarning tanlab arenlarga aylanishi deyarli 100 % ni tashkil etadi.

Besh a'zoli almashingan sikloalkanlar riforming sharoitida quyidagi reaksiyalarga kirishadi:

1. O'rinbosarlarning o'rniga qarab izomerlanish (oraliq karbokationlar orqali):

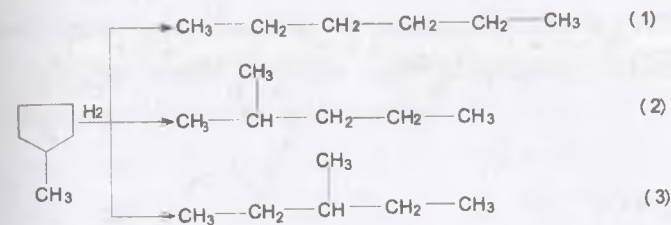


2. Degidroizomerlanish:

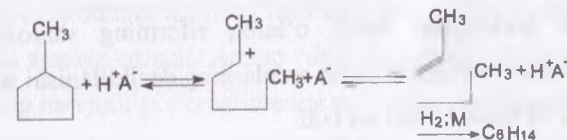


Birinchi reaksiyani katalizatorning kislotali markazlarida, ikkinchisi esa – metall faol markazlarda amalga oshadi. Benzolning chiqishi haroratining oshishi va bosimning pasayishi bilan oshadi. 500 °C haroratda bosim 3,6 dan 1,5 MPa gacha pasaytirilganda benzolning chiqishi 45 dan 90 % gacha oshadi. Siklopentanni siklopenten va siklopentadiengacha degidrogenlanishi deyarli bormaydi, chunki reaksiyaning tezligi degidroizomerlanishning tezligidan ancha past. Siklopentadien metallda mustahkam adsorbsiyalanadi va katalizatorni zaharlaydi.

3. Halqaning ochilishi (gidrokreking):



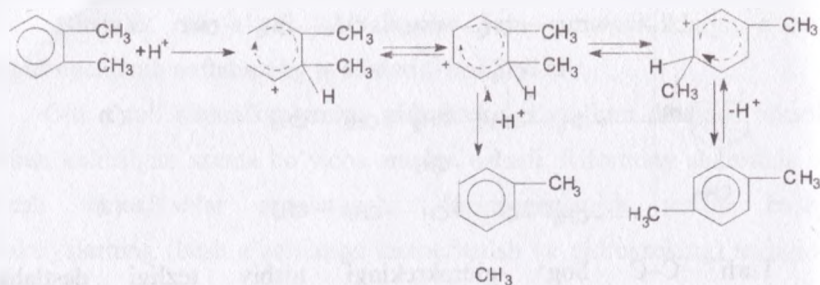
Turli C-C bog' gidrokrekingi nisbiy tezligi dastlabki uglevodorodning tuzilishi, katalizatorning xossalari va reaksiya sharoitlariga bog'liq bo'ladi, toza alyumoplatinali katalizatorida gidrogenoliz boradi va mahsulotning reaksiyalar (1), (2) va (3) bo'yicha chiqim nisbati 2,4:2,1:0 ga teng. Jarayon sharoitida platinaning qisman faolsizlanishi sodir bo'ladi va gidrogenoliz keyinchalik kislotali markazlarda karbokationli mexanizm bo'yicha boradi:



Reaksiyaning asosiy mahsuloti bo'lib *n*-geksan hisoblanadi.

Metilsiklopentanlarning degidroizomerlanishi reaksiyasining tezligi izomerlanish va gidrokrekinglarnikiga qaraganda yuqori bo'ladi, shuning uchun metilsiklopentanning riformingda benzolning chiqishi 60 – 70 % ni tashkil qiladi.

Arenlarning o'zgarishi. Almashinmagan birikmalar riforming jarayoni sharoitida barqarorroqdir. Metilalmashgan arenlar (toluol, ksilol) disproporsiyalanish yoki o'rinbosarlarning o'rniga qarab izomerlanishga duchor bo'ladi. Hozirgi zamon tushunchalariga ko'ra ksilollarning izomerlanishi π -elektron bulutning deformatsiyasi belgilangan karbokationlarning hosil bo'lishi orqali sodir bo'ladi:



π - elektronlar barqarorlashtiruvchi ta'sir ko'rsatadi va alkil aromatik karbokationlarning qayta guruhlanishi alifatiklarnikiga qaraganda kichikroq tezlik bilan amalga oshadi. Yon zanjirda 3 ta va undan ortiq uglerod atomlarini saqlagan alkil arenlar katalitik krekingga o'xshash bo'lgan sxema bo'yicha kislotali markazlarda dealkillanadi, so'ngra esa ajralib chiqayotgan alken metalda gidrogenlanadi.

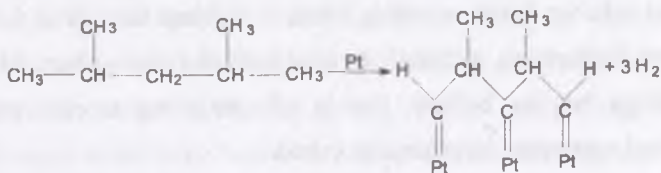
Katalitik krekingdan farqli o'laroq riforming sharoitida metalli katalizatorlarda ham metilalmashgan arenlarning dealkillanishi sodir bo'ladi. Natijada metan va benzol hosil bo'ladi.

Geteroatomlar N, S, O va metallar (Pb, As, Cu) ni saqlagan birikmalar. Bu birikmalar platinali katalizatorlarda qaytmas sorbsiyalanadi va uni tez zaharlaydi. Shuning uchun geteroatomli birikmalarning riforming xomashyosida bo'lishi maqsadga muvofiq emas: oltingugurtning miqdori 0,1 mg/kg ko'p bo'lmasligi, azotniki – 0,5 mg/kg gacha, Pb, As, Cu larning konsentratsiyasi 1 tonnaga bir necha milligrammdan ko'p bo'lmasligi kerak, getero organik va metall organik birikmalarni chiqarib yuborishi uchun riforming xomashyosini gidrotozalashga uchratiladi.

Olti a'zoli sikloalkanlarni arenlarga degidrogenlash reaksiyalari, n – alkanlarni izoalkanlarga va metilsiklopentanlarni siklogeksanlarga izomerlanish reaksiyalari ancha katta tezlikda boradi. Alkanlarning degidrotsikllanishi va gidrokreking ancha sekin sodir bo'ladi (14.3– jadval).

Katalizatorlarda koks hosil bo'lishi. Katalizator yuzasining koks bilan qoplanishi uning faolligini susaytiradi. Koks hosil bo'lish mexanizmi yetarli

darajada o'rganilmagan Platinada me'yordagi haroratlarda ($<427^{\circ}\text{C}$) koks ehtimol, quyidagi sxema bo'yicha uglevodorodlarning dissotsiyanish adsorbsiyasi natijasida hosil bo'lishi mumkin:



Yuzadagi faol markazlar vodorodga to'yinmagan ($N:S = 1,0 \div 1,5$), ular yuzada mustahkam bog'lanib turiladi va gaz fazasidagi vodorod bilan kvazistatsionar muvozanatda bo'ladi. Ancha yuqoriroq haroratda ($> 477^\circ C$) va atmosfera bosimi ostida C-C bog'larning dissotsilanishi sodir bo'ladi va metall yuzasida uglerod hosil bo'ladi, riformingning normal sharoitda katalizatorida uglerodning hosil bo'lishi aniq emas, chunki jarayon vodorod bosimi ostida amalga oshadi. Ammo riformingni real sharoitlarda yuzadagi birikmalarning mavjudligi eksperimental yo'l bilan isbotlangan.

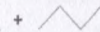
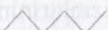
Modifikatsiyalangan alyuminiy oksidi o'zining ta'siri jihatidan katalitik krekingning alyumotsilikatli katalizatoriga o'xshaydi, ammo faolligi bir oz kamroq. Riforming katalizatorning kislotali markazlardagi koks hosil bo'lishi xuddi krekingga bo'lgani kabi polimerlanishi, vodorodni qayta taqsimlashi, sikllanish, kondensatsiya-lanish va to'yinmagan hamda aromatik birikmalarning boshqa reaksiyalari hisobiga amalga oshadi. Hosil bo'lgan koks alkenli va sikloalkenli fragmentlar bilan bog'langan politsiklik aromatik halqalardan tashkil topgan.

Platina va alyuminiy oksidida koks hosil bo'lishi mexanizmlarining barcha farqlariga qaramasdan ularning ta'siri bir-biri bilan bog'liq: platinada hosil bo'ladigan to'yinmagan uglevodorodlar, Al_2O_3 da koks manbai bo'lib xizmat qiladi. Platinadagi uglerod qatlamlar Al_2O_3 ga ko'chishi mumkin.

Boshqa tomondan, zichlanish mahsulotlari, xususan kislotali markazlarda hosil bo'ladigan politsiklik arenlar ancha harakatchan bo'lib, metall katalizatorlarning faol markazlarini qoplashi mumkin. Shunday qilib, koks hosil qilishga katalizatorning ikkala funksiyasi ham ta'sir ko'rsatadi. Katalizator faolligining yo'qolish darajasi ham platinaning ham Al_2O_3 ning kokslanishiga bog'liq bo'ladi, chunki riformingning asosiy reaksiyalari bifunksional mexanizm bilan amalga oshadi.

12.3 jadval

Katalitik riforming reaksiyalarining nisbiy tezligi va issiqlik effektlari:

Reaksiya turi	Uglevodorodlar o'zgarishining nisbiy tezligi		ΔH kJ/mol
	C_6	C_7	
 $\rightarrow$ 	100	120	+221
 $\rightarrow$ 	10	13	-4,6
 $\rightarrow$ 	10	13	-15,6
 $\rightarrow$ 	5	3	-43,9
 $\rightarrow$ 	3	4	-56,4
 $\rightarrow$ 	1	4	+260
 $\rightarrow$  + 			
 $\rightarrow$ 			

Jarayonning katalizatorlari. Eng ko'p qo'llaniladigan katalizatorlar bifunksionalli, alyumo platinali katalizatorlar hisoblanadi, ularda platina mayin dispersli holatda alyuminiy oksidining ustini qoplagan. Platina

gidrogenlash va degidrogenlash reaksiyalarida faoldir. U arenlarning hosil bo'lishiga va oraliq alkenlarning gidrogenlanishiga ko'maklashadi. Katalizatorlarda platinaning miqdori odatda 0,3–0,65 % ni tashkil qiladi. Platinaning konsentratsiyasini oshirish katalizator faolligini va benzin oktan sonining oshishiga olib keladi. Ammo platinaning miqdorini ko'p bo'lishi ham maqsadga muvofiq emas, chunki bunda benzinning chiqishini kamaytiradigan arenlarning dimetillanishi va sikloalkanlarning parchalanishi reaksiyalarining roli oshadi. Katalizator faolligini yo'qolishiga asosiy sabab ularning kokslanishidir, shuning uchun uning barqarorligini oshirish koks hosil bo'lishiga ta'sir ko'rsatadigan modifikatsiyalangan qo'shimchalarni kiritish bilan amalga oshiriladi.

Oxirgi yillarda katalitik riformingning rivojlanishi platina-reniyli katalizatorlar ishlab chiqish bilan bog'liqdir. Bu katalizator-larning tarkibida 0,3 – 0,6 % platina va 0,3 – 0,4 % reniy bor. Reniy platina bilan qotishma hosil qiladi va platina faolligining yo'qolishiga to'sqinlik qiladi, alkenlarni gidrogenlash yo'li bilan koks hosil qilishni kamaytiradi. Bimetalli katalizatorlarni qo'llash riforming bosimini 3,5 dan 1,5 – 2,0 MPa gacha pasaytirishga va oktan sonini 95 (tadqiqot usuli bo'yicha) bo'lgan benzinning chiqishini taxminan 6 % ga oshirishga imkon beradi.

Riforming jarayonining kelajakda takomillashishi tarkibida reniydan tashqari iridiy, germaniy, qalay, qo'rg'oshin va boshqa metallar hamda nodir yer elementlari – lantan, seriy, neodim qo'shimchalarni saqlagan polimetalli katalizatorlarni ishlab chiqish yo'li bilan amalga oshadi. Iridiyning ta'siri ko'p hollarda reniyning ta'siriga o'xshaydi. Germaniy, qalay, qo'rg'oshin katalitik jihatdan faol emas, ularni gidrogenoliz reaksiyalari (arenlarni demetillash, sikloalkanlarni parchalash)da katalizatorning faolligini kamaytirish uchun qo'llaydilar, ya'ni ular selektiv zahar rolini o'ynaydi. Oldinroq shu maqsadda katalizatorni oltingugurt bilan o'lchangan zaharlash o'tkazilgan. Polimetalli katalizatorlar bimetalli katalizatorlarning

barqarorligiga egadir, ammo ular yaxshiroq tanlash qobiliyati bilan tavsiflanadi va benzinning ancha yuqori chiqimini ta'minlaydi. Polimetalli katalizatorlar xizmat qilish muddati 6– 7 yilni tashkil etadi.

Shu bilan birga polimetalli katalizatorlarning afzalliklarini amalga oshirish uchun xomashyoni mukammalroq tayyorlashni (zaharlardan tozalash, quritish va boshqa) talab qilinadi.

Riforming katalizatorining kislotali funksiyasini alyuminiy oksidi bajaradi. U izomerlanish, gidrokreking va degidrotsikllanish reaksiya-larida katalizatorning faolligini belgilaydi. Al_2O_3 yuzasining kislotaligi Lyuis va Brensted markazlari bilan belgilangan. Brensted kislotaligi xemosorbsiyalangan suvning yoki protondonor OH–guruhlarining protonlari bilan aniqlanadi. Qizdirish yo'li bilan OH– guruhlarini qisman yo'qotganda yuzada koordinatsion – to'yinmagan Al^{3+} ionlari qoladi, ular esa Lyuisning kislotaligi markazlari bo'lib hisoblanadi. Kislotaligini oshirish uchun alyuminiy oksidiga 0,5–2 % xlor kiritiladi. Xlor yuzadagi gidroksil guruhlarini bir qisimning o'rini oladi va Al^{3+} kationi bir vaqtning o'zida ikkita har xil anion bilan bog'langan bo'ladi, bunda elektronli simmetriya buziladi va O–N bog'idan elektronlarni kamayishi ketishi kuzatiladi. Shu tufayli vodorodlarning harakatchanligi oshadi. Ish jarayonida xlorning bir qismi asosan xomashyoda bo'lgan namlik bilan o'zaro ta'siri natijasida yo'qoladi. Shuning uchun riforming xomashyosiga qo'yiladigan talablaridan biri bu suvning miqdori 10^{-3} % dan oshmasligi kerak, xlorning mumkin bo'lgan yo'qotishlarini qoplash uchun xomashyo doimo yoki vaqti–vaqti bilan organik xlorli birikmalar (dixloretan, uglerod tetraxlorid yoki etilxlorid) ma'lum miqdori kiritiladi.

Katalizator uzoq vaqt ishlatilganda platina kristallarining yopishishi va 5– 7 nm dan 20 nm gacha yiriklashishi sodir bo'ladi. Bir vaqtning o'zida tashuvchi (Al_2O_3)ning solishtirma yuzasi ham 120 dan 83 m^2/g gacha pasayadi, bu esa faol markazlarning sonini kamaytiradi. Platinaning yuqori

dispersligi platina va alyuminiy oksidi bilan hamda ba'zi bir metallar promotorlar bilan kompleks birikmalar hosil qiluvchi xlor qo'shimchalari bilan saqlanib turiladi. Xomashyodagi oltingugurt, azot, suvning borligiga unchalik talabchan bo'lmagan katalizatorlar ishlab chiqilyapti, bu katalizatorlarda platina seolitga kiritilgan. Katalizator-ning qayta tiklanishi (regeneratsiya)ni koks kuydirgandan keyin xlorli oksidlash bilan amalga oshiradilar.

Riformingning asosiy reaksiyalari birinchi tartibli reaksiyalar hisoblanadi. Turli katalizatorlardagi riformingning matematik ifodasi bir xil bo'lishi kerak, faqatgina har bir katalizatorga xos bo'lgan doimiyliklarni raqamli ma'nosi turlicha bo'ladi. modellash tirish uchun riformingning yuqoridagi sxemasi qabul qilingan (12.1 rasm).

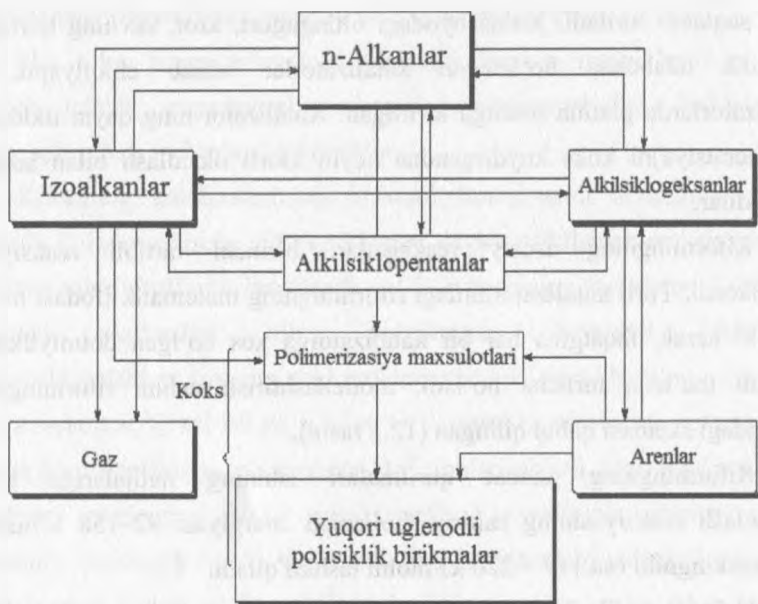
Riformingning sanoat qurilmalari ishining natijalariga ko'ra aromatlash reaksiyasining zahiri faollanish energiyasi 92–158 kJ/molni, gidrokrekingniki esa 117 – 220 kJ/molni tashkil qiladi.

Hajmiy tezlikni oshishi bilan riforming jarayonida tez boradigan reaksiyalar sikloalkanlarni degidrogenlash, og'ir alkanlarni gidrokrekinglash va uglevodorodlarni izomerlash ustunlik qiladi. Alkanlarni degidrotsikllanish, arenlarni dealkillash va yengil uglevodorodlarni gidrokreking reaksiyalarining roli pasayadi. Turli reaksiyalar orasidagi nisbatlarning o'zgarishi natijasida benzinning chiqimi ortadi, ammo uning oktan soni kamayadi.

Quyida katalitik riforming benzinning chiqishi va xossalari ning jarayon hajmiy tezligiga bog'liqligi ifodalangan:

Hajmiy tezlik, soat ⁻¹ :	2	3	4
Depropanlashgan benzinning chiqishi, %:	91,8	93,9	95,1
Benzinni oktan soni: (tadqiqot usuli bo'yicha)	85,0	81,0	76,0
Arenlarning hajmiy miqdori, %:	43,0	40,5	38,0

Sanoat sharoitida hajmiy tezlikni xomashyo tarkibi va jarayonning vazifasiga qarab 1–3 soat⁻¹ oralig'ida saqlab turadilar.



12.1 rasm. Riforing sharoitida uglevodorodlar o'zgarishlarining sxemasi.

Sanoatda katalitik riforing. Sanoatda riforingni benzin fraksiyalarining oktan sonini oshirish uchun neftkimyosi sintezi uchun qimmatbaho xomashyo bo'lgan individual arenlarni olish uchun qo'llaniladi. Jarayon vodorod saqlagan gaz muhitida (70–90 % (hajm) N_2 , qolganlari quyi uglevodorod) quyidagi sharoitda: harorat 520 – 540 °C, bosim 1,5 – 4MPa, xomashyoni yetkazib turish hajmiy tezligi 1–3 soat⁻¹, aylanib turadigan vodorod saqlagan gaz miqdorining xomashyoga nisbati 1000 – 1800 m³/m³ bo'lganda o'tkaziladi.

Xomashyo sifatida katalitik riforing uchun odatda neftning birlamchi haydash fraksiyalarini ishlatadilar. Riforing xomashyosiga chuqur tozalashdan keyingi ikkilamchi jarayonlarda (termik kreking, kokslash, katalitik va gidrokreking) benzinlarni olish mumkin.

Riforming xomashyosining fraksion tarkibi jarayonning vazifasiga bog'liq bo'ladi, agar jarayonning maqsadi arenlar (benzol, toluol, ksilol)ni olish bo'lsa, unda C_6 (62–85 °C), C_7 (85–105 °C) va C_8 (105–140 °C) uglevodorodlarni saqlagan fraksiyalardan foydalanadilar. Agar jarayonni yuqori oktanli benzin olish maqsadida o'tkazsalar, unda C_7 – C_9 uglevodorodlarga to'g'ri keladigan 85 – 180 °C dagi fraksiya xomashyosi sifatida ishlatiladi.

Riformingning asosiy mahsulotlaridan biri vodorod saqlagan gaz va suyuq fraksiya (riformat) hisoblanadi. Vodorodning qisman aylanib turadigan vodorod saqlagan gazning yo'qotishini qoplash uchun ishlatadilar. Vodorodning ko'p qismini neft mahsulotlarini gidrokreking va gidrotozalash qurilmalariga yuboradilar. Miqdori 90 % bo'lgan texnik vodorodning hajmiy chiqishi platina–reniyli katalizatoridagi riforming jarayonida 1,3–2,5 % ni tashkil etadi. Vodorod saqlagan gazdan barqarorlashtirishda (C_1 – C_2 yoki C_1 – C_3) va suyuq (C_3 – C_4) gazlar ajratib olinadi.

Riformat avtomobil benzinlarining yuqori oktanli komponenti (motor usuli bo'yicha oktan soni 85 yoki tadqiqot usuli bo'yicha 95) sifatida qo'llaydilar yoki arenlarni ajratib olishga yuboradilar.

Katalitik riforming benzini 50–70 % aren, 30 % ga yaqin n - va izoalkan, 10–15 % sikloalkan va 2 % to'yinmagan uglevodorodlarni saqlaydi.

Katalitik riforming benzini juda ko'p qurum hosil bo'lishiga olib keladigan arenlarning ko'pligi tufayli avtomobillarning yoqilg'isi sifatida ishlatishga yaramaydi va ularni kompaudirlashga ishlatiladi.

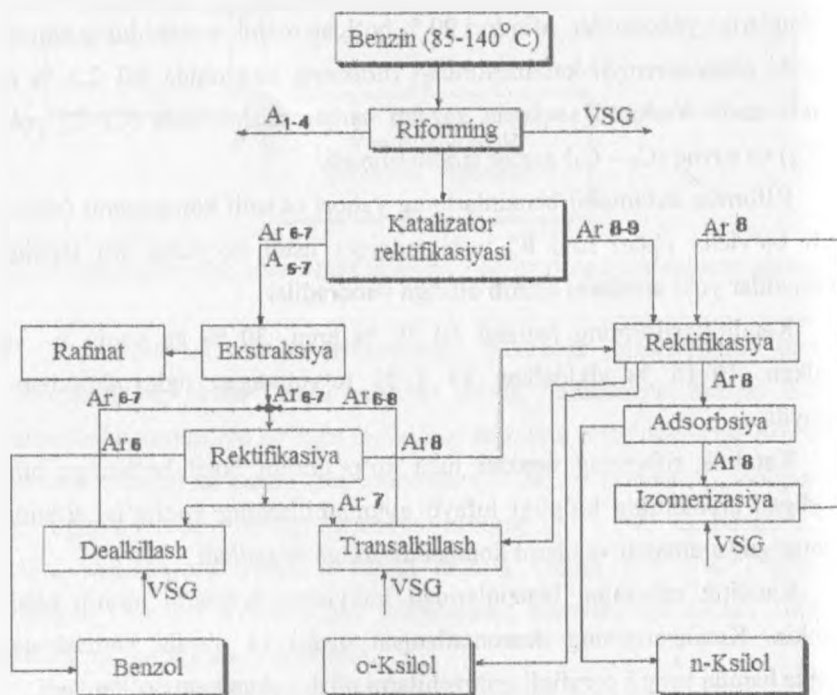
Katalitik riforming benzinlaridan individual arenlarni ajratib olish mumkin. Katalizatlarning dearomatlangan qismi va piroliz xomashyosi sifatida hamda yengil parafinli erituvchilarni olish uchun ham qo'llaniladi.

Neft kimyoviy mahsulotlari hamda arenlar sifatida eng ko'p ahamiyatga ega bo'lganlari benzol, o - va n - ksilollar olinadigan xom ashyodir. Arenlarni ajratish uchun hamda riformatlarni qimmatbaho mahsulotlarga aylantirish uchun ishlab chiqarishning komplekslari

yaratilgan. Bunday komplekslardan birining varianti 12.2– rasmda keltirilgan.

Bunday kompleksdagi bosh jarayon odatda katalitik riformingdir. Jarayonni qattiy rejimda o'tkazganda 70 %ga yaqin arenlarni saqlagan riformat olinadi. ulardan benzol – 3,0 %, toluol – 22,0 %, ksilollar – 35,0 %, $C_9 - C_{10}$ arenlar – 9,5 % tashkil qiladi. Riformatni ikkita fraksiyaga: yengil va og'irga bo'ladilar. yengili $C_5 - C_8$ alkan va arenlar (benzol va toluol)ni, og'iri esa – asosan $C_8 - C_9$ arenlarni saqlaydi.

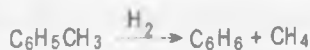
yengil fraksiya sulfolan bilan ekstraksiyalanadi. Olingan ekstrakt dealkillash va transalkillash mahsulotlari bilan birga faolligida $170-180^{\circ}\text{C}$ da $0,7-1,0$ MPa bosimda alkenlardan tozalanadi.



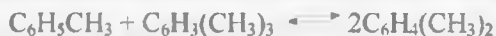
12.2 rasm. Arenlarni kompleks ishlab chiqarish sxemasi.

A 1–4 – alkanlar; A 5–7 – alkanlar; Ar 6 – benzol; Ar 7 – toluol; Ar 8–9 – arenlar; VSG – vodorod saqlagan gaz.

Tozalangan mahsulotni rektifikatsiyalab tovar holidagi benzol, toluol, ksilollarga ajratiladi. Toluolning bir qismi termik gidrodealkillash bo'limiga kelib tushadi, u yerda 670–760 °C da vodorodning bosimi 3 MPa bo'lganda benzol oladilar:



C₇ va C₉ arenlarni benzol va ksilollarga aylantirish uchun kompleks tarkibiga transalkillash bo'limi kiritilgan. Reaksiyani kislotali katalizatorlarda 500°C da 3 MPa bosimda o'tkazadilar:



Transalkillash bilan birga bu sharoitda toluolning disporsiyalanishi sodir bo'ladi:



Gilda tozalangandan keyin reaksiya mahsulotlari rektifikatsiyalashga kelib tushadi.

Riforimatning og'ir fraksiyasi (izomerlanish mahsulotlari bilan aralashmada) faol gilda to'yinmagan uglevodorodlardan tozalaydilar va aniq rektifikatsiyalashga yuboradilar. Transalkillash mahsulotlarining ksilolli fraksiyasi ham o'sha yerga kelib tushadi. Aniq rektifikatsiyalashda tovar *orto*-ksilolni ajratib chiqaradilar, C₉ arenlarni transalkillashga, C₈ arenlarning aralashmasi (*n*-va *m*-ksilollar va etilbenzol)ni esa *n*-ksilolli ajratib olish uchun adsorbsiyalanishga yuboradilar. Adsorbsiya seolitlarda amalga oshadi (Pareks jarayoni). *m*-Ksilol va etilbenzolning qolgan qismi kislotali tashuvchida platinani saqlagan bifunksionalli katalizatorlarda 400–450°C da 1,4–2,4 MPa bosimda izomerlanadi. Izomerlanish mahsulotlari qaytib rektifikatsiyalanish jarayoniga yuboriladi. Quvvatida bir yilda 890 ming.t. bo'lgan kompleks qurilmada 85–140°C dagi fraksiyaning katalitik

riformingida yiliga 126 ming tonna benzol va 165 ming tonnadan o- va n-ksilollar olinadi.

Quyida maqsadli mahsulotlarning hosil bo'lish manbalari keltirilgan:

	Benzol	o-ksilol	n-ksilol
Riforming	16	55	35
Dealkillash	52	—	—
Transalkillash	32	15	15
Izomerlanish	—	30	50

12.4-§. Yoqilg'ining yuqori oktanli komponentlari sintezi

Tadqiqot usuli bo'yicha oktan soni 93–98 bo'lgan yuqori sifatli benzin (Ai-93, Al-98) larni olish uchun arenlarning miqdori 65 – 70 % bo'lgan qattiq sharoitdagi riforming katalizatini oktan soni 85–90 past bo'lmagan tarmoqlangan alkan (izokomponent)lar bilan suyultirish kerak. bunday mahsulotlarni yengil uglevodorodlar va neft gazlarning izomerlanish, alkillash va polimerlanishi jarayonlarida oladilar.

Kompaundirlangan (moddalarning kimyoviy birikmagan aralashmasi) benzinlarda arenlar qulay miqdori 35– 45 % ni tashkil qiladi. Tetraetil qo'rg'oshinning miqdoriga qattiq talab qo'yilgani bilan izokomponentlarning olish jarayonlari ahamiyati oshmaydi.

C₄ – C₆ alkanlarning izomerlanishi. Neftni qayta ishlash sanoatida izomerlanish reaksiyalari keng tarqalgan. Katalitik kreking va riforming jarayonlarini ko'rib chiqishda bu reaksiyalarga e'tibor bermasdan bo'lmaydi; bundan tashqari ular mustaqil ahamiyatga ega va motor yoqilg'ilari komponentlarining oktan sonini oshirish uchun hamda C₄ va C₅ individual izoalkanlarni olish uchun qo'llaniladi. Izobutan alkillash jarayonida hamda metil – uchlamchi butil efirini sintez qilishda qo'llaniladigan izobutilenni olish uchun ishlatiladi. Izopentanni neftkimyo sanoati uchun izopren olish maqsadida degidrogenlaydilar.

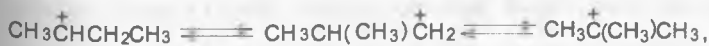
Benzinning yuqori oktanli komponentini $C_4 - C_6$ fraksiyasi to'g'ri haydash benzinining eng yengil qismini izomerlab olinadi. Yuqori alkanlarning izomerlanishi oktan sonining sezilarli darajada oshishiga olib kelmaydi. shu bilan birga uzun zanjirli kam tarmoqlangan alkanlar reaktiv va dizel yoqilg'ilarning hamda moyli fraksiyalarning muhim komponentlari bo'lib hisoblanadi. Ularning qotish harorati past bo'lib, yaxshi setan va qovushqoq – haroratli tavsifga ega. Yuqori molekulyar alkanlarning izomerlanishi yoqilg'i va moylarning sifatini oshiradi va bir qator hollarda neft fraksiyalarining deparafinlanishi bilan muvaffaqiyatli raqobat qiladi.

Jarayonning termodinamikasi, kinetikasi va mexanizmi. Normal va tarmoqlangan alkanlar aralashmasida termodinamik muvozanat harorat oshishi bilan tarmoqlanmagan va kam tarmoqlangan strukturalar tomon siljigan bo'ladi, alkanlarning izomerlanishi ekzotermik jarayon, ammo ajralib chiqayotgan issiqlik miqdori katta emas 6– 8 kJ/mol ga teng.

Katalitik izomerlanish odatda faollanish energiyasi ≈ 40 kJ/mol bo'lgan birinchi tartibli reaksiya kabi amalga oshadi. Kislotali katalizatorlar ishtirokida izomerlanish zanjirli karbokationli mexanizm bilan sodir bo'ladi. jarayonning birinchi bosqichi – R^+ karbokationning hosil bo'lishi katalizator bilan belgilanadi. So'ngra zanjirmi uzatish bosqichi boradi:

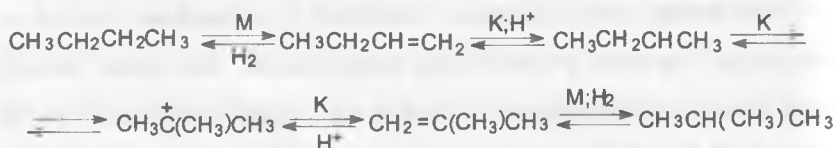


Keyingi ikkita reaksiya zanjir halqasi bo'lib hisoblanadi:



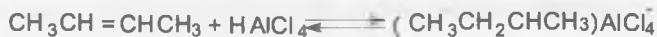
Bu halqaning takrorlanishi bilan zanjirning rivojlanishi amalga oshadi. Zanjirning uzilishi protonni karbokationdan katalizatorga o'tishi natijasida sodir bo'ladi.

Elektron turdagi katalizator (gidrogenlash va degidrogenlash) ishtirokida molekularlarning boshlang'ich dissotsialanishini ruxsat etuvchi radikal mexanizmining ehtimoli ko'proqdir. Bifunksionalli katalizator-dagi izomerlanish mexanizmini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin: avval metall katalizator (M)ning faol markazida normal alkanning degidrogenlanishi sodir bo'ladi, so'ngra esa kislotali markaz (K) da hosil bo'lgan alken karbokationga aylanadi, izomerlanadi va protonni katalizatorga bergandan keyin tarmoqlangan alken shaklida ajralib chiqadi. Alken esa metallda gidrogenlanadi:



Kislotali faol markazda kation, anion bilan ionli juft holatda bo'ladi. butan izomerlanganda qo'shimcha mahsulotlar bo'lmaydi. Pentan va uglerod atomlarining soni ko'p bo'lgan alkanlarning izomerlanishidan dastlabki uglevodoroddan yengilroq va og'irroq bo'lgan alkanlarni va alken hamda sikloalkanlarni oladilar. Qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lishini oraliq alkenlarni alkillash, sikllanish, vodorodning qayta taqsimlanishi hamda uglerod atomlarining soni katta bo'lgan karbokationlar parchalanishi bilan tushuntiriladi.

Izomerlanish katalizatorlari. Sanoat jarayonining ilk modifikatsiyalarida izomerlanish promotor sifatida alken va quruq vodorod xloridni qo'llash bilan alyuminiy xloridi yoki bromidida amalga oshirilgan. Karboniy ionlari quyidagi sxema yordamida hosil qilingan:

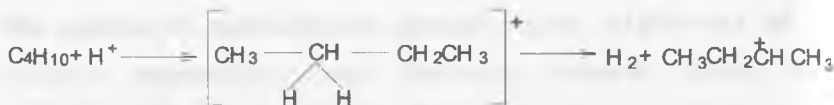


Jarayon ancha past harorat $90-120^{\circ}\text{C}$ da amalga oshiriladi va reaksiya muvozanati tarmoqlangan alkanlar tomoniga siljigan bo'ladi. Bu jarayonning kamchiliklariga quyidagilar kiradi: katalizatorning yuqori korrozion agressivligi, uglevodorodlarni katalizatoridan qiyinchilik bilan ajralishi, ko'p miqdorda qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lganligi sababli jarayon tanlanuvchanligining pastligi, katalizatorning gidrolizlanishi va uglevodorodlarda erishi natijasida uning ko'p miqdorda yo'qolishi taxminan 1 %.

Bu kamchiliklar uning sanoatdagi ahamiyatining yo'qolishiga olib keladi. Hozirgi alkanlarni izomerlash sanoat katalizatorlari riforming katalizatorlari turidagi «metall-tashuvchi» bifunktsionalli tizimdir. Katalizatorni metalli komponenti sifatida platina yoki palladiy tushuvchi sifatida – ftorlangan yoki xlorlangan alyuminiy oksidi, alyuminiy oksidi matritsasiga kiritilgan amorf yoki kristall alyumosilikatlar qo'llaniladi. Katalizator koksylanishini oldini olish uchun jarayonini vodorodning 1,4– 4 MPa bosimi ostida olib boradilar. Tarkibida 1–2 % xlor yoki ftorni saqlagan birinchi alyumoplatinali katalizatorlarning faolligi uncha yuqori bo'lmagan, shuning uchun jarayon yuqori harorat ($350-400^{\circ}\text{C}$) da olib boriladi, bu esa termodinamik jihatidan izomerlanish darajasini pasaytiradi. Bu jarayon texnikada yuqori haroratli izomerlanish nomini oldi. Katalizator faolligini oshirish va ishchi haroratlarni $230-280^{\circ}\text{C}$ gacha pasaytirish metallotseolitli katalizatorlarga o'tishda tashuvchining kislotaligini oshirish yo'li bilan erishildi (o'rta haroratli izomerlanish). Tarkibida 7 – 10 % xlorini saqlagan alyuminiy oksidida platinali yoki palladiyli katalizatorlar eng yuqori faollikka ega. Ular reaksiyani $100-200^{\circ}\text{C}$ haroratda o'tkazishga imkon beradi (past haroratli izomerlanish). Bifunksionalli katalizatorlarda, katalitik riforming-niki kabi bo'lganday, izomerlanishning zarur shartlari bo'lib xomashyo va vodorod saqlagan gazni katalizatorni zaharlaydigan namlik,

oltingugurt, azot va kislorod qo'shimchalaridan tubdan tozalash hisoblanadi. Katalizatorlarda galogenning yo'qolishini qoplash uchun xomashyoga bir oz miqdorda galogen saqlagan birikmalar kiritiladi.

Oxirgi vaqtlarda izomerlanish katalizatorlari sifatida «o'ta kislotalar», ya'ni $\text{HF}-\text{BF}_3$, $\text{HF}-\text{SbF}_5$, $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ va boshqalar taklif qilindi. Bu katalizatorlar ishtirokida vodorod atmosferasida alkanlarning izomerlanishi $20-50^\circ\text{C}$ haroratga tez amalga oshadi. Kation to'g'ridan – to'g'ri alkanlardan hosil bo'ladi:



Ammo bu katalizatorlar ham sanoat miqiyosida ishlatilmaydi.

Hozirgi vaqtda past va yuqori haroratda izomerlanish jarayonlari katta ahamiyatga ega.

Izoalkanlarni alkenlar bilan alkillash. Neftni qayta ishlash sanoatida izobutanni alkillash jarayoni yuqori oktanli benzinning komponentini olish maqsadida qo'llaniladi. Alkilat eksplutatsion xossalarning qulay kompleksiga ega bo'ladi, izobutanni buten bilan asosiy alkillash mahsuloti 2,2,4 – trimetilpentening oktan soni 100 deb qabul qilingan.

Tarmoqlangan alkanlarni alkenlar bilan alkillash umumiy holda quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



Reaksiya issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi ($85 - 90 \text{ kJ/mol}$), shuning uchun jarayonni past haroratda olib borish afzalroqdir.

Kislotali katalizatorlar ishtirokida alkillash mexanizmi – karbokationli – alkillashdir.

Birinchi bosqichda alken (buten –2) katalizator protoni bilan o'zaro ta'sirlashadi:



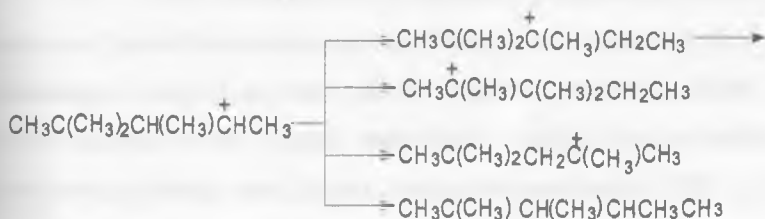
Butilli kation tarmoqlangan alkan ta'sirlashadi:



Hosil bo'lgan uchlamchi butil karbokationi alken molekulasiga birikadi:



Ikkilamchi alkil karbokation ancha barqaror bo'lgan uchlamchiga aylanadi:



Izomerlangan ion tarmoqlangan dastlabki alkan bilan reaksiyaga kirishib reaksiyaning oxirgi mahsuloti bo'lgan izooktanlar va yangi karbokationlarni hosil qiladi:



Uchlamchi karbokationning alken molekulasiga birikish reaksiyasi, ikkilamchi oktil karbokationining izomerlanish va oxirgi mahsulotlarning hosil bo'lish reaksiyalari zanjir halqasi bo'lib hisoblanadi, bu zanjir halqasining takrorlanishi zanjirli jarayonga olib keladi.

Protonni karbokationdan kislota anioniga o'tish paytida zanjirning uzilishi sodir bo'ladi:



Alkillash paytida bir qator qo'shimcha reaksiyalar kuzatiladi, ular quyidagilar: destruktiv alkillash, alkenlarni polimerlanishi, alkenlarni katalizator (sulfat kislota) bilan o'zaro ta'sirlashib murakkab efirlar (alkenlarni sulfolash) hosil qilishidir.

Destruktiv alkillash oraliq karbokationlarning β -parchalanishi natijasida sodir bo'lib, $C_3 - C_7$ uglevodorodlarning hosil bo'lishiga olib keladi. Haroratning pasayishi bilan bu jarayonning roli ham kamayadi. Alkenlarni polimerlash C_8 ga qaraganda molekulyar massasi kattaroq bo'lgan mahsulotlarning hosil bo'lishiga olib keladi. Polimerlanish jarayonlarini izobutanning ortiqcha miqdori sekinlashtiradi.

Uglevodorodlar suyuq fazada bo'lgani uchun alkillashni bosim ostida olib borildi. Jarayon geterogen bo'lib, reaksiya kislota – uglevodorod emulsiyasida sodir bo'ladi, katalizator sifatida qo'llaniladigan kislotalar (H_2SO_4 , HF) uglevodorodlarda kam eriydi, kam qutbli uglevodorodlar muhitida esa teskari ion bo'lmasa, karbokationlar yashay olmaydi. shuning uchun reaksiya fazalarning ajralish chegarasida yoki kislota muhitida (yupqa pardada) sodir bo'ladi.

Alkillash jarayoni uglevodorodli fazadan kislotali fazaga reagentlarning massali yetkazilishi bilan belgilanadi, shu sababli bir jinsli emulsiyani hosil qilish uchun zarur bo'lgan intensiv aralashtirish muhim rol o'ynaydi.

Alkillash katalizatorlari. Yuqori oktanli alkilatlamni olishda sulfat va vodorod fluoridli kislotalar katalizator sifatida asosiy ahamiyatga ega. Odatda alkillash uchun sulfat kislota (96 – 98 %) ni qo'llaydilar. Keyinchalik sulfat kislota konsentratsiyasining oshirilishi uglevodorodlardagi oksidlanish va sulfolash jarayonlari rolining oshishiga olib keladi. Kislota konsentratsiyasining kamayishi uning alkillash reaksiyasidagi faolligini kamaytiradi, alkenlarning sulfat kislota-dagi eruvchanligi izobutanning

eruvchanligiga qaraganda ancha katta bo'lganligi sababli alkenlarning polimerlanish reaksiyasi tezligi sezilarli darajada ortadi. Bundan tashqari, kislota suyuqlashtirish jihozlarga korroziyalanish xavfini tug'diradi. Sulfat kislotaning jarayon davomida konsentratsiyasini pasaytirish (va demak faolligini ham) xomashyo saqlagan va uglevodorodlarning qisman oksidlanishidan hamda kam darajada oksidlash va sulfolash mahsulotlari hisobiga hosil bo'ladigan suv yordamida suyuqlashtirish bilan belgilangan. Sulfat kislotaning qo'shimcha jarayonlardagi sarfi 1 t. alkilatga 100–160 kg ni tashkil qiladi.

Vodorod fluorid sulfat kislotaga qaraganda izobutanni ancha yaxshiroq eritadi, shuning uchun reaksiya zonasidagi (reaksiya sodir bo'ladigan kislota pardasida) izobutan alken nisbati ancha yuqoridir. Shu sababli alkillash qo'shimcha reaksiyalarsiz amalga oshadi va asosiy mahsulotlarning chiqishi sulfat kislota katalizatorligidagiga qaraganda yuqori bo'ladi. Katalizatorlarda suvning miqdori 1,5 % dan yuqori va organik suyuqlashtiruvchilarniki 12 % dan yuqori bo'lmaganda uning yuqori faolligi saqlanadi. Vodorod fluoridning zarur bo'lgan konsentratsiyasini katalizatorning bir qismini regeneratsiyalashga olish hisobiga saqlab turadilar. Vodorod fluorid suvdan haydash yo'li bilan oson ajratiladi. HF ning 1 tonna alkilatga sarfi taxminan 0,7 kg ni tashkil qiladi.

MDHda alkilatni faqatgina sulfat kislota bilan kataliz qilganda olinadi.

Sanoatda sulfat kislotali alkillash. Sulfat kislota ishtirokida alkillashni 5–15 °C haroratda, 0,3–0,6 MPa bosim ostida, sulfat kislotaning konsentratsiyasini 88–99 %, kislota: uglevodorodlar nisbati 1,1:1,5 va izobutan:alkenlar nisbati (6–10):1 bo'lganda o'tkaziladi.

Past haroratning qo'llanilishi tarmoqlangan alkanlar muvozanatli chiqishining va oraliq ionlarning β -parchalanish, sulfolash va oksidlanishlar

qo'shimcha reaksiyalari rolining pasayishi bilan belgilanadi. Yuqori bosim reaksiya aralashmani suyuq holatga ushlab turish uchun zarurdir.

Kislota: uglevodorod nisbati (1,1,5):1 bo'lganda uglevodorodli fazani emulsiyaga to'liq kiritilishiga erishiladi. Izobutanning ortiqcha miqdori polimerlanish jarayonlarining bormasligiga va alkilat chiqimining oshishiga yordam beradi.

Alkillash qurilmalari uchun xomashyo bo'lib asosan katalitik va termik kreking jarayonlarida olingan izobutan, butan-butilenli va propan-propilenli fraksiyalari hisoblanadi. Normal tuzilishli $C_3 - C_5$ alkanlar alkilatlash reaksiyasiga kirishmaydi va inert qo'shimchalar bo'lib hisoblanadi: ularning xomashyodagi konsentratsiyasining oshishi ta'sirlashayotgan moddalarning yetkazib berish tezligining pasayishiga olib keladi, shuning uchun bu alkanlarning miqdori minimal bo'lishi kerak, tarmoqlangan alkanlardan izobutan eng katta ahamiyatga ega. Alkillash uchun xomashyo sifatida izopentanni qo'llash maqsadga muvofiq emas, chunki u benzinning qimmatbaho yuqori oktanli komponenti hamda izopren ishlab chiqarish uchun xomashyo bo'lib xizmat qiladi.

Alkanlarning tarkibi jarayon ko'rsatkichlariga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Etilen izobutanni deyarli alkilatmaydi, u asosan sulfatlanadi va polimerlanadi. Propilen izobutan bilan reaksiyaga kirishadi, ammo oktan soni butilenlarni ishlatgandagiga qaraganda kamroq bo'ladi (12.4-jadval), bundan tashqari izobutanni sof propilen bilan alkilatlanganda sulfat kislotaning sarfi juda katta bo'ladi. Yuqori alkenlar (C_5 va undan yuqori) reaksiya jarayonida katta molekulyar massaga ega bo'lgan ionlarni hosil qiladi, bu ionlar esa alkilatning chiqimini pasaytiradigan past molekulyar mahsulotlarning hosil bo'lishi bilan boradigan parchalanishga moyildir. Shunday qilib, izobutanni alkilatlash uchun optimal xomashyo bo'lib butilenlar hisoblanadi.

Sanoat sharoitida alkenli xomashyo sifatida odatda propan–propilenli va butan–butilenli fraksiyalarning aralashmasi ishlatiladi, bu fraksiyalarning nisbati propilenning miqdori C_3 va C_4 alkenlar yig'indisidan 50 % dan kam bo'lmashligini ta'minlash kerak.

12.4 jadval.

Izobutanni alkylash jarayoni ko'rsatkichlarining zanjir uzunligiga bog'liqligi

Ko'rsatkichlar	Xomashyo		
	Propilen	Butilen	Amilen
Alkenlarning hajmiy chiqishi alkenga hisoblanganda, %	175–187	170–172	160
Izobutanning hajmiy sarfi, alken-li xom ashyoga hisoblanganda, %:	127–135	111–117	96–140
Alkilatni oktan soni:			
motor usuli:	87–90	92–94	87–89
indiqot usuli:	89–91	92–96	88–90

Benzinni yuqori oktanli komponenti sifatida ishlatiladigan yengil alkilat (k.k. 185°C) asosiy mahsulot bo'lib hisoblanadi. Qulay sharoitda alkilatning chiqimi xomashyoda bo'lgan C_3 va C_4 alkenlarni miqdoridan 200 – 220 % ni tashkil qiladi. Alkilatning oktan soni 91–94 ga teng (motor usuli bo'yicha).

Alkylashning moddiy balansi quyida keltirilgan (xomashyo – C_3 va C_4 alkan–alkenli fraksiyalarining aralashmasi):

Komponentlar	Kiritildi, %:	Olindi, %:
Propan:	6,8	6,3
Propilen:	19,7	–
n-Buten:	4,2	4,5
Butilenlar:	19,8	–
Izobutan:	49,5	2,1
Engil alkilat (k.k. 195°C):	–	83,1
Og'ir alkilat (195°C dan yuqori):	–	3,0
Yo'qotilish:	–	1,0
Jami:	100,0	100,0

Qurilmadan yengil alkillardan tashqari reaksiyaga kirishmagan C_3-C_4 normal tuzilishli inert alkanlar, ortiqcha izobutan hamda og'ir alkillar ($185-310^\circ C$ fraksiya) chiqarib yuboriladi. C_3-C_4 gazlar neft kimyosida xomashyo sifatida, og'ir alkillar turli maqsadlarda erituvchi yoki dizel yoqilg'isi komponenti sifatida qo'llaniladi.

Alkenlarning polimerlanishi. Propilen va butilen saqlagan fraksiyalarni polimerlash jarayoni motor yoqilg'ilari va neft kimyosi uchun xomashyo ishlab chiqarishda qo'llaniladigan quyi molekulyar polimerlarni olish uchun mo'ljallangan.

Jarayonning termodinamikasi, makrokinetikasi va mexanizmi. Alkenlarni polimerlanishi harorat $227-277^\circ C$ dan yuqori bo'lganda termodinamik jihatdan (Gibbsning erkin energiyasi qiymati manfiy) sodir bo'lishi mumkin. Reaksiya ekzotermik, 1 mol polimerlangan alkenga issiqlik effekti 70 k/Joul ni tashkil qiladi. Muvozanatli polimerlanish darajasi bosimining oshishi va haroratning pasayishi bilan oshadi.

Kislotali katalizatorlarda reaksiya karbokationli mexanizm bilan boradi: bunda alken gazli faza bo'ladi va reaksiya qattiq katalizatorlarning yuzasida yoki kislota pardasida boradi. Qattiq katalizatorlarda karbokationlar katalizator fazasiga kirgan anion bilan faqatgina ionli juft holda mavjud bo'lishi mumkin; kislota pardasida ionli juftlarning bir qismi kinetik mustaqil ionlarga dissotsilanishi mumkin.

1. Katalizatorlarda alkenlarning protonlanishi:

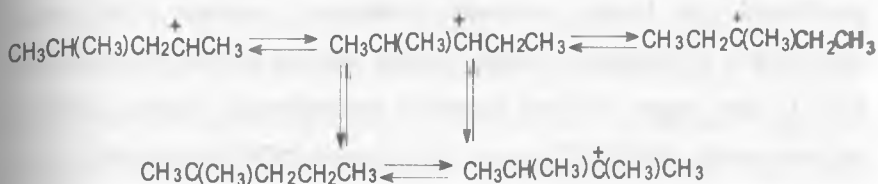


2. Hosil bo'lgan ionning alken molekulasiga π -bog'iga birikishi:



Geksil karbokationi so'ngra birin-ketin alkenning bir necha molekulasini biriktirib C₉ va C₁₂ ionlarini hosil qiladi.

3. Ionlarning izomerlanishi ikkilamchi karbokationlar mustahkamroq bo'lgan uchlamchilarga aylanadi:



C₉ va C₁₂ ionlar ham izomerlanishga duchor bo'ladi, ammo ular juda oson parchalanadi. C₉ va C₁₂ ionlarning parchalanishi uchga karrali bo'lmagan uglerod atomlarining soniga ega bo'lgan mahsulotlarning hosil bo'lishiga olib keladi.

4. Reaksiya protonni karbokationdan katalizator yoki dastlabki alkenga o'tishi bilan tugaydi; dastlabki alkendan karbokation tomonidan gidrid ionni ajratib olish ehtimoli ham bor. Oxirgi holda alkenil ioni hosil bo'ladi, uning keyingi o'zgarishlari katalizator yuzasi bilan mustahkam bog'langan o'ta to'yinmagan mahsulotlarning yoki halqali uglevodorodlarning hosil bo'lishiga olib keladi.

Alkenlar polimerlanishga moyil jihatidan quyidagi qatorda joylashgan: izobutilen > butilen > propilen > etilen.

Sanoat sharoitida katalizator sifatida qizelgur, fosfat kislotalari ishlatilsa, reaksiyaning tezligi vaqt birligida hosil bo'lgan mahsulot miqdori bilan belgilanadi. Bunda faollanish energiyasi atigi 21–31 kJ/mol ni tashkil qiladi. Reaksiya tartibi 1 ga yaqin va uning tezligi shunday qilib, alkenlarning parsial bosimiga to'g'ri proporsionaldir.

Jarayonni o'tkazish harorati juda ham past bo'lmasligi kerak, chunki harorat hatto 130 °C bo'lganda polimerlanish o'rniga fosfat kislota efirlari

hosil bo'ladi. Haroratning haddan tashqari oshishiga ham yo'l qo'ymaslik kerak, chunki 220°C dan yuqori bo'lgan haroratda polimer karbokationlarning parchalanish ehtimoli oshadi. Bundan tashqari, yuqori haroratda dastlabki alkenlardan gidrid ionning ajralishi reaksiyalari jadallashadi va buning natijasida katalizator yuzasini o'rab olgan qatronsimon to'yinmagan mahsulotlarning chiqimi oshadi. Polimerlanish 270°C dan yuqori bo'lgan haroratda termodinamik jihatdan mumkin bo'lmay qoladi, $190\text{--}230^{\circ}\text{C}$ harorat qulay harorat bo'lib hisoblanadi.

Bosimning oshishi jarayonni nafaqat tezlashtiradi, balki katalizatorning yashash muddatini ham oshiradi, chunki katalizator yuzasidan qatronli qatlamlarni yuvib tashlaydigan oligomer mahsulotlarni suyuq fazada ushlab turadi. Bosim ortganda polimer benzinning og'irlashishiga ko'maklashmaydi, chunki qo'llaniladigan haroratlarda yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan karbokationlar tez parchalanadi, shuning uchun polimerlanishni odatda $1,7\text{--}8\text{--}0$ MPa bosim ostida olib boradilar.

Qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmasligi uchun jarayonda alkenlarni to'liq oxirigacha ishlatilmaydi, balki harorat, bosim, katalizatorning faolligini tartibga solib turadi, taxminan alkenlar 90 % li bo'lgan holda hajmiy tezlik $1,7\text{--}4,0$ soat⁻¹ tashkil qiladi.

Polimerlanish katalizatorlari. Benzinlarning qaynash haroratlari chegarasida haydaladigan tarmoqlangan alkenlarning aralashmasini olish bilan boradigan $\text{C}_3 - \text{C}_4$ alkenlarning polimerlanishi kationli polimerlanishning turli xil katalizatorlari bilan katalizlanadi. Jarayonda fosfat kislota (P_2O_5 kizelgurda) eng katta ahamiyatga ega. Katalizatorning taxminiy tarkibi $\text{P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2\text{--}2\text{H}_2\text{O}$ katalizatorning faolligi (57–64 % gacha R_2O_5) xomashyodagi suvning miqdori (0,035–0,040 % gacha) va jarayon haroratiga bog'liq bo'ladi. Suvning miqdori ortiqcha bo'lsa, katalizatorning

zichlanishi va reaktorda bosim o'zgarib turishini oshishi kuzatiladi. Ba'zi bir chet el sxemalarida jarayon oxirida mahsulotlardan ajratib olib neytrallanadigan katalizator eritmalari (xomashyoda 1 % gacha) qo'llaniladi.

Polimerbenzinni sanoatda olish. Sanoat sharoitida polimer-benzinni olish alkenlarning polimerlanishi 190–230 °C haroratda bosim taxminan 6 MPa bo'lganda, fosfat kislotali katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladi. Polimerlanish jarayonining xomashyosi bo'lib 30–37 % alkenlarni saqlagan katalitik krekingning propan–propilenli va butan–butilenli fraksiyalari (PPF va BBF) yoki alkenlarning yuqoriroq konsentratsiyasiga ega bo'lgan pirolizning fraksiyalari hisoblanadi.

PPFning polimerlanishi mahsulotlari asosan izogeksanlar 81–84 (motor usuli bo'yicha) va 94–97 gacha (tadqiqot usuli bo'yicha) oktan soniga ega. BBF polimerlanish mahsulotlari ancha yuqoriroq oktan soniga ega: 85 gacha (motor usuli bo'yicha) va 100 atrofida (tadqiqot usuli bo'yicha). PPF va BBFlarning sopolikondensatlari oktan sonlarining oraliq qiymatlari bilan tavsiflanadi.

Uglevodorodlarning aralashmasining oktan soni uglevodorodlar oktan sonining additiv funksiyasi bo'lib hisoblanmaydi. Polimerbenzin boshqa tabiatli benzina qo'shilganda detonatsiya turg'unligini ancha oshiradi; uning aralashish oktan soni 90–130 ni (motor usuli bo'yicha) tashkil qiladi. Boshqa benzinlar bilan aralashma hosil qilganda, u o'zini oktan soni 90–130 (motor usuli bo'yicha) bo'lgan komponent kabi tutadi.

Butilenlarni metil uchlamchi butil efiri, alkilat yoki ikkilamchi butil spirtini ishlab chiqarishda qo'llanilishi tufayli propan–propilenli fraksiyadan benzining yuqori oktanli komponentlarini olish jarayonlarining rolini oshiradi.

Neft kimyosi uchun xomashyo ishlab chiqarishda jarayonning mahsulotlari propilenning trimer yoki tetramerlari yoki C_8 oligomerlar

hisoblanadi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida $C_3 - C_4$ gazlarning ishlatilgan fraksiyalari ajraladi.

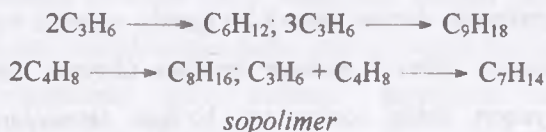
Suyuq holdagi gazlar va yuqori oktanli kislorod saqlagan mahsulotlar. Suyuq holdagi uglevodorodli gazlar yuqori antidektonatsion barqarorlikka ega (oktan soni tadqiqot usuli bo'yicha 93–100) va etillanmagan benzinning to'la qiymatli o'rinbosari bo'lib hisoblanadi. Bundan tashqari, suyuq holdagi gazlar ekologik toza yoqilg'i bo'lib hisoblanadi: benzindan suyuq holdagi gazlarga o'tishda uglerod oksidini havo chiqarib yuborishi 5 marta, uglevodorodlarning ajralib chiqishi 50 % dan ko'pga kamayadi. TU 38001302–73 ga binoan, gaz holdagi yoqilg'i 75–85 % propan va 15–25 % butanlardan iborat. Gaz ballonli avtomobillarni ishlatishni kengaytirish benzin fraksiyalarini sifatini yaxshilash uchun gidrokreking jarayonlarining qo'llanilishi maqsadga muvofiqligini oshiradi, chunki olingan suyuq holdagi gaz yuqori sifatli benzin kabi qimmatbaho yoqilg'idir.

Benzinlarga yuqori oktanli qo'shimchalar sifatida oktan sonlari 120–150 teng bo'lgan kislorod saqlagan aralash birikmalar (quyi alifatik spirtlar, metil uchlamchi butil efiri) ham qo'llaniladi.

12.5–§. Motor yoqilg'ilari komponentlarini kimyoviy sintezi jarayonlari

Propilen va butilenlarni polimerlash natijasida motor yoqilg'isini olinishi. Oldingi boblarda benzina qaraganda molekulyar massasi yuqoriroq bo'lgan neft mahsulotlaridan qo'shimcha miqdorda benzin olish usullari ko'rsatilgan edi. Motor yoqilg'isi zaxiralarini oshirishning boshqa yo'li ham mavjud. Bu uglevodorodli gazlardan suyuq uglevodorod $C_5 - C_{10}$ larni polimerlash va alkillash usullari bilan sintezlashdir. Bu paragrafda polimerlanish reaksiyalari ko'rib chiqiladi.

Termik krekingda, ayniqsa kokslash, piroliz va katalitik kreking gazlarida $C_3 - C_4$ to'yinmagan uglevorodlar ko'p miqdorda saqlanadi. Bundan tashqari propilen va butilenlar zaxirasi juda katta bo'lgan neft yo'ldosh gazlari C_3 va C_4 to'yinmagan uglevorodlarni ko'p miqdorda saqlaydi. Bundan tashqari propilen va butilenlar zahirasi juda katta bo'lgan neft yo'ldosh gazlarining C_3 va C_4 fraksiyalarini degidrogenlash yo'li butilenlar suyuq uglevorododlarga aylantirilishi mumkin bo'lgan dastlabki xomashyo bo'lib xisoblanadi. Bu holatda polimerlashlarning maqsadi konversiya yuqori bo'lmagan polimerlashning mahsulotlarini, ya'ni polimer va butilenlarning dimer, trimer va sopolimerlarini olishdan iboratdir.



Mahsulot chiqimi yuqori bo'lmagan polimerlash reaksiyasiga boshqa gazlarning aralashmasi bilan birgalikda etilen ham qatnashadi. Ammo uni boshqa sintezlarda qo'llash maqsadga muvofiqdir. Ba'zida polimerli deb atalishi benzinni olish uchun $C_3 - C_4$ gazlar bilan birga pentan-pentenli fraksiyani ham qo'llaydilar.

Polimerlanish reaksiyasi issiqlik ajralishi va hajmning kamayishi bilan boradi.

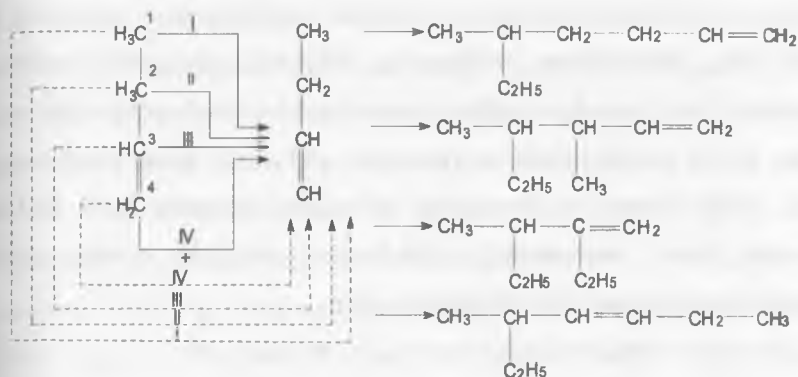
Termodinamik nuqtai nazardan reaksiyani borishini past harorat va yuqori bosim yaxshilaydi. Ammo past haroratlarda reaksiyaning tezligi juda kichikdir, haroratni $>500^\circ C$ dan yuqori oshirish yoki katalizatorlarni ishlatish kerak. ΔZ_{500} $C_2 - C_4$ uglevorodlarning chuqur bo'lmagan polimerlanish reaksiyasi uchun musbat. Shuning uchun, termik polimerlanish deb ataluvchi nokatalitik jarayonni 70–200 atm. bosim ostida o'tkazish kerak. Ta'kidlash zarur ΔZ va K_r ning natijalari etilennig

polimerlanishga moyilligini ko'rsatadi. Propilen va normal butilenlar oraliq holatni egallaydi. Izobutelen bu reaksiyaga eng qiyin kirishadi.

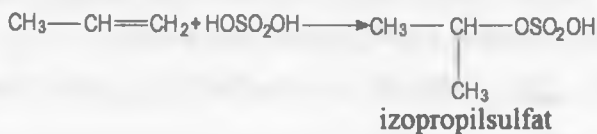
Olefinlarning termik polimerlanishi bimolekulyar reaksiya bo'lib hisoblanadi. Monomerning ikkita molekulasidan dimer hosil bo'ladi. Dimer monomerning dastlabki molekulasidan ta'sirlanib trimerni hosil qiladi va h.k. Ammo bu bosqichlarning soni katta emas. Polimerlanish mexanizmi reaksiyaga kirishayotgan molekulalardan birining vodorod va radikalga dissotsiatsilanish va faolroq bo'lmagan molekulaning qo'sh bog'iga birikishidan iboratdir. Vodorodning birikishi Markovnikov qoidasi bo'yicha amalga oshiradi.

Gidrogenlanish darajasi bir xil bo'lganda vodorod eng oddiy radikal bilan bog'langan uglerod atomiga birikadi (Zaysev qoidasi). Bunday mexanizm yuqori oktan soniga ega bo'lgan tarmoqlangan dimer va trimerlarning mukammal hosil bo'lishiga olib keladi. Misol tariqasida buten-1 ning dimerlanishini ko'rib chiqamiz.

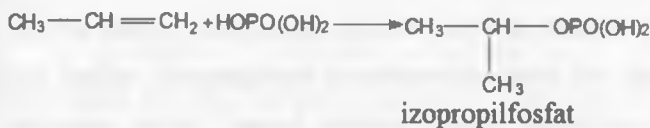
Buten molekulalarining birida uglerod atomlarini raqamlab chiqamiz. Vodorod ehtimollikning har xil ulushi bilan dissotsiatsiyalangan molekulaning turli uglerod atomlaridan o'tib turish va ikkinchi molekulaga Markovnikov qoidasi bo'yicha birikishi mumkin. Shuning uchun izomer dimerlarining aralashmasi hosil bo'ladi.



Termik polimerlanish jarayonlari keng tarqalmadi va o'z o'rnini katalitik jarayonlarga bo'shatib berdi. Katalizator sifatida qattiq tashuvchi masalan, kizelgurga joylashtirilgan sulfat yoki ortafosfor kislota qo'llanildi. 1873 yilda izobuteleni sulfat kislotali pomerlanish reaksiyasining murakkab efirli mexanizmi Butlerov tomonidan taklif qilingan edi. Keyinchalik Ipatov xudi shunday reaksiyani fosfat kislota ishtirokida ham boradi deb ko'rsatdi. Sulfat yoki fosfat kislota reaksiyaning birinchi bosqichida dastlabki olefinga birikib alkilsulfat yoki alkilfosfatni hosil qiladi. Bu reaksiyani propilen misolida ko'rib chiqamiz:



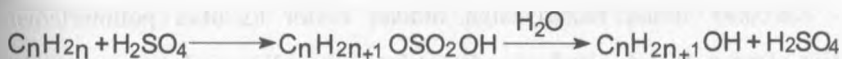
yoki



Alkilsulfatlar va alkilfosfatlar juda faol va beqaror oraliq mahsulotlardir. Ular monomerlarning keyingi molekulasini bilan oson reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyaning faollanish energiyasi monomerlarni

Izopropil fosfatni propilen bilan o'zaro ta'sirida ham dimerlar shunday hosil bo'ladi. Termik polimerlanishdan farqli o'laroq kislotali katalizatorlar ishtirokida izobutilen eng oson, so'ngra normal butilenlar va propilen reaksiyaga kirishadi. Etilen eng qiyin polimerlanadi. Bu hol reaksiyaning ikki bosqichda borish kinetikasi bilan tushuntiriladi. Jarayonning umumiy tezligini belgilab beruvchi eng sekin bosqich, murakkab efir hosil bo'lishi xisoblanadi. Shu bilan birga shu narsa ma'lumki, sulfat kislota uchlamchi uglerod atomini saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar bilan tezroq ta'sirlashadi, etilen eng qiyin sulfolanadi. Bir xil konsentratsiyali sulfat kislota tomonidan etilenni yutish tezligi izobutenni yutish tezligidan besh marta kam, boshqacha qilib aytganda etilenni yutish uchun sulfat kislota eng katta konsentratsiyasi kerak.

Sulfat kislotali polimerlanishda kislota konsentratsiyasi katta ahamiyatga ega. Suyultirilgan kislotalar (50 % va past) olefinlarni yaxshi yutadi:



Yaqin vaqtgacha sulfat kislotali polimerlanish kreking gazlarning butan butilenli fraksiyani diizobutilenlarga aylantirish uchun tanlangan polimerlashda ishlatilgan, diizobutilenlar esa gidrogenlash yo'li bilan izooktanlar aylanadi. Hosil bo'lgan «texnik izooktan»ning oktan soni 100 ga yaqin bo'lgan:



Hozirgi vaqtda bu ikki bosqichli jarayon bir bosqichli izobutanni butilenlar bilan alkillashga almashtirilgan.

Endi polimerlanish jarayoni fosfat kislotali katalizator ustida gaz holdagi xomashyoning tarkibiga qarab harorat 150–205 °C va bosim 20–60 atm. bo'lganda amalga oshirildi. Katalizator fosfat kislotani to'yingan

kizelgur bilan aralashtirib tayyorlanadi. So'ngra katalizator tabletka holiga keltirilib qizdiriladi. Ortofosfat kislotaning miqdori P_2O_5 ga hisoblanganda – 60 %. Qizdirilgan ortofosfat kislota (H_3PO_4) degidratlanadi va pirofosfat kislota ($N_2P_2O_7$)ga o'tadi.

Katalizatorni o'ta qizdirilishi ($300\text{ }^{\circ}C$ gacha) metofosfat kislotaning (HPO_3) hosil bo'lishiga olib keladi, u esa katalizatorning faolligini yo'qotilmasligi uchun polimerlanishni suv bug'i ishtirokida olib boriladi.

Fosfat kislota tashuvchining kremniy oksidi bilan reaksiyaga kirishishi natijasida silikofosfat kislotalar hosil bo'ladi. Katalizatorning empirik tarkibini quyidagicha ifodalash mumkin $SiO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$. Katalizatorning xizmat muddati 3–4 oyni tashkil qiladi.

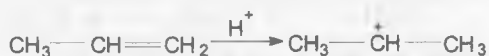
Fosfor kislotali polimerlanish butan butilenli fraksiyadan polimerli benzinni olish uchun qo'llaniladi.

Kislotali katalizatorlar ustida polimerlanish mexanizmini tushuntirish uchun ionli tushunchalar xam keng qo'llaniladi.

Karboniy ionlar nazariyasiga binoan fosfor kislotali polimerlanish holida fosfor kislota ionlarga dissotsiatsiyalanadi va demak protonlar manbai (donor) bo'lib hisoblanadi.

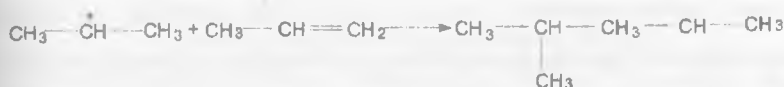


To'yinmagan monomer, masalan propilen, bu protonni oson biriktirib karboniy koniga aylanadi:

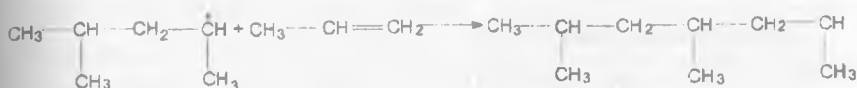


Boshqacha qilib aytganda, kislotadan ajralib chiqqan vodorod ioni π -elektronlarga birikadi. Natijada uchlamchi karboniy koni hosil bo'ladi.

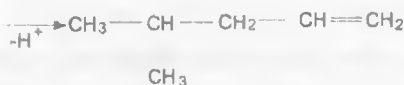
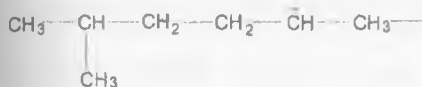
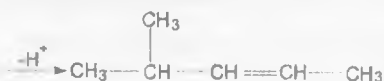
Katalizator yuzasida hosil bo'lgan karboniy ioni propilenning keyingi molekulasi bilan oson ta'sirlashadi:



Undan keyin yana bitta yoki ko'pi bilan ikkita propilen molekulasini birikadi:



Yoki bu murakkabroq karboniy konlari katalizatorga protonni qaytarib berib, izomer olefinlarga aylanadi:



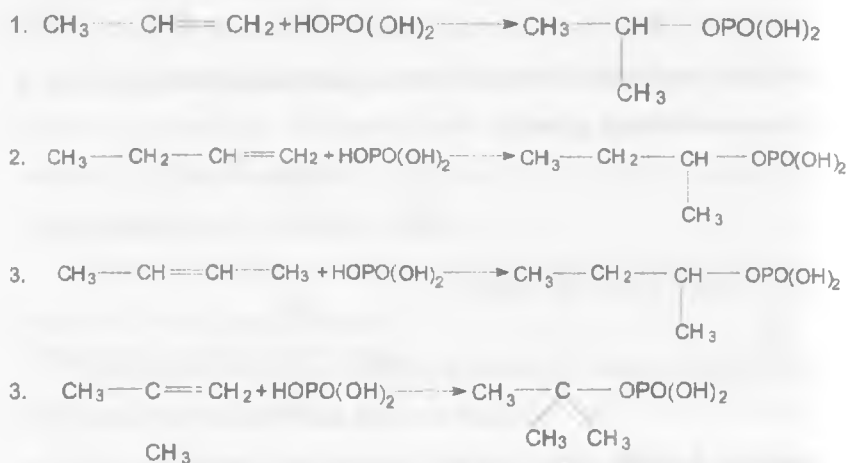
Ko'rinib turibdiki keltirilgan mexanizm murakkab efir mexanizmgina mosdir. Kislotali katalizatorlar ishtirokida zichlanish reaksiyalari bilan bir qatorda izomerlanish reaksiyalari ham boradi. Harorat 150°C dan yuqori bo'lganda uglerod atomlarining soni monomer molekulasidagi uglerod atomlarining soniga karrali bo'lmagan polimerlar hosil bo'lishi ham kuzatilgan.

Bu reaksiya mahsulotlarning bir qismi depolimerlanish, hosil bo'ladigan zarrachalarning dastlabki monomer bilan sopolimerlanish reaksiyasiga kirishishi bilan tushuntiriladi.

Odatda polimerli benzinni olish uchun dastlabki xomashyo sifatida C_3 - C_4 fraksiyasini ishlatiladi. Bu fraksiyaning 20-40 % olefinlar aralashmasi: propilen, buten-1, buten-2 va izobutenlarni saqlanishi mumkin, qolganlari

to'yingan uglevodorodlardir. Bundan aniq bo'lib turibdiki, qo'shimcha reaksiyalarni hisobga olmagan taqdirda ham olinadigan polimerli benzinning tarkibi juda ham murakkabdir. Fosfor kislotali polimerlanishning mexanizmini va bu xomashyoni faqat dimerlargacha sopolimerlanishini sxema tarzida ifodalaymiz.

Alkilfosfatlarning hosil bo'lishi



Yuqoridagi reaksiyalar 30 dan ortiq geksen, gepten, oktenlarning hosil bo'lishiga olib keladi. Agar yana trimerlarning hosil bo'lishini hamda qo'shimcha o'zgarishlarning mahsulotlar hisobga olinsa, polimerli benzin asosan to'yinmagan uglevodorodlarning murakkab aralashmasi ekanligi aniq bo'lib qoladi.

Motor usuli bo'yicha polimerli benzinlarning oktan sonlari 80–85 TEK dan yuqori emas deb qabul qilingan. Ularning kimyoviy barqarorligi yetarli emas, shuning uchun antioksidlovchilarni qo'shish talab qilinadi.

12.6—§. Izobutanni olefinlar bilan alkillash

Parafin uglevodorodlarga olefinlarning birikish reaksiyalari parafin uglevodorodlarini alkillash degan nomini olgan.

Hozirgi zamon motor yoqilg'ilari ishlab chiqarish sanoatida bu reaksiyaning ahamiyati juda kattadir. Katalitik jarayonning yumshoq sharoitlarida bir bosqichda gaz holdagi uglevodorodlarni ishlab chiqarishga jalb etib aviatsion va avtomobil benzinlarning yuqori oktanli kimyoviy barqaror izoparafinli komponentni hosil qilishga erishildi:



Ham quyi molekuli, ham yuqori molekuli uglevodorodlar alkillashga duchor bo'ladi. Ammo benzin komponentlarini olish uchun faqat C_2-C_5 uglevodorodlarining reaksiyalari amaliy ahamiyatga ega. Parafin uglevodorodlardan metan va etan reaksiyaga kirishmaydi. Uchlamchi uglerod atomini saqlagan izobutan eng oson alkillanadi. Bundan tashqari uning tarmoqlangan tizimini antidekanotsion nuqtai nazardan qaraganda qulay tuzilishli sintez mahsulotlarini olishga imkon beradi. Barcha sanoatdagi alkillash jarayonlari uchun dastlabki parafinli xomashyo bo'lib izobutan hisoblanadi. Katalitik kreking gazining butan butenli fraksiyasida izobutan yetarli miqdorda bo'lmasa uni normal butanni izomerlab olinadi. Normal butanni izomerlash yaxshi o'rganilgan katalitik jarayon bo'lib, uni suyuq fazada 80–90 °C da katalizator sifatida $AlCl_3$ ning $SbCl_5$ dagi eritmasi ishtirokida 21 atm. bosim ostida amalga oshirish mumkin. Izobutanning chiqishi 95 %. Normal butanni platinali katalizator ustida harorat >300 °C va bosim ostida vodorod bilan izomerlash yangi jarayon bo'lib hisoblanadi.

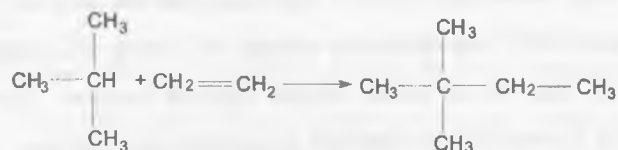
Olefin uglevodorodlaridan izobutanni alkillash uchun past molekuli C_2-C_5 uglevodorodlarini qo'llash kerak.

Alkillash reaksiyalari ham issiqlik ajralishi va hajmning kamayishi bilan boradi.

Vedenskiy tomonidan quyidagi reaksiyalar uchun turli sharoitlarda muvozanatdagi aralashmalarning tarkiblari hisoblab chiqilgan:

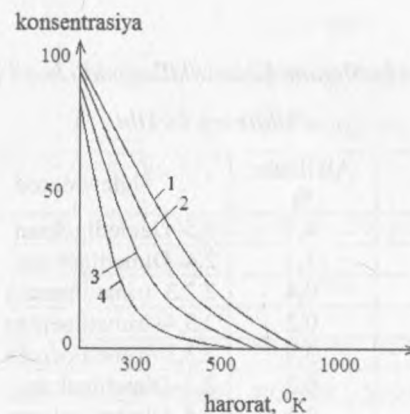
1. $\text{izo-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{izo-C}_6\text{H}_{14}$ (2,3 - dimetilbutan)
2. $\text{izo-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{izo-C}_7\text{H}_{16}$ (2,3 - dimetilpentan)
3. $\text{izo-C}_4\text{H}_{10} + \text{izo-C}_4\text{H}_8 \longrightarrow \text{izo-C}_8\text{H}_{18}$ (2,2,4 - trimetilpentan)
4. $\text{izo-C}_4\text{H}_{10} + \text{izo-C}_5\text{H}_{10} \longrightarrow \text{izo-C}_9\text{H}_{20}$ (2,2,5 - trimetilgeksan)

Bu xisoblashlarning natijalari reaksiya oxirgi maxsuloti molyar foizlari va muvozanatdagi aralashmaning haroratga bog'ligi egri chiziqlari tarzida 14.3-rasmda keltirilgan. Keltirilgan egri chiziqlardan ko'rinib turibdiki, bu reaksiyalar uchun eng qulay harorat 0°C yaqin bo'lgan haroratdir va olefinning molekulyar massasi qancha katta bo'lsa shuncha harorat past bo'lishi kerak. Katalizator bo'lmagan holda past haroratlarda alkillash reaksiyasi deyarli bormaydi. Reaksiyani tezlashtirish uchun haroratni $350\text{--}500^\circ\text{C}$ gach ko'tarish, muvozanatni o'ngga siljishni ta'minlash uchun bosimni 350 atm. gacha oshirish kerak. Sintezning hatto shunday qattiq sharoitlarida ham oxirgi mahsulot chiqimi kam bo'ladi. Bu turdagi jarayonlarning birinchisi bo'lib izobutanni etilen bilan 510°C va 350 atm. da alkillash hisoblanadi:



Neogeksanning (2,2-dimetilbutan) chiqimi 25–35 %.

Sanoatda katalitik alkillash keng tarqalgan. Bu reaksiya uchun kompleks hosil qiluvchi kislotali katalizatorlar: alyuminiy xlorid, sulfat kislotasi, suyuq vodorod ftorid eng yaxshi katalizatorlar bo'lib hisoblanadi.



12.3-rasm. Alkillash reaksiyasi muvozanatini haroratga bog'liqlik grafigi

Topchiev va Paushkin bor floridining komplekslarini $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ katalizator sifatida taklif qildi, bu komplekslar texnologik jarayonni o'tkazish uchun qulayroq. Vodorod xlorid bilan promotorlangan alyuminiy xloridi n-butanni izobutanga izomerlashda bir vaqtning o'zida katalizatorlik qiladigan juda faol katalizatoridir. Katalitik alkillashning mexanizmi juda murakkab.

Masalan, bitta izoparafinni va bitta olefin uglevodorodlarining reaksiyaga kirishishi natijasida reaksiya mahsulotida yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan bitta izoparafinni uglevodorod emas, balki yigirmatagacha uglevodorod borligi aniqlanadi.

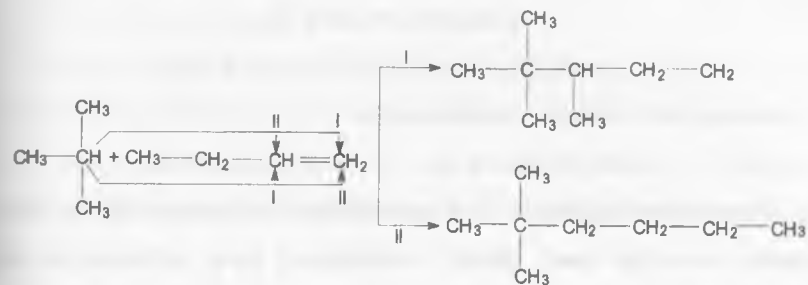
Izobutanni normal butanlar aralashmasi bilan sulfat kislotali alkillash natijasida hosil bo'lgan alkilatni tahlil qilganda $\text{C}_6 - \text{C}_9$ tarkibli har xil tizimli uglevodorodlar borligi aniqlanadi (12.5-jadval).

Izobutanni butilenlar bilan alkilganda hosil bo'lgan
alkilatning tarkibi

Uglevodorod	Alkilatda, %	Uglevodorod	Alkilatda, %
2,3-Dimetilbutan	4,7	3,5-Dimetilgeksan	6,6
2-Metilpentan	1,1	2,4-Dimetilgeksan	6,6
3-Metilpentan	0,4	2,2,3-trimetilpentan	1,2
2,2-Dimetilpentan	0,2	2,3,4-trimetilpentan	13,0
2,4-Dimetilpentan	3,4	2,3,3-trimetilpentan	12,3
2,2,3-Trimetilbutan	0,2	2,3-Dimetilgeksan	3,0
2,3-Dimetilpentan	2,3	3,4-Dimetilgeksan	0,4
2-Metilgeksan	0,3	2,2,5-trimetilgeksan	4,5
3-Metilgeksan	0,3	2,3,5-Trimetilgeksan	0,9
2,2,4-Trimetilpentan	24,3	To'la o'rganilmagan	21,0
2,2-Dimetilgeksan	0,2		

Nokatalitik alkilashdagi odatdagi reaksiya mexanizmidan kelib chiqqan holda izobutandagi uchlamchi uglerod atomidagi vodorod qo'sh bog'ni to'yintirish uchun harakat qilganda ikkita to'yinmagan radikallar birlashib yangi molekulani hosil qilganda 2,2,3-trimetilpentan hosil bo'lishi (Markovnikov qoidasi bo'yicha) mumkin. Ammo jadvaldan ko'rinib turibdiki uning miqdori faqat 1,2 % ni tashkil qiladi.

Karboniy ioni nazariyasiga ko'ra alkilash reaksiyasi bosqichlarda boradi. Bu reaksiyani izobutanni buten-1 bilan sulfat kislotali alkilash misolida ko'rib chiqamiz. Reaksiya sxemasini yaxshi tushunish uchun uni molekulyar va ion shaklida yozamiz.



Katalizator va reaksiyaga kirishayotgan uglevodorodlar orasida vodorod almashinishi nishonlangan atomlar yordamida isbotlangan. Tarkibida vodorod o'rniga tritiiy bo'lgan sulfat kislotasi ishlatilgan va tritiiy alkilatda aniqlangan.

Alkilatlar tarkibining murakkabligi faqat karboniy ionining izomerlanishi bilan tushuntirilmaydi. Alkillash sharoitida turli qo'shimcha jarayonlar chunonchi:

1. destruksiya alkilash;
2. vodorodning qayta taqsimlanishi;
3. polimerlanish va taqsimlanish.

Destruksiya alkilash deb parchalanish va sintez reaksiyalariga aytiladi, hosil bo'lgan izoparafinni uglevodorodlarning yangi uglevodorodlarga parchalanish va ularni o'z navbatida izobutan bilan alkilash reaksiyasiga kirishishdir, masalan:



Izobutanni qisman degidrogenlab izobutilenni hosil qilishda vodorodning qayta taqsimlanish kuzatiladi. Masalan, izobutan propilen bilan alkilganda izoheptanlar bilan bir qatorda izooktanlar hosil bo'ladi.





Umumiy qilib shunday yozish mumkin:



O'zgarishlarning bunday turi **autoalkillash** deb ataladi. Bu yo'nalish maqsadga muvofiq emas, chunki izobutanning ko'p sarflanishiga olib keladi. Sulfat kislotali alkilash jarayoni uchun xomashyo bo'lib katalitik krekning gazlarining butan butilenli fraksiyalari xizmat qiladi. Katalizator 90 % li sulfat kislota. Alkillash jarayonida kislota suv va reaksiyaning turli qo'shimcha mahsulotlari bilan suyultiriladi. Kislota konsentratsiyasi 85 % dan kam bo'lmasligi kerak, chunki bunday holda polimerlanish reaksiyalari ustun bo'ladi. Shuning uchun ishlatilgan kislotaning bir qismini chiqarib yuborib toza kislota bilan aralashtirish kerak. Kislota sarfi olinadigan alkilat og'irligiga nisbatan 20–25 % ni tashkil qiladi. Bu sulfat kislotali jarayonning kamchiligidir.

Tayanch so'z va iboralar

Termokatalitik, kataliz, katalizator, faollik, oksidlanish qaytarilish, dupletlar, multiplet, karbkation, gidrokrekning, katalitik krekning, reforming, izomerlanish, alkilash, sikloalkanlar, yuqori oktanli, izomerlanish, kinetika, polimerlanish.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neft va gaz uglevodorodlarining termokatalitik o'zgarishlariga misollar keltiring?
2. Neftni qayta ishlashda yoqilg'ilarni olish uchun qanday katalitik jarayonlar keng qo'llaniladi?
3. kataliz va katalizatorlar to'g'risida umumiy ma'lumot bering.
4. Katalizatorlarning faolligi, tanlanuvchanligi va barqarorligini tushuntiring?

5. Katalitik zaharlarga misollar keltiring?

6. Oksidlanish – qaytarilish turidagi katalizatorlarning ta'sir qilish mexanizimini tushintiring?

7. Karbokationlarning reaksiyalari. Izomerlanishga misollar keltiring?

8. Karbokationlarning alken va arenlarga birikish reaksiyasiga misollar keltiring?

9. Katalitik krekning qanday jarayon ekanligini izohlang?

10. Alkanlar, sikloalkanlar, alkenlar, arenlar o'zgarish reaksiyalariga misollar keltiring?

XIII – bob. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA GIDROGENLASH JARAYONLARI

13.1–§. Gidrogenlash jarayonlarini sinflanishi

Neftni qayta ishlashda va neft kimyosida gidrogenlash jarayonlari keng qoʻllaniladi. Barqaror yuqori oktanli benzinlarni olishda; dizel va qozonxona yoqilgʻilari hamda surkov moylarining sifatini yaxshilashda bu jarayonlardan foydalaniladi. Neft kimyosi sanoatida gidrogenlash reaksiyalari yordamida siklogeksan va uning hosilalari, koʻpgina aminlar, spirtlar hamda bir qator monomerlar olinadi.

13.1–jadval

Turli mamlakatlarida gidrotozalash jarayonlarining ulushi (%):

Jarayon	MDH	AQSH	Angliya	Italiya	Fransiya	Yaponiya	GFR
Katalitik riforming uchun xomashyoni gidrotozalash	6,2	19,4	14,5	8,8	11,4	9,0	11,6
Oʻrta distillyatlarni gidrotozalash	19,2	31,2	20,6	10,6	16,1	15,2	17,3
Qoldiqlarni gidroolin–gugurtsizlan–tirish	–	10,3	13,3	10,8	14,7	37,5	20,9

Oxirgi yillarda gidrogenlash jarayonlarining tez rivojlanishi tovar mahsulotlarining sifatiga talablarning oshishi, vodorod ishlab chiqarishning narxi ancha pasayishi va yuqori taʼsirli katalizatorlarning kashf etilishi bilan tushuntiriladi.

Neftni qayta ishlash sanoatida gidrogenlash jarayonlarini qayta ishlanadigan neft fraksiyalarining uglevodorodli va fraksion tarkibini tartiblashtirish uchun, ulardan oltingugurt va azot saqlagan birikmalarni ajratib chiqarish uchun, neft yoqilgʻilari, moylari hamda neft kimyosi

xomashyosining foydalanish xarakteristikalarini yaxshilash uchun qoʻllaydilar.

Asosiy gidrogenlash jarayonlari quyidagilardir:

1. Mahsulotlarning sifatini yaxshilash yoki uni keyingi qaytarishga tayyorlash maqsadida neft fraksiyalarini oltingugurt, azot va kislorod saqlagan birikmalardan gidrotozalash;

2. Neft fraksiyalarida alken va arenlarni gidrogenlash;

3. Neft fraksiyalarining gidrokrekingi.

Qayta ishlash koʻlami jihatidan gidrotozlash jarayonlari yetakchi oʻrinni egallaydilar (13.1–jadval).

13.2–§. Neft va neft mahsulotlarini gidrotozalash

Gidrotozalash – bu neft mahsulotlaridan geteroatomli, toʻyinmagan birikmalar va qisman politsiklik arenlarni katalizatorlarda vodorod muhitida chiqarib yuborish jarayonidir.

Gidrotozalash jarayonining kimyoviy asoslari. Geteroatomlarning chiqarib yuborilishi C–C, C–N va C–O bogʻlarning uzilishi va hosil boʻlgan parchalarning toʻyinishi natijasida hosil boʻladi, bunda oltingugurt, azot va kislorod tegishli ravishda H₂S, NH₃ va H₂O holida ajralib chiqadi. Alkenlar qoʻshbogʻ hisobiga vodorodni biriktiradi. Politsiklik arenlar qisman gidrogenlanadi.

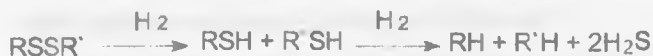
Oltingugurt saqlagan birikmalarni oʻzgarishi. Merkaptanlar uglevodorod va vodorod sulfidiga aylanadi:



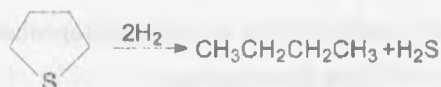
Sulfidlar merkaptanlar hosil boʻlish bosqichi orqali gidrogenlanadi:



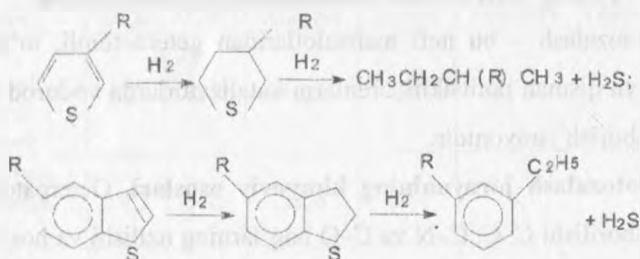
Disulfidlar vodorod sulfid va tegishli uglevodorodgacha ham merkaptanlar hosil bo'lish bosqichi orqali gidrogenlanadi:



Halqali sulfidlarga, masalan, tiofanda avval halqa uziladi, so'ngra vodorod sulfid ajralib chiqib tegishli uglevodorod hosil bo'ladi:



Tiofen, benzin va dibenztiofen avval tetragidrotiofenning hosilalarigacha gidrogenlanadi. keyin esa alkanlar va arenlarning alkilhosilalariga aylanadi:



Haroratning oshishi bilan (200–500 °C oralig'ida) merkaptan, sulfid va disulfidlarning muvozanat konstantasi oshadi, tetragidrotiofen va tiofenlarniki esa pasayadi. Shuning uchun neft mahsulotlarining tiofen holdagi saqlanadigan oltingugurtdan chuqur tozalanishi faqatgina nisbatan past haroratda (< 425 °C) va vodorodning yuqori parsial bosim ostida (3 MPa va yuqori) sodir bo'lishi mumkin.

Oltingugurtli birikmalarning gidrogenlanish kinetikasi ularning tuzilishiga juda ham bog'liq bo'ladi. reaksiyaning tezligi quyidagi qatorda kamayib boradi (merkaptanlar (7) = dibenzil-sulfidlar (7) > ikkilamchi alkilsulfidlar (4,3–4,4) > tiofen va uning hosilalari (3,8–4,1) > birlamchi alkilsulfidlar (3,2) > tiofenning hosilalari va diarilsulfidlar (1,1–2,0).

Bir sinf birikmalari doirasida gidrogenlash tezligi molekulyar massasining oshishi bilan kamayadi, ya'ni og'ir neft fraksiyalaridan oltingugurtli chiqarib yuborish yengil fraksiyalaridan ko'ra katta qiyinchilik bilan amalga oshadi.

Turli sinflarning induvidual oltingugurt saqlagan birikmalarning gidrotozalash sharoitida vodorod bilan o'zaro ta'sirlashishi birinchi tartibli reaksiya bo'yicha amalga oshadi. Neft fraksiyasi gidrogenlanganda uning tarkibiga kiruvchi individual moddalar ham birinchi tartib bo'yicha reaksiyaga kirishadi, ammo reaksiya qobiliyati eng kuchli bo'lgan moddalarning chiqarilib yuborilishi bilan reaksiya tezligining konstantasi kamayadi, ba'zi hollarda esa fraksiyaning gidrotozalash jarayonidagi oltingugurt miqdorining o'zgarishi bo'yicha olingan tajribadagi ma'lumotlar ikkinchi tartibli tenglama bilan yaxshiroq ifodalanadi. Vodorod bo'yicha reaksiya tartibi gidrotozalash sharoiti va xomashyoning xossalari qara har xil bo'lishi mumkin. Oltingugurt saqlagan birikmalar gidrogenlanishining ko'rinadigan yoki zohiriy faollanish energiyasi gidrotozalashning odatdagi katalizatorlarida 350–425 °C oraliqda (intervalda) 46–48 kJ/molni tashkil qiladi.

Ehtimol, bu harorat oralig'idagi barcha hollarda reaksiya ichki diffuzion sohada sodir bo'ladi.

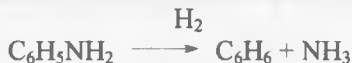
Azot saqlagan birikmalarni o'zgarishi. Neft mahsulotlarida azot asosan geterotsiklda pirrol va piridinning hosilalari holida saqlanadi.

C–N bog'ning gidrogenolizi C–C bog'inikiga qaraganda qiyinroq amalga oshadi, shuning uchun gidrotozalash jarayonlarida oltingugurtga qaraganda azotni yo'qotish qiyinroq bo'ldi. Aminlar eng oson gidrogenlanadi:



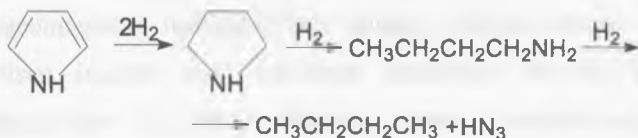


Amin guruhni aromatik halqada saqlagan anilin ancha qiyinroq gidrogenlanadi:

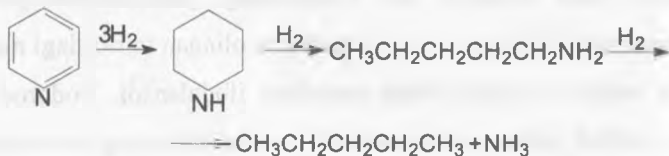


Azot halqali strukturalardan juda qiyinchilik bilan ajratib chiqariladi.

Pirrol, butan va ammiakgacha gidrogenlanadi:

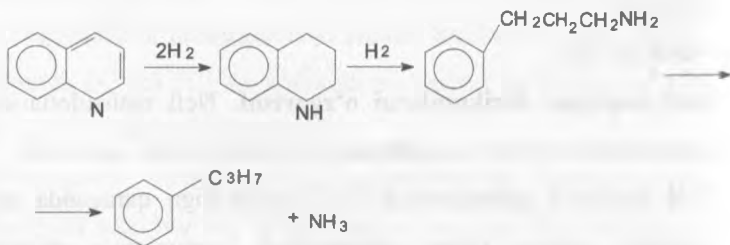


Piridin, pentan va ammiakga quyidagi sxema bilan aylanadi:



Piridin molekulasidagi ta'sirlashgan elektronli sistema pirrolnikiga qaraganda mustahkamroq bo'lganligi uchun pirrolga qaraganda piridin qiyinroq gidrogenlanadi.

Bitsiklik va politsiklik arenlarni gidrogenlash geteroatomni saqlagan halqadan boshlanadi:

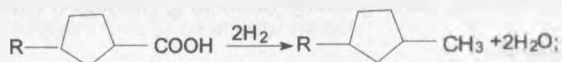


Gidrotolashning odatdagi katalizatorlari ishtirokida azot saqlagan birikmalarning deyarli to'liq gidrogenlanishiga erishiladi.

Kislorod saqlagan va metallorganik birikmalarning o'zgarishi.

Neft mahsulotlarining o'rta distillyatli fraksiyalarida kislorod: spirtlar, efirlar, fenollar va naften kislotalar holida uchraydi. Yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalardagi kislorod asosan ko'prikchali bog'larda va molekulalarning halqalarida joylashgan. Kislorod saqlagan birikmalarning eng ko'p miqdori smola va asfaltenlarda to'planadi.

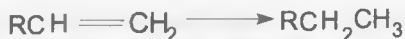
Kislorod saqlagan birikmalarning gidrogenlanishidan tegishli uglevodorodlar va suv hosil bo'ladi:



Smola va asfaltenlar undan ham past molekuli birikmalarga aylanadi. Kislorod saqlagan birikmalardan gidrotozalash oltingugurtli qo'shimchalardan tozalashdagi o'xshash sharoitda amalga oshadi. Odatdagi gidrotozalash katalizatorlari ishtirokida kislorod saqlagan birikmalar deyarli to'liq chiqarib yuboriladi.

Neft fraksiyalarida mavjud bo'lgan metallorganik birikmalar faol katalizatorlarda parchalanib katalitik zahar bo'lgan erkin metalni hosil qiladi. Gidrotozalash natijasida metallorganik birikmalarning ancha ko'p qisimni ya'ni (75–95 %) ni chiqarib yuborishga imkon beradi

Uglevodorodlarning o'zgarishi. Gidrotozalash jarayoni sharoitida alkan va sikloalkanlar reaksiyaga kirishmaydi. Alken, alkadien va qisman politsiklik arenlar gidrogenlashga duchor bo'ladi. Gidrotozalash katalizatorlari ishtirokida alkandienlar alkanlargacha 300–350 °C haroratda vodorodning bosimi 0,5–2 MPa bo'lganda gidrogenlanadi. Alkenlarning qattiqroq sharoitda ya'ni harorat 350–400 °C, bosim 2–3 MPa bo'lganda gidrogenlanadi:



Politsiklik arenlar alken gidrogenlanadigan haroratda ammo yuqoriroq bosim 3–7 MPa gacha bo‘lganda gidrogenlanadi:



Agar bog‘lanish energiyalari solishtirilsa, unda π -S-S bog‘lar osonroq parchalanadi va gidrogenlanadi, so‘ngra C-C, kuchsiz σ -C-C, undan keyin C-H va C-O. Bu bog‘larning energiyalari to‘g‘risidagi o‘rtacha ma‘lumotlar quyida keltirilgan:

13.2–jadval

Gidrogenlash jarayonida π va σ bog‘larni parchalanish ko‘rsatkichi

Bog‘lanish	Bog‘lanish energiyasi, kJ/mol:
π -C-C(alken)	167
σ -C-C(kuchsiz)	294
C-C	272
C-N	335
C-O	377

Ammo katalizator ishtirokida birikmalarning tuzilishi bir xil bo‘lganda bog‘larning gidrogenlashga nisbatan barqarorligi quyidagi qatorda oshadi:



Bu hodisa S,N,O atomlarining elektrodonorlik qobiliyati hisobiga C-C, C-N va S-O bog‘larning uzilishi ularning katalizatorlarda mustahkamroq xemosorbsiyasi tufayli yengillashishi bilan belgilangan.

Gidrotozalash jarayonining katalizatorlari. Gidrotozalash jaryonida turli zaharlar bilan zaharlanishga qarshi turadigan katalizatorlar, o‘zgaruvchan valentlikka ega bo‘lgan Ni, Co, Mo, W kabi metallarning oksid va sulfidlari shuningdek, boshqa qo‘shimchalar qo‘shilgan alyuminiy oksidi ishlatiladi Hozirgi zamon gidrotozalash jarayonlarining ko‘pchiligida alyumokobaltmolibdenli (AKM) yoki alyumonikelmolibdenli (ANM)

katalizatorlarni qo'llaydilar. Bu katalizatorlar 10–14 % MoO_3 ni va faol – Al_2O_3 da 2–3 % promotor (SoO yoki NiO) ni saqlaydilar. Boshlang'ich operatsiyalar bosqichida yoki xomashyo (zanjiri)ning boshida gidrotozalash katalizatorlarni H_2S va N_2 oqimida oltingugurtlashga duchor qiladilar: bunda katalizatorning faolligi oshadi.

Vodorod sulfiddan tashqari H_2S gacha oson gidrogenlanadigan boshqa oltingugurt saqlagan birikmalarni ham ishlatadilar, bu birikmalarni xomashyo oqimiga me'yori bilan yuboradilar. Katalizator bilan bog'langan oltingugurtning miqdori 4–6 % ni tashkil qiladi.

Sanoat katalizatorlari katta tanlash qobiliyatiga ega. AKM katalizatori ishtirokida katta tezlik bilan C–C bog'larning uzilishi bilan boradigan reaksiyalar amalga oshadi, bu katalizator alkenlarni to'yintirish, C–N va S–O bog'larning uzilish reaksiyalarida ancha faoldir. C–C bog'larning uzilishi sodir bo'lmaydi. Bu katalizator har qanday neft fraksiyalarini gidrotozalash uchun deyarli yaroqlidir. ANM – katalizatori politsiklik arenlarni to'yintirish va azotli birikmalarni gidrogenlash reaksiyalarida ancha faoldir, shuning uchun uni katalitik kringning og'ir yuqori aromatlangan xomashyosini tozalashda tavsiya etadilar. Alyumonikel va alyumokobaltvolframli katalizatorlar (ANV va AKV) parafinlarni gidrogenlovchi tozalash, moylarni gidrogenlash jarayonlarida azot saqlagan va aromatik birikmalarni chuqur gidrogenlash uchun mo'ljallangan.

Hozircha bu katalizatorlarni kam qo'llayaptilar, ammo ular og'ir xomashyoni qayta ishlashda keng qo'llanilishi mumkin. Oxirgi yillarda yuqori faolligi va barqarorligi bilan ajralib turadigan seolit negizli katalizatorlar keng tarqalyapti. Ish jarayonida katalizator koks bilan qoplanadi va o'zining faolligini yo'qotadi. Uni tiklash uchun katalizatorni regeneratsiyalaydilar, buning uchun uning yuzasidagi koksni 530 °C gacha bo'lgan haroratda kuydiradilar.

Gidrotozalash katalizatori faolligining tabiati to'g'risidagi savol hozircha o'zini yechimini topmagan. Sulfidirlangandan keyin AKM katalizatori tarkibida molibdenning oksidi ham, sulfidlari ham mavjud. Yig'indili stexiometrik faza $\text{MoO}_2 + \text{MoS}_2$ ning hosil bo'lishiga emas, balki MoO_xS_y ($x+y=3$) hosil bo'lishiga to'g'ri keladi, shuning bilan birga molibden tashuvchi mustahkam bog'langan turli valent holatlarda (4^+ dan 6^+ gacha) mavjuddir. Molibden va volfram oksidlari n -yarim o'tkazgichlar (elektronli) bo'lib hisoblanadi. Ularning faolligi yuzada erkin elektronlarning borligi bilan belgilanadi, bu elektronlar adsorbsiyalanish, geterolitik parchalanish va adsorbsiyalangan organik molekulalarning gidrogenlanishiga yordam beradi.

Oksidli AKM- katalizatorlar So^{2+} ionlarining Al_2O_3 ga singdirilishi va molibdenning Al_2O_3 bilan kuchli elektronli o'zaro ta'sirlashishi kuzatiladi, bu esa ehtimol, gidrogenlash-degidrogenlash faol markazlar sonining oshishiga yordam bersa kerak.

Sulfidli katalizatorlar n -yarim o'tkazgichlar bo'lib hisoblanadi. Bu moddalarning teshikli o'tkazuvchanligi oltingugurtning qo'shimchalari bilan belgilanadi. Shuning uchun volfram sulfidining formulasi WS_2 emas, balki $\text{WS}_{2.2}$ dir. Teshiklarning ta'sirida katalizatorlar yuzasida organik muhitda geterolitik jarayonlar sodir bo'lishi mumkin:



Sulfidirlangan kontaktlarda kobalt SoMoS_2 faza holida aniqlanadi.

Shunday qilib, gidrotozalashning sulfidirlangan katalizatorlari bifunksional bo'lib ham ionli ham radikalli jarayonlarni tezlashtirishi mumkin.

Gidrototalash jarayoni makrokinetikasi. Neft fraksiyalari gidrototalash reaksiyalarining borish tezligi xomashyoning kimyoviy tabiati va fizikaviy xossalari, katalizatorning turi, vodorodning partial bosimi, xomashyo yetkazishning hajmiy tezligi, harorat va boshqa omillarga bog'liq bo'ladi.

Haroratning oshishi bilan gidrogenlash reaksiyasining tezligi oshadi. Ammo haroratning yuqori chegarasi chegaralangan ($400-420^{\circ}\text{C}$), bu esa tiofen hamda ehtimol, xinolin va benzoxinolinlarning ham gidrogenlanishining ma'qul bo'lmagan termodinamik muvozanati bilan bog'liqdir. Bundan tashqari, haroratning oshishi politsiklik sikloalkanlarning gidrokreking, degidrogenlash reaksiyalari va koks hosil bo'lishiga yordam beradi. Dastlabki xomashyoning sifati va tozalangan mahsulotning talab qilinadigan sifatiga qarab gidrototalashni $250-420^{\circ}\text{C}$ haroratda o'tkazadilar.

Gaz fazali reaksiyaning tezligi yengil neft fraksiyalarini gidrototalashda) vodorodning partial bosimi taxminan $2-3\text{ MPa}$ gacha oshirilganda oshadi va keyinchalik deyarli o'zgarmaydi. Suyuq fazali jarayonda (yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarni tozalaganda) vodorodning bosimi juda yuqori ko'rsatkichlarga gacha ko'tarish reaksiya tezligini oshiradi hamda vodorodni suyuqlik pardasi orqali katalizator yuzasiga etkazilishini tezlashtiradi. Bosim oshishining chegarasi odatda qurilmaning qimmatlashishi bilan chegaralanadi va $7-8\text{ MPa}$ ni tashkil qiladi.

Xomashyo yetkazib berishning hajmiy tezligi xomashyoda bo'lgan geteroatomli birikmalarning miqdori va turi, xomashyoni (birlamchi, ikkilamchi) olish texnologiyasi va tozalashning talab qilinadigan darajasiga bog'liq bo'ladi. Odatda u keng chegaralarda $-0,5$ dan 10 soat^{-1} gacha o'zgaradi. Tiofenning miqdori ko'p bo'lgan xomashyoning gidrototalanish

hajmiy tezligi oltingugurtning merkaptanlar va sulfidlar holida saqlagan xomashyoning hajmiy tezligiga qaraganda sekinroq bo'ladi. Og'ir xomashyo va kelib chiqishi ikkilamchi bo'lgan xomashyo tarkibida to'yinmagan va politsiklik arenlari miqdori ko'p bo'lganligi hamda yuqori molekulyar geteroatomli birikmalarni chiqarib yuborish qiyinligi sababli ularni qayta ishlash uchun kichik hajmiy tezlik talab qilinadi.

Sanoatda gidrotozalash. Sanoatda neft fraksiyalarining gidrotozalanishi 380–420 °C haroratda bosim 2,5–4 MPa bo'lganda AKM (yoki ANM) katalizatorlari ishtirokida amalga oshiriladi. Vodorod: xomashyo m³ dagi nisbati odatda (300–600):1 ni tashkil qiladi. Bu sharoitda geteroatomlar, metallarning to'liq chiqarib yuborilishi va alkenlarning gidrogenlanishi sodir bo'ladi; og'ir fraksiyalarda politsiklik arenlari qisman gidrogenlanadi. Barcha fraksiyalarni hamda neft qoldiqlarini gidrotozalashga duchor qiladilar.

Benzinli fraksiyalarni gidrotozalash. Benzinlarning gidrotozlashini asosan xomashyoni riforming jarayoni uchun tayyorlash maqsadida o'tkazadilar. Riforming katalizatori geteroatomli birikmalar bilan zaharlangani uchun tozalash juda chuqur o'tkazilishi kerak: riforming xomashyosida oltingugurtning qoldiqli miqdori platina katalizatorida 4–5 mln.⁻¹ (mg/kg) dan yuqori, bimetalli katalizatorlarda 1 mln.⁻¹ (mg/kg) dan yuqori bo'lishi mumkin emas. Benzinlarni geteroatomli va metallorganik birikmalardan tozalashda odatda neftni to'g'ri haydash 320–360 °C haroratda 3–5 MPa bosim ostida, xomashyo vodorod saqlagan gazining (aylanishi) 200–500 m³/m³ va hajmiy tezligi 5–10 soat⁻¹ bo'lganda amalga oshadi. Kelib chiqishi ikkilamchi bo'lgan benzinlarni (katalitik kreking, termik jarayonlar) tozalashda geteroatomlarni chiqarib yuborishdan tashqari arenlarni saqlab qolgan holda alkenlarni tanlab gidrogenlash masalasi qo'yiladi. Buni amalga oshirish uchun jarayonni kichikroq hajmiy tezlik

(0,5–5 soat⁻¹) bilan vodorodning xomashyoga nisbatan katta (400–600 m³ N₂/m³ xomashyoga) bo'lganda o'tkazadilar.

Kerosinli fraksiyani gidrotozalash. Jarayonning maqsadi, kam oltingugurtli reaktiv yoqilg'ini, yorituvchi kerosinni yoki erituvchini ajratib olish hisoblanadi. Jarayonni to'g'ri haydalgan benzinni gidrotozalash sharoitidagi sharoitda o'tkazadilar. Tovar reaktiv yoqilg'ida oltingugurtning miqdori 0,1 %, yorituvchi kerosinlarda esa 0,05–0,1 % dan ko'p bo'lmasligi kerak.

Reaktiv yoqilg'ilarning boshqa yana bir muhim xarakteristikasi bo'lib arenlarni miqdori hisoblanadi, bu miqdor T–6 yoqilg'isi uchun 10–16 % dan va T–1, T–2, T–8 va RT yoqilg'ilari uchun 18–22 % dan oshmasligi kerak. To'g'ri haydash kerosinlarda arenlarning miqdori 14–30 % ni, katalitik krekningning yengil gazoylida 60–70 % ni tashkil qiladi. Ayniqsa bi- va politsiklik arenlarning qo'shimchalari borligi maqsadga muvofiq emas. Agar arenlarning konsentratsiyasini pasaytirish vazifasi qo'yilsa, jarayonni faolroq katalizator ustida bosim 7 MPa gacha bo'lgan sharoitda o'tkazadilar.

Dizel yoqilg'ilarini gidrotozalash. Oxirgi yillarda o'rta distillyatlarni gidrotozalash jarayonlarining rivojlanishiga oshib borayotgan qiziqish oltingugurtli va yuqori oltingugurtli neftlarni qayta ishlash hajmini oshishi bilan ham transport vositalarining keng dizellashtirilishi bilan ham bog'liqdir. MDHda hozirgi vaqtda dizel fraksiyalarining 80 % dan ortig'ini gidrotozalashga uchratiladi.

Bunda oltingugurtning miqdori 0,2–0,5 % ni saqlagan dizel yoqilg'ilarini ishlab chiqarish taxminan 90 % ni tashkil qiladi. To'g'ri haydaladigan dizel fraksiyalarini AKM katalizatorlarida 350–400 °C haroratda 3–4 MPa bosim ostida, xomashyoni yetkazib berish hajmiy tezligi 2–5 soat⁻¹ va xomashyo vodorod saqlagan gazining aylanishi 300–600 m³/m³ bo'lganda ularning guruhli va fraksion tarkibi deyarli o'zgarmagan

holda gidrotozalashga duchor qiladilar. Gidroltingugurt sizlantirish darajasi 85–95 % ni tashkil qiladi.

Xalq xo'jaligining dizel yoqilg'isiga bo'lgan ehtiyojining oshishi bilan kelib chiqishi ikkilamchi bo'lgan distillyatlardan, katalitik kreking, sekinlashgan kokslanish, visbreking mahsulotlaridan yuqori sifatli dizel yoqilg'ilarini olish alohida dolzarblikka ega. Bu xomashyo to'g'ri haydalgandan oltingugurt, azot, smolalardan, alken va arenlarning miqdori ko'pligi bilan farq qiladi. Uni tozalash uchun jarayonni ancha past bo'lgan hajmiy tezlikda taxminan 1 soat⁻¹, vodorodning ancha yuqori bosimi ostida taxminan 5 MPa da o'tkazadilar. Kelib chiqishi ikkilamchi bo'lgan dizel yoqilg'ilar arenlarning yuqori konsentratsiyalari bilan belgilangan past setan sonlari bilan xarakterlanadi.

Setanli xarakteristikalarni oshirish uchun arenlarning ko'proq qismini gidrogenlash kerak, bu esa faol katalizatorlarda 400 °C haroratda vodorodning bosimi 10 MPa gacha bo'lganda amalga oshiriladi.

Vakuumli distillyatlarni gidrotozalash. Vakuumli distillyatlar (vakuumli gazoyllar) katalitik kreking, gidrokreking, elektrodli koks olish jarayonlarida xomashyo bo'lib hisoblanadi. Bu jarayonlar mahsulotlarining chiqishini oshirish va sifatlarini yaxshilash hamda atrof muhitni oltingugurt oksidlari bilan ifloslantirishni kamaytirish uchun ishlab chiqarilayotgan vakuumli gazoyllarning ko'p ulushi gidrotozalashga duchor qilinadi.

Neftni birlamchi haydashda hosil bo'lgan vakuumli gazoylning gidrotozalanishi ko'p qiyinchilik tug'dirmaydi. Uni o'rta distillyatlarni gidrotozalashdagi sharoit va jihozlarda o'tkazadilar, ya'ni harorat 360–410 °C, bosim 4–5 MPa, xomashyo yetkazishning hajmiy tezligi 1–1,5 soat⁻¹. Bunda gidrooltingugurtsizlantirishning darajasi 90–94 % ga yetadi, azotning miqdori 20–25 % ga kamayadi, metallarniki – 75–85 % ga, arenlarniki – 10–12 % ga, kokslanishi – 65–70 % ga teng. Kelib chiqishi ikkilamchi bo'lgan

og'ir vakuumli gazoyllar (sekin boruvchi koklanish, visbreking) oltingugurt, azot, alkenlar, arenlar, smolalarning yuqori miqdori bilan xarakterlanadi. Bunday gazoyllarni birlamchilar bilan aralashmada qayta ishlashni tavsiya etadilar, birlamchilar esa 30 % gacha bo'lgan miqdorda qo'shilishi kerak.

Agar ikkilamchi jarayonlarning og'ir gazoyllari texnik uglerod olish uchun xomashyo sifatida mo'ljallangan bo'lsa, ularni gidrotayyorlash jarayonida esa arenlarga tegmasdan faqatgina oltingugurt va azotning birikmalarini chiqarib yuborish kerak, bunday masalani sharoit va katalizatorni tanlash bilan hal qiladilar.

Moy va parafinlarni gidrotozalash. Moyli fraksiyalarni gidrotozalash geteroatomli politsiklik va smolali moddalarni chiqarib yuborish yo'li bilan barqarorlik, rang, kokslanish kabi xossalarni yaxshilash uchun xizmat qiladi. Sulfat kislotali va kontaktli tozalash oldi jarayoniga nibatan bu jarayonning texnologikligi yuqoriroqdir. Moyli fraksiyalarning gidrotozalanishi 300–325 °C haroratda, 4 MPa da AKM va ANM katalizatorlarida o'tkazadilar. Promotorli alyumotemirmolibdenli katalizator istiqbolli katalizator bo'lib hisoblanadi, bu katalizatorlarda moylarni gidrotozalash 225–250 °C haroratda 2,7–3,0 MPa bosim ostida muvaffaqiyatli o'tadi.

Parafin, serizin va petrolatumlarni gidrotozalash ulardagi oltingugurt, organik birikmalar, alkenlar, smolalarning miqdorini pasaytiradi, rangi va barqarorligini yaxshilaydi. Jarayonni moylarni gidrotozalash jarayonining sharoitlariga yaqin bo'lgan sharoitda o'tkazadilar. AKM va ANM katalizatorlaridan tashqari alyumoxrom–molibdenli va nikelvolframtemirli sulfidirlangan katalizatorlarni qo'llaydilar.

Neft qoldiqlari gidrotozalash. Neft qoldiqlari (mazut, gudron)ning neftga hisoblaganda chiqishi 45–55 % ga etadi. Neftni chuqur qayta ishlashning va ochiq rangli neft mahsulotlarini ajratib olishni oshirish

yo'llaridan biri bo'lib neft qoldiqlarini katalitik qayta ishlash hisoblanadi. Distillyatli xomashyoga nisbatan qoldiqlar oltingugurtli, azotli va metallorganik birikmalar, smolalar, asfaltenlar, kul miqdorining ancha ko'pligi bilan xarakterlanadi. Neft qoldiqlarini qayta ishlashga tayyorlash uchun bir qator to'g'ridan – to'g'ri bo'lmagan gidrooltingugurtsizlantirish usullari taklif qilingan. Bu usullarning mohiyati mazutni vakuumli haydash va ajralib chiqqan gudronni deasfaltenlab keyinchalik vakuumli gazoyl va deasfaltizatni gidrotozalashdan iboratdir. Agar tozalangan mahsulotlar deasfaltenlash qoldig'i bilan aralashmasa, unda qozonxona yoqilg'isida oltingugurtning miqdori ancha pasayadi (0,2–0,3 % gacha). Tozalangan mahsulotlar qoldiq bilan aralashtirilganda yoqilg'idagi oltingugurtning miqdori 0,4–1,4 % ni tashkil qiladi.

Neftni qayta ishlash zavodlarining hozirgi zamon sxemalarida ko'proq mazutning to'g'ridan–to'g'ri oltingugurtsizlantirilishini yoki vakuumli distillyat va gudronning ajratilgan katalitik qayta ishlashni qo'llaydilar. Mazutning to'g'ridan – to'g'ri gidrooltingugurtsizlanishini quyidagi sharoitda o'tkazadilar: harorat 370– 427 °C, bosim 10–15 MPa, AKM katalizatorida xomashyo yetkazishning hajmiy tezligi 0,5 soat⁻¹. tarkibida 0,3 % gacha oltingugurti saqlagan mazutning chiqishi 97–99 % ni tashkil qiladi. Oltingugurtsizlantirish bilan bir vaqtning o'zida azot, smolalar, asfaltenlarning chiqarib yuborilishi va xomashyoning qisman destruksiyasi sodir bo'ladi.

Gudronni gidrotozalash mazutlarni gidrotozalashiga qaraganda murakkabroq masaladir. Bunday xomashyoni samarali qayta ishlashni faqatgina uni oldindan demetallanganda yoki deasfaltenlaganda amalga oshirish mumkin.

Qoldiqlarni to'g'ridan–to'g'ri girolit gugurtsizlantirish jarayonining asosiy kamchiligi bo'lib katalizatorida koks va metallning to'planishi

natijasida uning faolligini tez yo'qolishi hisoblanadi. Koks bilan zaharlanganda katalizatorning faolligi regeneratsiyalash yo'li bilan tiklanadi. Metallar (V, Ni) bilan zaharlanganda oksidlovchi regeneratsiyalash katalizatorining faolligini tiklamaydi. Qoldiqlarni gidrotozalash texnologiyasiga demetallash jarayonini kiritish katalizatorning sarfini 3–5 marta kamaytirishga imkon beradi.

13.3–§. Gidrokreking

Gidrokreking molekulyar massasi olinadigan maqsadli mahsulotlarning massasidan kattaroq bo'lgan neft xomashyosini vodorod bosimi ostida qayta ishlanganda ochiq rangli neft mahsulotlarini (benzin, kerosin, dizel yoqilg'isi) C_3 – C_4 suyuq holdagi gazlarni olish uchun mo'ljallangan katalitik jarayondir.

Gidrokreking neft mahsulotlarining juda ko'p turlarini deyarli istalgan neft xomashyosidan tegishli katalizatorlarni va sharoitini tanlab olishga imkon beradi va neftni qayta ishlash jarayonlarining eng samaralisidir.

Gidrokreking jarayonining kimyoviy asoslari. Gidrokreking mahsulotlarining xarakteristikasi kuchli darajada katalizatorning xossalari, ya'ni uning gidrogenlovchi va kislotali faolligi bilan belgilanadi. Gidrokreking katalizatorlarini yuqori gidrogenlovchi va yuqori kislotali faollikka ega bo'lganlarga bo'lish mumkin.

Alkanlarning o'zgarishi. Kislotali xossalarga ega bo'lgan monofunksionali gidrogenlovchi katalizatorlarda alkanlarning gidrogenolizi bitta C – C bog'ining katalizatorida dissotsilanishi va keyinchalik bo'laklarning vodorod bilan to'yinishi yo'li bilan quyidagi sxema bo'yicha amalga oshadi:



Turli C—C bog‘larning parchalanish tezligi asosan tanlangan katalizatorlarga bog‘liq bo‘ladi: platinada barcha C—C bog‘larning gidrogenolizi tezligi deyarli bir xil, nikelda chekkadagi C—C bog‘lar tezroq parchalanadi va metanni hosil qiladi. C—C bog‘larning gidrogenoliz jarayonida ba’zi bir seolitlar ham yuqori faollikka ega. Reaksiya gomolitik uzilish bilan katalizator elektronlarining ishtirokida amalga oshadi.

Kislotali va bifunksionalli katalizatorlarda alkanlar geterolitik mexanizm bilan kreking va izomerlanishga duchor bo‘ladi.

Dastlab gidrogenlash – degidrogenlash faol markazlarda alkenlar hosil bo‘lish bilan uglevodorodlarning degidrogenlanishi sodir bo‘ladi. So‘ngra alkenlar katalizatorlarning kislotali markazlarida karbkationlarga oson aylanadi, katalitik krekingnikiga o‘xshagan zanjirli karbkationli jarayonni initsirlaydi. Katalitik krekingda bo‘lgani kabi gidrokreking tezligi alkinlar molekulyar massasining oshishi bilan oshadi. Uchlamchi uglerod atomli izoalkanlar tarmoqlanmagan alkanlarga qaraganda kattaroq tezlik bilan gidrokrekingga duchor bo‘ladi.

Katalitik krekingning gidrokrekingdan asosiy farqi shundaki, alkanlarning umumiy konversiyasi gidrokrekingda katalitik krekingnikiga qaraganda yuqoridir. Bu gidrokreking katalizatorlari gidrogenlovchi–degidrogenlovchi markazlarida alkenlarning oson hosil bo‘lishi bilan belgilangan. Natijada zanjirli jarayonning eng sekin va energiya ko‘p sarflaydigan bosqichi zanjirmi initsirlash butun jarayonning tezligini belgilovchi bo‘lib gidrokrekingda katalitik krekingnikiga qaraganda tezroq amalga oshadi. Gidrokreking mahsulotlari to‘yingan xarakterga ega. Gidrokreking katalizatorlari deyarli koks bilan qoplanmaydi, chunki alkenlar tez gidrogenlanishga duchor bo‘ladi va keyingi polimerlanish va zichlashish reaksiyalariga kirishishga ulgurmaydi.

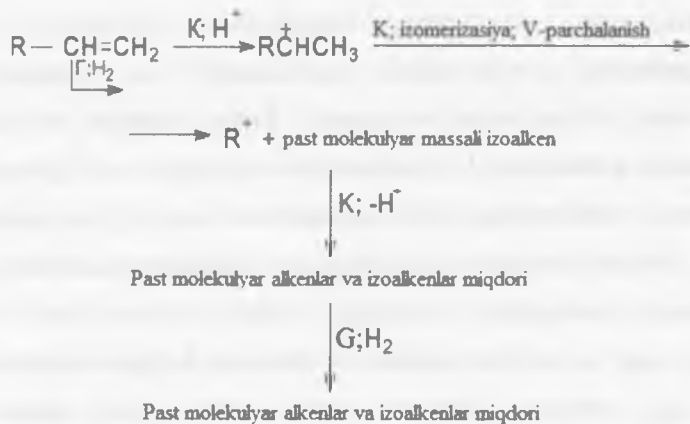
Alkanlarning gidrokreking mahsulotlari chiqishining nisbati karbkationlarning izomerlanish, parchalanish va barqarorlashish tezliklarining nisbati bilan belgilanadi. Yuqori kislotali va me'yorli gidrogenlash faollikka ega bo'lgan katalizatorlarda gidrokreking katta tezlik bilan boradi, shu bilan birga past molekulari izoalkanlar ko'p miqdorda hosil bo'ladi. Bu kuchli kislotali markazlarda karbkationlarning izomerlanish va parchalanish tezligining yuqoriligi bilan tushuntiriladi. Yuqori gidrogenlovchi va me'yorli kislotali faollikka ega bo'lgan katalizatorlarda alkanlarning o'zgarish darajasi uncha katta emas, ehtimol bu karbkationlarning quyidagi turdagi reaksiyalarda tezda to'yinishi bilan belgilansa kerak:



bu yerda A^- – katalizator HA ning anioni, G – gidrogenlash–degidrogenlash katalitik markazi.

Shunga o'xshash o'zgarishlar natijasida asosiy mahsulotlar bo'lib uglerod atomlarining soni kattaroq va kislotaligi yuqori bo'lgan katalizatordagiga qaraganda kamroq tarmoqlangan alkanlar hisoblanadi.

Alkenlarni o'zgarishi. Alkenlar katalizatorlarning kislotali markazlarida karbkationlarga aylanadi va bu zarrachalarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Ular izomerlanadi va β -qoida bo'yicha parchalanishga duchor bo'ladi. Bir vaqtning o'zida gidrogenlash markazlarida ham dastlabki, ham parchalanishida hosil bo'lgan alkenlarning to'yinishi sodir bo'ladi:

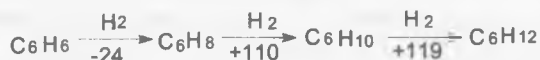


K– katalizatorning kislotali markazi; G–gidrirlash–degidrirlash faol markazi.

Alkenlarning gidrogenlanishi reaksiyalari tezliklarining nisbati va ularning ionli yo'l bilan o'zgarishlarini katalizatorning faolligi belgilaydi. Yuqori kislotali faollikka ega bo'lgan katalizatorlarda ionlarning izomerlanish va parchalanish tezligi to'yinish tezligidan yuqoridir. Yuqori gidrogenlash faollikka ega bo'lgan katalizatorlarda alkenlarning shiddatli to'yinishi sodir bo'ladi, buning natijasida katta molekulyar massaga va kichik izomerlanish darajasiga ega bo'lgan alkanlar hosil bo'ladi. Alkenlarning to'liq gidrogenlanishi ularning molekulyar massasiga va jarayonning tartibi (rejimi)ga ham bog'liq bo'ladi. Gidrogenlash tezligi to'yinmagan birikma molekulasi dagi uglerod atomlari sonining ortib borishi bilan pasayadi. Oktilen etilenga qaraganda taxminan ikki marta sekinroq gidrogenlanadi.

Arenlarning o'zgarishi. Yuqori gidrogenlash va past kislotali faollikka ega bo'lgan katalizatorlarda aren halqalarining to'yinishi sodir bo'ladi. Arenlar alkenlarga qaraganda qiyinroq gidrogenlanadi. Har qanday qo'sh bog'ga vodorodning birikishi issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi.

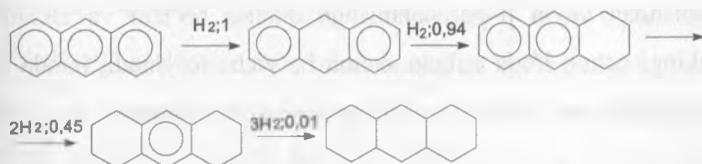
benzolni esa 1,2-degidrobenzolgacha gidrogenlash endotermikdir. 1,2-degidrobenzolning keyinchalik gidrogenlanishi oson boradi va ekzotermik jarayonda boradi (raqamlar – kJ/mol da bog‘lanish energiyasi):



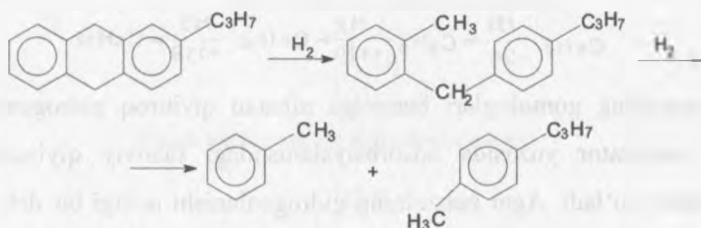
Benzolning gomologlari benzolga nibatan qiyinroq gidrogenlanadi, chunki katalizator yuzasida adsorbsiyalanishdagi fazoviy qiyinchiliklar bunga sabab bo‘ladi. Agar benzolning gidrogenlanishi tezligi bir deb qabul qilinsa, unda gomologlar uchun tezliklar taxminan quyidagicha bo‘ladi:

Toluol 0,6	Izopropilbenzol 0,3
Etilbenzol 0,4	1,3,5-Trimetilbenzol 0,2

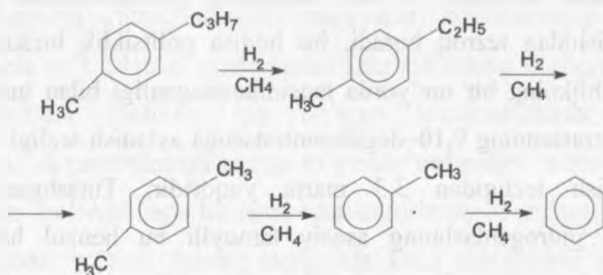
Politsiklik arenlarga birinchi halqaning gidrogenlanishi benzolning gidrogenlanishidan tezroq boradi, bu hodisa politsiklik birikmalarda π -elektron zichlikning bir me’yorda taqsimlanmaganligi bilan tushuntiriladi. Masalan, antratsenning 9,10-degidroantratsenga aylanish tezligi benzolning gidrogenlanish tezligidan 3,3 marta yuqoridir. Tutashgan aromatik sistemalarni gidrogenlashning asosiy tamoyili bu benzol halqalarining vodorod bilan birin-ketin to‘yinishidir, shu bilan birga to‘yinish sari reaksiya tezligi pasayadi. Masalan, agar antratsenni 9,10-degidroantratsenga o‘rtadagi halqaning γ -uglerod atomlarini to‘yintirish bilan boradigan gidrogenlash reaksiyasining nisbiy tezligini birga teng deb olsak, unda vodorodning keyingi moli 0,94 tezlik bilan birikadi, oxirgi halqaning gidrogenlanish tezligi 0,01 ni tashkil qiladi (raqamlar reaksiyaning nisbiy tezligi):



Aromatik halqalarning ketma-ket gidrogenlanishidan tashqari hosil bo'lgan to'yingan halqalar parchalanishi va alkilalmashgan arenlar ajralib chiqishi mumkin:

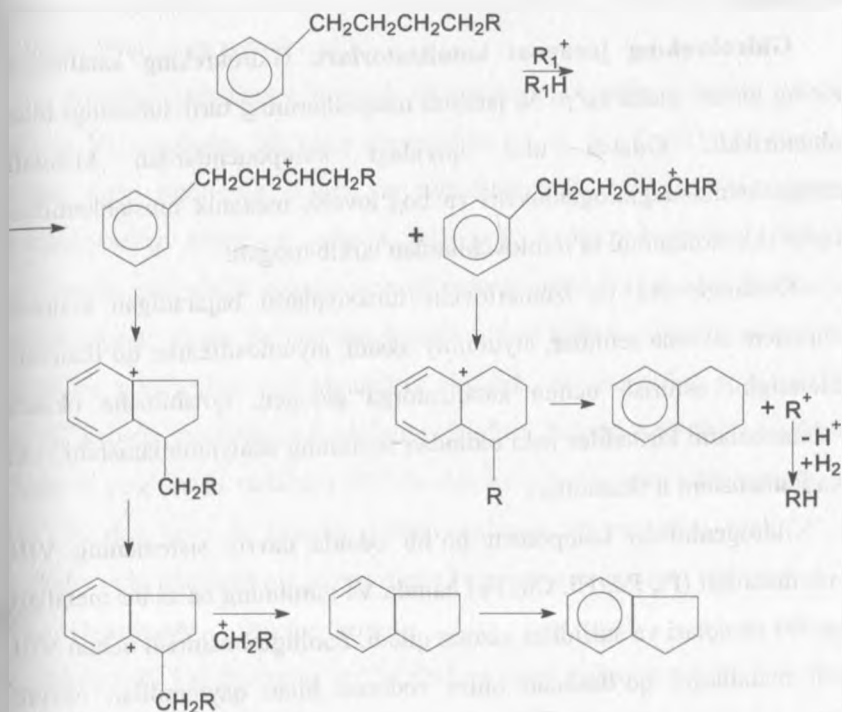


Alkilbenzollar yuqori gidrogenlash faolligiga ega bo'lgan katalizatorlarda asosan birin-ketin metanni ajratib chiqarish bilan boradigan gidrogenolizga uchraydi:



Yuqori kislotali va past gidrogenlash faollikka ega bo'lgan katalizatorlarda arenlarning o'zgarishlari ko'pgina jihatdan katalitik krekingnikiga o'xshaydi. Almashinmagan monotsiklik arenlar barqarordir. Metil- va etilbenzollar o'rinbosarlarning o'rniga qarab izomerlanish hamda disprotsiyanlash reaksiyalariga kirishadi. Ancha uzun zanjirlarga ega bo'lgan alkilbenzollar dealkillanadi. Hosil bo'lgan alkil karbkationlari izomerlanishdan keyin β -parchalanishga duchor bo'ladi va alkanlarning gidrokrekingi uchun ifoda etilgan sxema bo'yicha to'yingadi, bunda normal va izotuzilishli past molekulyar alkanlarning aralashmasi hosil bo'ladi.

Alkilbenzollar bundan tashqari tetralin va indanga quyidagi sxema bilan aylanishi mumkin:



Politsiklik arenlar yuqori kislotali katalizatorlarda turli alkil o'rinbosarlarga ega bo'lgan monotsiklik arenlarga gidrogenlanadi, so'ngra esa alkilbenzollar singari parchalanadi. Politsiklik arenlarning gidrokrekingi natijasida ancha miqdorda tetralin va indanning ham hosilalari hosil bo'ladi.

Turli sinf uglevodorodlari gidrokrekingining tezliklarini solishtirish shundan dalolat beradiki, politsiklik strukturalarni birta aromatik yoki alitsiklik halqani saqlagan uglevodorodlarga gidrogenlash juda tez amalga oshadi. Oxirgi halqaning buzilishi bilan aren va sikloalkanlarni gidrogenlash ancha sekin sodir bo'ladi. Alkanlarning gidrokrekingi ham

nisbatan sekin o'tadi. Shunday qilib, reaksiya mahsulotlarida monotsiklik aren va sikloalkan-larning hosilalari hamda asosan tarmoqlangan alkanlar to'planadi.

Gidrokreking jarayoni katalizatorlari. Gidrokreking katalizatorlarining turlari ancha ko'p, bu jarayon maqsadlarining turli-tumanligi bilan tushuntiriladi. Odatda ular quyidagi komponentlardan kislotali, gidrogenlovchi-degidrogenlovchi va bog'lovchi, mexanik mustahkamlikni va g'ovakli strukturani ta'minlovchilardan tarkib topgan:

Krekinglovchi va izomerlovchi funksiyalarni bajaradigan kislotali komponent sifatida seolitlar, alyuminiy oksidi, alyumosilikatlar qo'llaniladi. Kislotaligini oshirish uchun katalizatorga galogen, qo'shimcha oksidli qo'shimchalarni kiritadilar yoki oldindan seolitning dealyuminlanishini yoki deakationlanishini o'tkazadilar.

Gidrogenlovchi komponent bo'lib odatda davriy sistemaning VIII guruh metallari (Pt, Pd, Ni, Co, Fe) hamda VI guruhning ba'zi bir metallari (Mo, W) oksidlari va sulfidlari xizmat qiladi. Faolligini oshirish uchun VIII guruh metallarini qo'llashdan oldin vodorod bilan qaytaradilar, oksidli molibden va volfram saqlagan katalizatorlarni sulfidirlaydilar; bundan tashqari katalizatorlarni faollashtirish uchun turli xil promotorlar qo'llaniladi. Promotorlar sifatida reniy, rodii, iridii, VIII guruh metallari uchun nodir er elementlari, VI guruh metallari asosidagi katalizatorlar uchun kobalt va nikel oksidlari ma'lumdir. Juda ko'p hollarda bog'loqchi funksiyani kislotali komponent (alyuminiy oksidi, alyumosilikatlar) hamda kremniy, titan, sirkoniy oksidlari, magniy va sirkoniy silikatlarini bajaradi.

Promotorli molibden va volfram sulfidlari va oksidlari bifunksionalli katalizatorlar bo'lib hisoblanadi: ular gidrogenlash-degidrogenlash reaksiyalarida ham, kislotali katalitik reaksiyalarida ham faoldir (gidrotozalash katalizatorlariga qarang).

Gidrokrekingning yuqori natijalariga erishish uchun yuqori kislotali va me'yori gidrogenlash faollikka ega bo'lgan katalizatorlarni qo'llaydilar.

VIII guruh metallarini saqlagan ko'pgina katalizatorlar katalitik zaharlar bilan oson zaharlanadi.

Katalitik zaharlarga V guruh elementlariga kiradigan (N, P, As, Sb, Bi) va VI guruhning bir qism elementlari (O, S, Se, Te) kiradi. Shuning uchun ko'p miqdorda getero va metalloorganik birikmalarni saqlagan xomashyoning krekingni odatda ikki pog'onada o'tkazadilar. Birinchi pog'onada politsiklik arenlarning gidrotozalanishi va chuqur bo'lmagan gidrokrekingi o'tadi. Bu pog'ona katalizatorlari gidrotozlash katalizatorlari bilan bir xildir. Ular faol alyuminiy oksidida, alyumosilikat yoki seolitda nikel, kobalt, molibden va volfram oksidlari hamda sulfidlarni saqlaydi. Ikkinchi pog'onada tarkibida 10^{-2} % dan ko'p bo'lmagan oltingugurti va 10^{-4} % dan ko'p bo'lmagan azotni saqlagan tayyorlangan seolit Y da palladiy yoki platinani o'z ichiga olgan katalizatorlarda qayta ishlanadi.

Distillyatli fraksiyalarning bir pog'onali gidrokrekingida bifunksionali katalizatorlar qo'llaniladi, undagi gidrogenlovchi funksiyani platina guruhi elementlari (0,1–3,0 %) hamda nikel (2–10 %) yoki nikel (kobalt)ning kompozitsiyasi 2,5–5 % miqdorda va molibden (volfram)ning 5–15 % sulfidli shakli bajaradi. Kislotali komponent sifatida seolit, alyuminiy oksidi yoki alyumosilikat qo'llaniladi.

Selektiv gidrokreking jarayonida katalizator sifatida maxsus molekulyar-elakli ta'sirga ega bo'lgan modifikatsiyalangan seolitlarning (modernit, erionit va boshqalar) ishlatadilar, seolitlarning g'ovaklari faqat normal tuzilishli alkanlarning molekularlari uchun imkon bor. Bunday katalizatorlardagi gidrogenlovchi–degidrogenlovchi funksiyani bir pog'onali gidrokrekingdagi xuddi o'sha metallar va birikmalar bajaradi.

Jarayonning makrokinetikasi. Hidrokreking jarayoni sharoitida xomashyoning o'zgarishi quyidagi yo'nalishlar bo'yicha boradi. Birinchi navbatda uglevodorod bo'lmagan birikmalar gidrogenolizga duchor bo'ladi, buning natijasida xomashyodan geteroatomlar H_2O , NH_3 , H_2S tarzida chiqarib yuboriladi. Bir vaqtning o'zida to'yinmagan xarakterga ega bo'lgan uglevodorodlarning gidrogenlanishi sodir bo'ladi. Politsiklik arenlar va sikloalkanlar almashingan monotsikliklarga gidrogenlanadi. Alkanlar izomerlanish va parchalanishga duchor bo'ladi. Oxirgi aromatik halqaning to'yinishi va alkan hamda monotsikloalkanlarning gidrogenolizi ancha qiyinroq (qattiqroq sharoitda yoki faolroq katalizatorlar ishtirokida) sodir bo'ladi. 10,5 MPa bosimda yuqori kislotali faollikka ega bo'lgan katalizatorlarda katalitik kreking engil gazoyli gidrokrekingidagi turli reaksiyalar tezligining nisbati 13.1–rasmda keltirilgan.



13.1– rasm. Uglevodorodlarning gidrokreking jarayonidagi o'zgarish sxemasi.

Parchalanish va izomerlanish birinchi tartibli reaksiyalar bo'lib hisoblanadi. Gidrogenlash va destruktiv gidrogenlash ikkinchi tartibli reaksiyadir. Ammo sistemada vodorodning ortiqcha miqdori bo'lganligi uchun ularni ham birinchi tartibli tenglamalar bilan ifodalaydilar. Shunday qilib, gidrokrekingni to'liq qilib hosil bo'layotgan mahsulotlar tomonidan reaksiyaning to'xtatilishi bilan birinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalari bilan ifodalash mumkin. 380–420 °C harorat intervalida

vakuimli gazoyl gidrokrekingining zohiriy faollanish energiyasi 140– 250 kJ/molni tashkil qiladi.

Gidrokrekingning issiqlik effekti gidrogenlash va parchalanish reaksiyalarining nisbati bilan aniqlanadi. Odatda parchalanishning manfiy issiqlik effekti gidrogenlash reaksiyasining musbat issiqlik effekti bilan qoplanadi. Umuman gidrokreking jarayonining issiqlik effekti– 208 dan 834 kJ/xomashyo kg gacha o'zgarishi mumkin. Reaksiyaga vodorodning sarfi jarayonning vazifasi, ish tartibi va boshqa omillarga bog'liq bo'ladi. Vodorod saqlagan gaz 500–2000 m³/xomashyo m³ miqdorida etkaziladi. Berilgan xomashyodan olinadigan mahsulotlar qancha engil bo'lsa, shuncha vodorodning sarfi ko'p bo'ladi va vodorod : xomashyo nisbati ham shuncha yuqori bo'lishi kerak.

Gidrokreking o'tkazishning optimal harorati odatda 300–425 °C. Ancha past haroratda reaksiya kichik tezlik bilan boradi. Haroratning haddan tashqari ko'tarilishi gidrogenlanish reaksiyasining termodinamik omillari hamda koks hosil bo'lish tezligining oshishi bilan chegaralanadi.

Bundan tashqari, yuqori haroratda eng yuqori faollanish energiyasi bilan boradigan parchalanish reaksiyalari ancha tezlashadi, buning natijasida engil fraksiyalar va gazning chiqishi oshadi. Jarayonni minimal haroratda o'tkazish xohishi bo'lganligi tufayli gidrokrekingdagi xomashyo etkazib berish hajmiy tezligi kichikdir: 0,5–2,0 soat⁻¹. Engil gazoyllarning 400–425 °C da qayta ishlash uchun zarur bo'lgan minimal bosim taxminan 7 MPa ni tashkil qiladi. Bosim 5 MPa dan kam bo'lganda katalizatorning jadal kokslanishi boshlanadi.

Politsiklik sistemalarda sikloalkanli halqalarning teskari degidrogenlanish reaksiyalarning oldini olish maqsadida og'ir gazoyllar va qoldiqli xomashyo uchun ancha yuqori bosim (20–30 MPa gacha) talab qilinadi.

Sanoatda gidrokreking. Maqsadli vazifasiga qarab sanoatda tatbiq etilgan gidrokreking jarayonlarini quyidagilarga bo'lish mumkin:

1. Suyuq holatdagi neft gazini, neft kimyoviy sintez uchun izotuzilishli C_4-C_5 uglevodorodlarni va avtomobil benzinlari uchun engil yuqori oktanli komponentni olish maqsadida benzin fraksiyalarining gidrokrekingi;

2. Benzinlar va reaktiv yoqilg'ilarni olish maqsadida qaynash harorati $200-350^{\circ}C$ bo'lgan o'rtacha distillyatlarning (to'g'ri haydalgan va kelib chiqishi ikkilamchi bo'lgan) gidrokrekingi;

3. Benzinlar, reaktiv va dizel yoqilg'ilar olish maqsadida atmosfera va vakuumli gazoyllar, kokslash va katalitik kreking gazoyllarning gidrokrekingi;

4. Reaktiv va dizel yoqilg'ilarini, surkov moylarni, kam oltingugurtli qozonxona yoqilg'ilari va katalitik kreking uchun xomashyo olish maqsadida og'ir neft distillyatlarining gidrokrekingi;

5. Oktan sonlarini oshirish maqsadida benzinlarning selektiv gidrokrekingi; reaktiv va dizel yoqilg'ilarining qotish haroratini pasaytirish maqsadida; moyli fraksiyalarning rangini, barqaror-ligini yaxshilash va qotish haroratini pasaytirish maqsadida;

6. gidrodearomatlashda.

Benzinli fraksiyalarning gidrokrekingi. Benzinlarning katalitik riforming va gidrokrekingning birlashtirilgan jarayoni ishlab chiqilgan va sanoatda qo'llanilmoqda, bu jarayon *izofforming* deb ataladi. Bu jarayonda xomashyo–og'ir benzin fraksiyalari– riformingdan oldin gidrotozalash bilan birga gidrokrekingga duchor qilinadi. Geteroorganik birikmalardan tozalangan gidrokreking mahsuloti 20 % gacha past molekulali alkanlarni (izokomponentni) saqlaydi, ularni rektifikatsiyalash bilan ajratadilar. Rektifikatsiyalashdan keyingi qoldiq dastlabki xomashyoga nisbatan engillashgan fraksion tarkibga ega va aren hamda sikloalkanlarning miqdori ko'pligi bilan xarakterlanadi, ya'ni u katalitik riforming uchun eng yaxshi

xomashyo bo'lib hisoblanadi. Benzinlar gidrokrekingining optimal natijalari nikel – alyumosilikatli, nikel – seolitli va nikel – molibden – seolitli katalizatorlarda 300–350 °C haroratda, bosim – 2–9 MPa, xomashyo etkazib berishning hajmiy tezligi 1–2 soat⁻¹ va vodorod saqlagan gazning aylanishi (sirkulyasiyasi) 1000–1500 m³/m³ xomashyo.

Izokomponentning oktan soni tadqiqot usuli bo'yicha 86 punktini tashkil qiladi. Izokomponentning riformat bilan 3:7 nisbatda qo'shilishidan A1–93 benzini olinadi.

Izoformingni kamchiligi bo'lib gazning chiqishi ko'pligi hisoblanadi – izo komponent:gaz nisbati 1:1 ga teng. Jarayonning samaradorligi suyuq holdagi gazlarni gaz ballonli dvigatellar uchun ishlatganda yoki izobutanni ishlatadigan jarayonlar (izopren, metil–uchlamchi–butil efiri, poliizo–butilenlarni ishlab chiqarish) bilan qo'shilganda oshadi.

Benzinli fraksiyalarni qayta ishlashning boshqa bir qo'shilgan varianti bo'lib riformingni gidroizomerlash bilan qo'shish hisoblanadi. Jarayonning mohiyati riforming benzinida saqlagan arenlarni sikloalkanlarga sxema bo'yicha qisman gidrogenlash: arenlar–olti a'zoli sikloalkanlar–besh a'zoli sikloalkanlar. Riformatlarning gidroizomerlanishi alyumoplatinali katalizator–larda 250–450 °C haroratda 1,5–7 MPa bosim ostida o'tkaziladi. Bu jarayonni amalga oshirish etillanmagan benzininga qo'shiladigan izokomponentlarning miqdorini kamaytirishga imkon beradi, lekin yuqori oktan soni saqlanib qolinadi. Metilalmashgan siklopentanlar benzolga qaraganda ancha yuqori aralashish oktan sonlariga ega. Olinadigan benzinning qo'shimcha afzalligi bo'lib benzinning eng zaharli bo'lgan komponenti benzolning konsentratsiyasi pasayishi hisoblanadi (benzolning uncha zaharli bo'lmagan gomologlarining gidrogenlanish tezligi benzolnikiga qaraganda past bo'ladi). Jarayon vodorodning katta sarfi bilan bog'liq bo'ladi va vodorodning ortiqcha resurslariga ega bo'lgan neftni qayta ishlash zavodlarida iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq bo'ladi.

O'rta distillyatlarning gidrokrekingi. Benzinlar va reaktiv yoqilg'ilarni olish uchun o'rta distillyatlarning ($200-350^{\circ}\text{C}$) gidrokrekingi o'rganilgan, ammo xomashyo resurslari yo'qligi tufayli amaliy ahamiyatga ega emas.

Og'ir gazoylli fraksiyalarning gidrokrekingi. Sanoatda benzin, reaktiv va dizel yoqilg'ilarini olishda hamda surkov moylari, qozonxona yoqilg'isi va katalitik kreking hamda piroliz xomashyosining sifatini oshirishga mo'ljallangan og'ir gazoyl fraksiyalarining gidrokrekingi variantlari amalga oshirilgan.

Kam oltingugurtli vakuumli distillyatlarning benzinga gidrokrekinglanishi geteroatomli birikmalar (sulfidli katalizatorlar) bilan zaharlanishga barqaror bo'lgan katalizatorlarda bir pog'onada $340-450^{\circ}\text{C}$ haroratda vodorodning bosimi $10-20\text{ MPa}$ bo'lganda amalga oshiriladi. Benzinning chiqishi odatda $30-40\%$ ni tashkil qiladi, lekin $80-90\%$ gacha etishi mumkin. Tarkibida oltingugurtning miqdori $1,5\%$ dan yuqori va azotniki $500-2500\text{ mln.}^{-1}$ bo'lgan xomashyoni qayta ishlash uchun birinchi pog'onasida gidrotozalash bosqichi bo'lgan ikki pog'onali jarayon qo'llaniladi. Jarayonning ikkinchi pog'onasini VIII guruh metallarini saqlagan katalizatorlarda $290-380^{\circ}\text{C}$ haroratda, $7-10\text{ MPa}$ bosim ostida amalga oshiriladi.

Benzinning chiqishi xomashyoga hisoblanganda $70-125\%$ (hajm)ga etadi. Hosil bo'ladigan engil benzinni (190°C) tovar benzinning komponenti sifatida ishlatadilar. Og'ir benzinni riformingga yuboradilar.

O'rta distillyatli fraksiyalarda (reaktiv va dizel yoqilg'isi) og'ir gazoyllarning gidrokrekingi bir va ikki pog'onali sxemalar bo'yicha o'tkaziladi. Zaharlarga sezgir bo'lmagan katalizatorlarda $380-410^{\circ}\text{C}$ haroratda va vodorodning bosimi $12-15\text{ MPa}$ bo'lgan bir pog'onali jarayon keng tarqalgan. Jarayon tartibi (rejimi)ni shunday tanlaydilar, benzinning

chiqishi yuqori bo'lmasa ham, 85 % gacha reaktiv yoki dizel yoqilg'isini olish mumkin bo'ladi.

Rossiyada vakuumli gazoyl gidrokrekingining bir pog'onali jarayoni ishlab chiqilgan. Bu jarayon bir pog'onada GK-8 seolit saqlagan katalizatorida 52 % reaktiv yoqilg'isi yoki arenlarning qoldiqli miqdori 5-7 % bo'lgan qishki dizel yoqilg'isini 70 % gacha olishga imkon beradi. Oltingugurtli neftlarning vakuumli distillyatlari gidrokrekingining ikki bosqichli sxema bo'yicha o'tkazadilar.

13.3-jadval

Oltingugurtli neftning vakuumli distillyatli gidrokrekingining mahsulotlari

Ko'rsatgichlar	Maqsadli mahsulotlar (tanlash varianti)			
	Benzin	Reaktiv yoqilg'isi	Dizel Yoqilg'isi	Benzin va dizel yoqilg'isi
100 %li vodorodning sarfi,% Xomashyoga hisob-langanda chiqishi, %:	4,10	3,82	2,40	6,3
Quruq gaz (+ yo'qotishlar)	6,50	7,62	5,70	6,83
Vodorod sulfid	2,30	2,30	2,30	2,30
C ₃ -C ₄ fraksiya (siqilgan gaz)	10,60	10,20	4,30	8,40
Benzinli fraksiyalar C ₅ -C ₈	—	23,20	—	—
C ₅ -C ₆ (engil benzin)	17,62	—	2,60	9,20
C ₇ -C ₁₀	33,40	—	12,80	20,40
Kerosin fraksiyasi 120-240 °C	—	41,50	—	—
Dizel fraksiyasi 180-350 °C	25,40	—	66,90	47,00
240-350 °C	—	10,00	—	—
Gazoylli fraksiya 350-450 °C	8,30	10,00	7,90	9,50

Jarayonning sharoitlari: bosim 15 MPa; har qaysi pog'onada hajmiy tezlik 1 soat⁻¹; vodorod saqlagan gazning aylanish karraligi 100-1700

m^3/m^3 xomashyo; I-pog'onaning harorati $420^\circ C$, AKM katalizatori; II-pog'onaning harorati $320-425^\circ C$, katalizator Ni yoki Pt alyumosilikatda.

Neftni qayta ishlash sxemalariga gidrokrekingning kiritilishi korxonalardan foydalanishning ixchamligini ta'minlaydi. Jarayonning texnologik tartibini va suyuq mahsulotlarning rektifikatsiyalash sharoitini o'zgartirib turib, bitta uskunaning o'zida sanab o'tilgan mahsulotlarning istaganini olish mumkin: benzin, reaktiv yoki dizel yoqilg'isi. Og'ir distillyatli xomashyoning (to'g'ri haydalgan gazoylning $350-500^\circ C$ dagi fraksiyasi) ikki pog'onali gidrokreking jarayonnining turli variantlari 13.3-jadvalda misol tariqasida keltirilgan.

Bir variantdan ikkinchi variantga o'tishni reaktorlarda haroratni o'zgartirish bilan hamda gidrokreking mahsulotlarini haydash blokida tartib va oqimlar yo'nalishini o'zgartirish bilan amalga oshiradilar.

Benzinli variant xomashyoga hisoblanganda 51 % benzin olish imkonini beradi. Bunda engil benzin (C_5-C_6 fraksiya)ning oktan soni 82, oltingugurtning miqdori 0,01 % bo'lganda C_7-C_{10} fraksiyaning oktan soni esa 66 (motor usuli bo'yicha). Oktan sonini oshirish maqsadida C_7-C_{10} fraksiyani reforming qiladilar. Bu variantda xomashyoga hisoblanganda chiqishi 25,4 % bo'lgan olinadigan dizel yoqilg'isi ($180-350^\circ C$ dagi fraksiya)ning setan soni 50-55, tarkibida 0,01 % oltingugurt bor va $-10^\circ C$ dan yuqori bo'lmagan haroratda qotadi. Bu fraksiya yozgi dizel yoqilg'isiga qo'yiladigan barcha standart talablariga javob beradi.

Benzinli variant gidrokreking mahsulotlari ko'p jihatdan katalitik kreking mahsulotlari bilan o'xshashdir: gaz holidagi mahsulotlarda ko'p miqdorda C_3-C_4 uglevodorodlari bor, suyuq mahsulotlarda tarmoqlangan birikmalar ko'p.

Katalitik krekingdan farqli o'laroq, gidrokreking mahsulotlari to'yingan xarakterga ega va deyarli geteroatomli birikmalarni saqlamaydi.

Bundan tashqari, gidrokreking gazoyllari katalitik kreking gazoyllariga qaraganda kamroq aromatlashgan.

Reaktiv yoqilg'i varianti reaktiv yoqilg'iga qo'yiladigan standart talablariga javob beradigan $120-240^\circ C$ fraksiyadan 41,5 % gacha miqdorda olishga imkon beradi. Dizel yoqilg'ili yo'nalishga ega bo'lgan ikkita boshqa variantlarda setan soni 50 bo'lgan dizel yoqilg'idan 47 va 67 % olish mumkin.

Gidrokrekingning istiqbolli yo'nilishi bo'lib moyli fraksiyalarni (vakuumli distillyatlar va deasfaltizatlar) qayta ishlash hisoblanadi. Moylarni chuqur gidrogenlash qovushqoqlik indeksini 36 dan 85-110 gacha oshirishga, oltingugurtning miqdorini 2 % dan 0,04 - 0,1 % gacha pasaytirishga, qotish haroratini ancha kamaytirishga, qotish haroratini pasaytirishga imkon beradi. Sharoitni tanlab turib (haroratni, xomashyo etkazish hajmiy tezligini, katalizatorni) amalda istalgan neftlardan yuqori qovushqoqlik indeksiga ega bo'lgan moylarni olish mumkin. Destruktiv jarayonlarni chegaralash va maqsadli mahsulotlarning chiqishini oshirish uchun ko'p hollarda jarayonni ikki bosqichda olib boradilar. Birinchi bosqichda (harorat $420-440^\circ C$ va bosim 20-30 MPa) ANM katalizatorlarida politsiklik birikmalarni gidrotozalanishi va gidrogenlanishi sodir bo'ladi. Yuqori bosim politsiklik aren va sikloalkanlarning hamda smolalar chuqur parchalanishi va gidrogenlanishi uchun zarur, buning oqibatida kokslanish pasayadi va qovushqoqlik indeksi oshadi.

Ikkinchi bosqichda (harorat $320-250^\circ C$ va bosim 17-18 MPa) bifunksionalli katalizatorlarda moylarni oxirigacha tozalash va n -alkanlarning gidroizomerlanishi sodir bo'ladi. Izoalkanlar normal tuzilishli alkanlarga qaraganda ancha haroratda qotganligi uchun gidroizomerlanish moyli fraksiyalarning qotish haroratini pasaytiradi va erituvchilar bilan deparafinlash operatsiyasini mustasno qiladi.

Kerosin gazoylli fraksiyalarning bifunksionalli–alyumo–platinali katalizatorlarda yoki alyuminiy oksidida nikel va volframning sulfidlarida gidroizomerlanishi qotish haroratini – 35 °C bo'lgan past haroratda qotadigan dizel yoqilg'isini olishga imkon beradi.

Selektiv gidrokreking. Jarayon past haroratda qotadigan yoqilg'i va moylarni olish maqsadida xomashyodan gidrogenoliz yo'li bilan normal tuzilishli alkanlarni chiqarib yuborish uchun mo'ljallangan. Katalizator sifatida bu jarayonda geometrik selektiv seolitlarni qo'llaydilar. Bu seolitlarning kirish g'ovaklarining o'lchamlari (0,5–0,55 nm) bo'shliqqa erkin kirishga va u erda faqatgina diametri 0,49 nm bo'lgan normal alkanlarning molekulari bilan ta'sirlashishga imkon beradi. Boshqa uglevodorodlarning molekulari katta diametrga ega (masalan, 2 – metilpentan – 0,56; benzol – 0,58; siklogeksan – 0,61) va seolitning bo'shlig'iga kira olmaydi. O'zgarishlarning hosil bo'lgan mahsulotlari *n*–alkanlarni gidrogenlash uchun seolitga odatda gidrogenlaydigan komponentlar (platina guruhi metallari, nikel hamda molibden va volframning oksid va sulfidlari) kiritiladi.

Selektiv krekingga to'g'ri haydalgan benzinni hamda riforming benzinini va arenlarni ekstraksiyalagandan keyin hosil bo'lgan benzin – rafinatni *n*–alkanlarning molekulyar massasini pasayishi va qisman izomerlanishi hisobiga yuqori oktanli benzinlarni olish maqsadida duchor qiladilar.

Riforming va selektiv gidrokrekingni o'z ichiga olgan uyg'unlashgan jarayon selektoforming deb ataladi. Jarayon riformat yoki rafinatni (arenlarni ajratib olgandan keyin) gidrokrekingning selektiv katalizatorlarida quyidagi sharoitda qayta ishlashdan iborat: harorat 360 °C atrofida, bosim 3 MPa, hajmiy tezlik 1 soat⁻¹, vodorod saqlagan gazning aylanish karraligi 1000 m³/m³ xomashyo. Jarayon natijasida benzinning oktan soni 10–15

punktga oshadi. Selektiforming individual arenlarni ishlab chiqaruvchi **katta** quvvatga ega bo'lgan neftni qayta ishlash zavodlarida samaralidir.

Kerosin va dizel yoqilg'ilaridan n -alkanlarni selektiv chiqarib yuborish bilan past haroratda qotadigan reaktiv yoqilg'isi (qotish harorati – 50 dan -60°C gacha) va qishki dizel yoqilg'isi olinadi. Bir vaqtning o'zida neft kimyosida xomashyo sifatida ishlatiladigan $\text{C}_3\text{--C}_5$ uglevodorodlarning fraksiyasi hosil bo'ladi.

Jarayon bir- va ikki pog'onali sxema bo'yicha $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$ haroratda, 3–14 MPa bosimda, xomashyo etkazishning hajmiy tezligi– $0,5\text{--}5,0\text{ soat}^{-1}$, vodorod saqlagan gazning aylanishi $500\text{--}1500\text{ m}^3/\text{m}^3$ xomashyo. Reaktiv yoqilg'ilarning chiqishi 75–90 %.

Tayanch so'z va iboralar

Gidrokreking, girotozalash, gidrogenlash, politsiklik, pirrol, piridin, politsiklik, bitsiklik, bog'lanish, sitan, vakuum, moy, parafin, promotor, katalizator, gudron, degidrogenlash, parchalanish.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Gidrogenlash jarayonlari qanday sinflanadi?
2. Neft fraksiyalarida alken va arenlarni qanday gidrogenlanadi?
3. Neft fraksiyalarining gidrokrekingini tushuntiring?
4. Gidrotozalash jarayonining kimyoviy asoslarini tushuntiring?
5. C–N bog'ning gidrogenolizi C–C bog'inikiga qaraganda qanday amalga oshadi
6. Gidrotozalash jarayonida uglevodorodlar qanday o'zgaradi?
7. Gidrotozalash degenda nimani tushunasiz?
8. Gidrotozalash qanday katalizatorlar ishlatiladi?
9. Sanoatda gidrotozalash nima maqsadda ishlatiladi?
10. Vakuumli distillyatlarni gidrotozalashni tushuntiring?

XIV – bob. NEFT MAHSULOTLARINI TOZALASH

14.1–§. Tozalashning maqsadi va usullari

Neftni qayta ishlashning turli xil jarayonlarida olinadigan fraksiyalar ko'pgina hollarda tayyor tovar mahsulotlari bo'lib hisoblanmaydi. Ularning tarkibida turli xil qo'shimchalar bor, ularning borligi bu fraksiyalarni belgilangan talablarga to'liq javob bermaydigan, ishlatish uchun yaramaydigan qilib qo'yadi. Keraksiz qo'shimchalarni chiqarib yuborish uchun neft mahsulotlarini tozalaydilar.

Quyida neft mahsulotlarining tabiati va uning keyingi ishlatish yo'nalishlariga bog'liq bo'lgan maqsadlari va tozalash usullari bayon etilgan:

1. Ba'zi neftlarning birlamchi haydash distillyatlarida naften kislotalar va boshqa nordon birikmalar mavjud, bu birikmalarning zararli ta'siri yuqoridagi boblarda aytib o'tilgan. Bu birikmalarni ishqorli tozalash yo'li bilan chiqarib yuboradilar.

2. Oltingugurtli neftlarni qayta ishlashda ajratib olinadigan barcha fraksiyalarda korrozion faol oltingugurtli birikmalar saqlanadi. Vodorod sulfid va quyi merkaptanlarning korrozion qobiliyati ayniqsa yuqoridir. Gaz va suyuq neft mahsulotlarini oltingugurt saqlagan birikmalardan tozalash uchun turli usullardan foydalaniladi. Asosan vodorod sulfid va quyi merkaptanlarni saqlagan gazlarni ishqor, turli yutuvchi moddalar, tuzlar, adsorbentlar yordamida tozalaydilar. Suyuq fraksiyalarni vodorod sulfid va merkaptanlardan tozalash uchun ishqoriy usul va oksidlovchi merkaptanizatsiyaning har xil turini qo'llaydilar. Murakkabroq oltingugurt saqlagan birikmalar– tiofen, sulfid, disulfid, yuqori merkaptanlarni chiqarib yuborish gidrogenizatsion tozalash yo'li bilan amalga oshiriladi.

3. Past qotish haroratiga ega bo'lgan yoqilg'i va moylarni olish uchun deparafinlash jarayonini qo'llaydilar, bu jarayon yordamida o'rta distillyatlardan suyuq parafinlarni, moyli fraksiyalardan esa qattiq uglevodorodlarni chiqarib yuboradilar. Qattiq uglevodorodlar deganda xona haroratida kristallik tuzilishga ega bo'lgan barcha uglevodorodlarni nazarda tutadilar; ular alkanlar (S_{16} dan va undan yuqori), normal va izotuzilishli uzun yon zanjirli naftenlar hamda bir oz miqdorda aromatik va naften-aromatik uglevodorodlarning ko'p komponentli aralashmasidan iborat. Deparafinlashning quyidagi usullari mavjud:

—qattiq uglevodorodlarni past haroratda erituvchilar ishtirokida yoki ishtirokisiz kristallash;

—karbamidning alkanlar bilan qattiq erimaydigan kompleks birikmalarini hosil qilish xossasidan foydalanadigan karbamidli deparafinlash;

—neft fraksiyalaridan normal alkanlarni selektiv ajratib oladigan seolitlarni qo'llab adsorbsion deparafinlash.

4. Erituvchi benzinlar, suyuq parafinlar, maxsus moylar va yorituvchi kerosinni olishda ularni aromatik uglevodorodlardan tozalash kerak. Arenlarni chiqarib yuborish sulfat kislotali usul bilan o'tkaziladi.

5. Kreking-benzinlar nafaqat oltingugurt saqlagan birikmalardan, balki oson polimerlanib smolalar hosil qiladigan alkadien va to'yinmagan halqali birikmalardan ham tozalanishi kerak. To'yinmagan birikmalardan tozalash uchun sulfat kislota, turli katalizatorlar va adsorbentlarni qo'llaydilar.

6. Neft fraksiyalardan yuqori sifatli moylarni olishda tozalashning turli xil usullari komplekslarini qo'llaydilar. Fraksiyalardan birin-ketin asfalt-smolali moddalar, yuqori kokslanishga ega bo'lgan politsiklik uglevodorodlar, smolali moddalar, parafinlar, oltingugurt saqlagan va

to'yinmagan birikmalar chiqarib yuboriladi. Tozalash uchun ekstraksiya, adsorbsiya, gidrogenizatsiya usullari qo'llaydilar.

14.2-§. Kimyoviy tozalash usullari

Sulfat kislota bilan tozalash. Tozalashning sulfat kislotali usulini qo'llash polimerlanadigan yoki kislotada eriydigan mahsulotlarning ancha yo'qolishi bilan hamda foydali tarzda ishlatilishi qiyin bo'lgan chiqindilar – nordon gudronlarning hosil bo'lishi bilan amalga oshadi.

Shuning uchun sulfat kislotali usuldan voz kechishga imkon beradigan tozalashning yangi usullarini topish ishlari olib borilayapti.

Sulfat kislotali tozalashda sodir bo'ladigan reaksiyalar. Alkanlar va sikloalkanlar normal haroratda sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. Tutovchi sulfat kislotada ma'lum bir vaqtda saqlanib va yaxshi aralashtirilganda alkanlarni juda kam miqdorda yutadi.

Arenlar konsentratsiyasi nibatan yuqori bo'lmagan sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. Ortiqcha miqdorda olingan konsentrlangan sulfat kislota va oleum arenlar bilan reaksiyaga kirishadi. Bunda sulfat kislotada eriydigan sulfokislotalar va sulfonlar hosil bo'ladi:



Alkenlar bilan sulfat kislota birikish reaksiyalariga kirishadi. Uchlamchi uglerod atomini saqlagan alkenlar bilan kislota eng oson reaksiyaga kirishadi.

Alkenlar bilan reaksiyaga kirishganda ikki turdagi mahsulotlar: nordon efirlar (alkilsulfat kislotalar, monoalkilsulfatlar) va o'rta efirlar (dialkilsulfatlar) hosil bo'ladi:



Nordon efirlar nibatan past haroratda hosil bo'ladi; ular kislotali xarakterga ega, suvda eriydi, ishqor bilan neytrallanganda tegishli tuzlarni hosil qiladi.

Neft fraksiyalarining sulfat kislotali tozalanishida hosil bo'lgan nordon efirlar nordon gudronda to'planadi, bu efirlarning qoldiqlari esa tozalangan mahsulotlardan qo'shimcha yuvish bilan chiqarib yuboriladi.

O'rta efirlar yuqoriroq (40°C dan yuqori) haroratlarda va nordon efirlarni qizdirganda hosil bo'ladi. O'rta efirlar suvda erimaydi, ammo uglevodorodlar va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Sulfat kislotali tozalashda o'rta efirlarning hosil bo'lishi keraksiz holdir. Uni oldini olish uchun sulfat kislotali tozalashni pastroq haroratda olib boradilar.

Uglevodorodlarni qo'shimcha reaksiyalari. Asosiy reaksiyalar bilan birga uglevodorodlar sulfat kislota ishtirokida tozalash samarador-ligini pasaytiradigan qo'shimcha reaksiyalarga kirishadi: arenlarni alkillar bilan alkilash, polimerlanish, gidropolimerlanish (bu reaksiyani ba'zida payvand polimerlanish deb ataydilar).

Alkilaromatik uglevodorodlarning hosil bo'lishi sulfat kislota nordon efirlarining aromatik birikmalar bilan o'zaro ta'sirlashishining natijasidir:



Polimerlanganda alkenlar dimer, trimer va tetramerlarning hosil bo'lishi bilan zichlashadi, bu moddalar tozalangan mahsulotda erib uning rangini yomonlashtiradi.

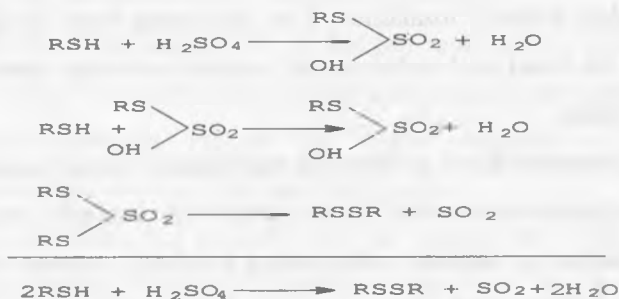
Alkenlarning sulfat kislota bilan reaksiyasi odatdagiday karbkation mexanizm bilan boradi.

Oltinugurt saqlagan birikmalarning reaksiyalari. Vodorod sulfid elementar oltinugurt va oltinugurt (IV) – oksid hosil qilish bilan oksidlanadi:



Oltingugurt tozalanayotgan mahsulotda eriydi, so'ngra u uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishib yana vodorod sulfidni hosil qiladi. Shuning uchun kislotali tozalashtan oldin vodorod sulfidni tozalanayotgan mahsulotdan chiqarib yuborish kerak.

Merkaptanlarning sulfat kislota bilan reaksiyasi uch bosqichda boradi, reaksiya mahsulotlari bo'lib sulfat kislotada oson eriydigan disulfidlar va sulfit anhidrid hisoblanadi:



Konsentrlangan sulfat kislota ning tiofenga ta'siri natijasida tiofensulfokislotalar va oltingugurt oksidi hosil bo'ladi.

Disulfidlar, sulfidlar, tetragidrotiofen va sulfonlar sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi, ammo unda yaxshi eriydi, ayniqsa past haroratda.

Sulfat kislota ning neft fraksiyalari komponenti bilan boshqa reaksiyalari. Neft tarkibida bo'lgan azot saqlagan birikmalar sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib nordon gudronga o'tadigan sulfatlarni hosil qiladi. Naften kislotalar qisman sulfat kislota da eriydilar, qisman esa sulfolanadi, shu bilan birga naften kislota ning karboksil guruhi sulfolanishda parchalanmaydi. Naften va sulfat kislotalarning ta'sirlashish mahsulotlari sulfat kislota ta'sirining samaradorligini susaytiradi, shuning uchun sulfat

kislotali tozalashdan oldin tozalanadigan mahsulotdan dastlab naften kislotalarni chiqarib yuborish maqsadga muvofiqdir.

Sulfat kislotali tozalash qaysi maqsadda qo'llanilishiga qarab kislotalarning konsentratsiyasi va jarayonning texnologik tartibini tanlaydilar. Tozalashda surkov moylaridan smolali moddalarni chiqarib yuborish va yorituvchi kerosinlarning sifatini oshirish maqsadi qo'yilgan bo'lsa 93 % li kislotani qo'llaydilar. Dearomatlash uchun 98 % li kislota yoki oleum ishlatiladi. Rangini yaxshilashga mo'ljallangan benzinni engil tozalanishini 85 % li va undan past konsentratsiyali sulfat kislotalar bilan o'tkazadilar. Mumkin bo'lgan joyda suyultirilgan kislota qo'llash afzalroqdir, chunki nordon gudron kamroq miqdorda hosil bo'ladi, polimerlanish jarayonlari susayadi.

Ko'pgina fraksiyalarning sulfat kislotali tozalashini oldindan isitmay turib bajaradilar, chunki haroratning oshishi alkenlarning polimerlanishiga yordam beradi. Ammo ba'zi hollarda haroratning oshirishga to'g'ri keladi. Masalan, 50 – 85 °C da erituvchi benzinlar, yorituvchi kerosin, atir-upa va tibbiyot moylarning dearomatlashini o'tkazadilar.

Haroratning oshirilishi to'yinmagan uglevodorodlarning polimerlanishiga yordam beradi, shuning uchun ko'pgina fraksiyalarning sulfat kislotali tozalashini tozalanadigan xomashyoni qizdirmasdan o'tkazadilar.

Neft fraksiyalarini (erituvchi – benzin, yorituvchi kerosin, tibbiyot va atir-upa moylari) dearomatlashda tozalash harorati oshadi. Yuqori haroratda surkov moylarining sulfat kislotali tozalashini amalga oshiradilar, chunki isitish xomashyo qovushqoqligini pasaytirishga, tozalangan mahsulot va nordon gudronni ajratish sharoitini yaxshilashga imkon beradi.

Xomashyo va sulfat kislotalarning ta'sirlashish vaqtini belgilash bir qator omillar bilan aniqlanadi. Neft mahsulotlarining nordon gudron bilan uzoq vaqt davomida ta'sirlashishi tozalangan mahsulotning rangi va barqarorligini

yomonlashtiradi, ta'sirlashish vaqti juda kam bo'lsa kislota to'liq sarflanmaydi.

Sulfat kislotali tozalash uchun davriy va uzluksiz qurilmalardan foydalanadilar.

Ishqor bilan tozalash. Ishqor bilan tozalash (ishqorlashtirish) neft mahsulotlaridan nordon va oltingugurt saqlagan birikmalar: naften va yog' kislotalarni hamda distillyatlarga neftdan o'tadigan yoki ikkilamchi qayta ishlash jarayonlarida hosil bo'ladigan fenollar, sulfat kislotali tozalashdan keyin mahsulotda hosil bo'lgan kislotalar, vodorod sulfid va quyi merkaptanlarni chiqarib yuborishga mo'ljallangan.

Ishqorli tozalashda sodir bo'ladigan reaksiyalar. Distillyatlarda bo'lgan erkin kislotalar ishqor bilan reaksiyaga kirishib tuzlarni hosil qiladi, bu tuzlar asosan ishqorli eritmada to'plangan:



Fenol ishqor bilan reaksiyaga kirishib fenolyatlarni hosil qiladi:



Sulfat kislota o'rta efilari ishqor ta'sirida sovunlanadi va hosil bo'lgan tegishli tuzlar ishqorli eritmaga o'tadi:

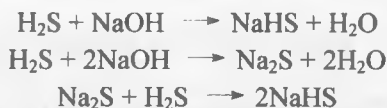


Tuzlarning bir qismi neft mahsulotida saqlanib qoladi, ularni chiqarib yuborish uchun ishqor bilan ishlov berilgan distillyatni suv bilan yuvadilar. Naften kislotalar va fenollarning ishqor bilan neytrallanish reaksiyasi qaytar xarakterga ega. Naftenat va fenolyatlar suv ishtirokida gidrolizlanib, dastlabki mahsulotlarni hosil qiladi. Gidrolizlanish darajasi jarayonning sharoitiga bog'liq bo'ladi: harorat oshishi bilan oshadi va ishqor eritmasining konsentratsiyasi oshishi bilan pasayadi. Shuning uchun tozalashni yuqori bo'lmagan haroratlarda konsentrlangan eritmalaridan foydalanib o'tkazish maqsadga muvofiqdir.

Ammo neytrallanishning bunday optimal sharoitlarida «suvli ishqorda nordon moy» turidagi barqaror emulsiyalar hosil bo'ladi, ularning tashqi (uzluksiz) faza sifatida suv bo'ladi va ular gidrofil deb nomlanadi.

Emulsiyalarning paydo bo'lishiga neytrallanish mahsulotlarining o'zlari – naften va sulfokislotalarning natriyli tuzlari yordam beradi. Emulsiyalar hosil bo'lishining oldini olish uchun moylarning ishqorli tozalanishi yuqori haroratda past konsentratsiyali ishqor eritmaları bilan o'tkazadilar.

Vodorod sulfid ishqor bilan ta'sirlashib o'rta va nordon tuzlarni hosil qiladi:

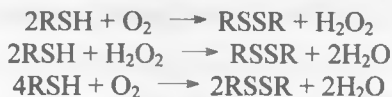


Ishqorning ortiqcha miqdorida natriy sulfidni, etarli bo'lmaganda esa nordon tuzni oladilar.

Merkaptanlar ishqor bilan ta'sirlashib merkaptanidlarni hosil qiladi:

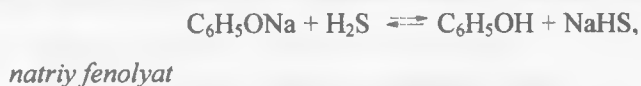
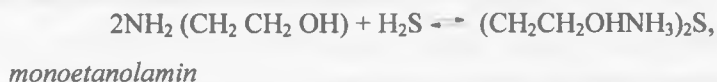


Merkaptanlarni ishqorli yuvish bilan chiqarib yuborish katta qiyinchiliklar bilan bog'liqdir. Merkaptanlarning nordon xossalari uglevodorod zanjirining uzunligi oshishi bilan pasayadi va shu sababli yuqori merkaptanlar ishqor bilan ta'sirlashmaydi. Havo kislorodi ishtirokida merkaptanidlar hosil bo'lish reaksiyasidan tashqari merkaptanlarni oksidlanib disulfidlarning hosil bo'lishi ham kuzatiladi:



Disulfidlar suvda erimaydi va tozalanayotgan distillyatga o'tadi, bu bilan ular merkaptanlarni ajratib olish effektini pasaytiradi.

Yutuvchi eritmalar bilan tozalash. Gazlarni vodorod sulfiddan tozalash uchun yutuvchi eritmalarini keng qo'llaydilar. Past haroratlarda vodorod sulfid eritmalarga yutiladi, yuqori haroratlarda esa yoki havo bilan puflanganda yutuvchi eritmaning regeneratsiyasi va vodorod sulfidning desorbsiyasi sodir bo'ladi. Eng ko'p tarqalgan usullar bu etanolaminli, fenolyatli va fosfatli usullardir, ularning asosida quyidagi qaytar reaksiyalar yotadi:



Etanolaminli eritmalar vodorod sulfid bilan bir qatorda uglerod (IV) – oksidni ham yutadilar:



Keyingi vaqtlarda monoetanolamin eritmalarini suyuq holdagi gazlarni vodorod sulfiddan tozalash uchun ham qo'llaydilar.

Uglerod (II)– va uglerod (IV)– oksidini saqlagan gazlarni vodorod sulfiddan tanlab tozalash uchun mishyakli–sodali usulidan foydalaniladi.

14.3–§. Adsorbtsion va katalitik tozalash usullari

Keyingi yillarda katalitik kreking qurilmalariga qayta ishlash uchun nafaqat distillyatli, balki gidrotozalash yo'li bilan boyitilgan og'ir xomashyo (qaynash oxiri 560 °C bo'lgan vakuumli gazoyl)ni ham jalb qiladigan usullar ishlab chiqilgan.

Qoldiqli xomashyoni qayta ishlash ancha qiyin masaladir, u metal barqaror katalizatorlarning va maxsus qo'shimchalarning – vannadiy, nikel, temir passivatorlari – hamda katalitik kreking jarayonini xomashyoni

tayyorlash va yaxshilash jarayonlari bilan uyg'unlashtirish yo'li orqali echiladi.

Qoldiqli xomashyoni asfaltenlar, og'ir metallar va aylanib turadigan mayin dispersli adsorbentda qisman oltingugurt va azotdan adsorbsion-katalitik tozalash (AKT) jarayonida yaxshilanish juda istiqbollidir. Jarayonda og'ir metallar va asfaltenlarni 89–95 % ga, oltingugurt 35–40 % ga, azotni 50–60 % ga chiqarib yuborish chuqurligiga erishiladi, mahsulotning kokslanishi 75–80 % ga pasayadi. AKT ning keng gazoylli fraksiyasi to'yinmagan uglevodorodlar, smolalar, metallarning yuqori miqdori bilan xarakterlanadi, shu sababli bu fraksiya katalitik kreking jarayonida ishlatilishidan oldin gidroyaxshilashga muhtojdir.

Gidroyaxshilash jarayoni ikki bosqichli sxema bo'yicha 7,5 MPa bosimda bir nechta katalizatorli sistemada amalga oshiriladi.

Adsorbsion tozalash. Neftni qayta ishlaganda ba'zi tabiiy gillar, sintetik alyumosilikatlar, silikagel, alyumogel va boshqa moddalar o'zining yuzasida turli komponent va qo'shimchalarni adsorbsiyalash xususiyatlardan keng foydanadilar. Qayd etilgan moddalar qutbli adsorbentlardir, ularning molekulari asosan kremniy va alyuminiy oksidlaridan tarkib topgan. Kerak bo'lmagan komponentlardan adsorbsion tozalashda tozalandigan moyli fraksiyalardan smolalar va politsiklik aromatik komponentlar chiqarib yuboriladi.

Adsorbentlar moyli fraksiyalarni keraksiz komponentlardan tozalash uchun; selektiv erituvchilar bilan dastlab ishlov berilgan va deparafinlangan moyli fraksiyalarni o'ta tozalash; suyuq va qattiq parafinlarni o'ta tozalash; individual arenlarni tozalash; uglevodorodli gazlar va neftli fraksiyalarni quritish; suyuq fraksiyalardan normal alkanlarni ajratib olish uchun xizmat qiladi.

Keaksiz komponentlardan adsorbsion tozalashda moyli fraksiyalardan smolalar va politsiklik aromatik komponentlar chiqarib yuboriladi. Tozalashni ustun (kolonna) turidagi qurilmalarda mahsulotlarning qarama-qarshi harakatlanishida o'tkazadilar adsorbent yuqoridan pastga harakat qilsa, tashuvchi (tozalanadigan moyli fraksiya) esa pastdan yuqoriga harakat qiladi. Adsorbent sifatida donalarning kattaligi 0,25–0,50 mm bo'lgan sintetik alyumosilikatni qo'llaydilar. Adsorbsion tozalash selektiv tozalashga qaraganda moyning ancha yuqori chiqishini ta'minlaydi, chunki adsorbsiyada keraksiz komponentlar chiqarib yuborilib dastlabki xomashyoning qimmatli uglevodorodli to'liq saqlanib qolinadi. Adsorbsion tozalash bilan olingan moylar oksidlanishga qarshi yuqori barqarorlikka ega bo'ladi. Jarayonni keng tadbiiq qilishga yuqori eksplutatsion sarflar hamda qurilmalarni konstruktiv jihatdan tayyorlashdan qiyinchiliklar to'sqinlik qiladi. Jarayonni transformator moyli va yuqori aromatlangan moy issiqlik tashuvchini olishda qo'llaydilar.

Tozalashning bir nechta pog'onasini o'tgan moyli fraksiyalarning o'ta tozalanishi tozalangan fraksiyalardan turli xil qo'shimchalar nordon gudron, naften kislotalarning tuzlari, tanlovchi erituvchilar, smollarni chiqarib yuborish uchun xizmat qiladi. Adsorbsion tozalashning ikki xil usuli mavjud kontaktli tozalash va perkolyasiya.

Kontaktli tozalashda moyni adsorbent bilan qo'shib aralashmani qizdiradilar va ma'lum haroratda saqlab turadilar, so'ngra moyni filtrlab oladilar. Moyning qovushqokligini pasaytirish va uni adsorbentning ichki g'ovaklariga kirishini yengillashtirish uchun qizdirish zarur. Adsorbent sifatida tabiiy gellar (oqartiruvchi tuproqlar) gumbrin, bentonitlar, zikeevsk va bolashevsk opokalari xamda mayin to'yilgan sintetik alyumosilikatlarni qo'llaydilar. Kontaktli tozalashning kamchiliklari: ishlatilgan gellar bilan

birga moyning ko'p miqdori yo'qolishi, gellarning past faolligi va qayta tiklanishining qiyinligi.

Perkolyasiya davriy jarayon bo'lib hisoblanadi, adsorbent donalarining qo'zg'almas qatlami orqali moyni filtrlash. Adsorbent donalarining o'lchami 0,3–2,0 mm bo'lgan oqartiruvchi tuproq.

Qattiq alkanlarni adsorbsion o'ta tozalash barqaror bo'lmagan, bo'yovchi va hidga ega bo'lgan moddalarni chiqarib yuborishga xizmat qiladi, uni o'tkazishda moylarni o'ta tozalashdagi usullaridan foydalanadilar (kontaktli va perkolyasion o'ta tozalash). Suyuq parafinlardan adsorbsion o'ta tozalash yordamida aromatik va oltingugurt saqlagan birikmalarni hamda smolali moddalarni chiqarib yuborish mumkin.

Katalitik tozalash. Birlamchi haydash va ikkilamchi jarayonlarda olingan neft mahsulotlarining sifatini oshirish uchun katalitik tozalashni qo'llaydilar. Sanoat amaliyotida katalizatorlar ishtirokida quyidagi tozalash usullari keng tarqalgan:

a) vodorodning bosimi ostida alyumokobaltmolibdenli yoki alyumonikelmolibdenli katalizatorlar ishtirokida oltingugurtli birikmalardan tozalash (gidrotozalash);

b) alyumosilikatlar yordamida to'yinmagan uglevodorodlardan tozalash;

v) tabiiy boksitlar va alyumosilikatli katalizatorlar yordamida oltingugurtli birikmalardan tozalash;

g) katalitik demerkaptanlash (Meroks jarayoni).

Odatda katalitik kreking bilan olingan benzinlarni to'yinmagan uglevodorodlardan katalitik tozalashda duchor qiladilar, bunda benzin bug'larini alyumosilikatli katalizator qatlami orqali o'tkazadilar.

Suyuq holdagi gazlar va neft fraksiyalarining katalitik demerkaptanlanish jarayoni keng tarqalgan. Merkaptanlar maxsus

katalizatorida ishqoriy muhitda havo bilan oksidlanib neytral disulfidli birikmalarga aylanadi:



14.4–§. Tanlash qobiliyatiga ega erituvchilarni qo'llash bilan tozalash usullari

Tanlash qobiliyatiga ega erituvchilar yordamidagi tozalashni moylarni ishlab chiqarishda keng qo'llanadi. Mamlakatimiz neftlaridan moylarni olish hozirgi zamon texnologiyasi selektiv erituvchilarni qo'llab bir nechta tozalash jarayonlarini o'z ichiga oladi:

- gudronni deasfaltlab smolal iasfalten moddalarni chiqarib yuborish;
- moylarni selektiv tozalashda qisqa zanjirli politsiklik aromatik uglevodorodlarni va smolali moddalarni ajratish;
- qattiq alkanlarni ajratib olish (deparafinlash).

Neft fraksiyalarining katalitik riformingi yoki pirolizi bilan olingan maxsulotlardan arenlarni ajratib olish jarayonlari alohida guruhni tashkil qiladi.

Moylarni selektiv tozalaganda erituvchilar keraksiz komponentlarni yaxshi eritadi, ammo moy tarkibida saqlanib qolishi kerak bo'lgan moddalarni eritmaydi yoki kam darajada eritadi. Deparafinlash va deasfaltlashda esa erituvchilar teskari tas'ir qiladi, ya'ni kerakli komponentlarni yaxshi eritadi, zararli qo'shimchalar esa eritmadan cho'ktiriladi.

Selektiv erituvchilar sifatida turli organik birikmalarni qo'llaydilar: spirt, aldegid, keton, amin, nitrobirikma, oddiy va murakkab efirlar. Sanoatda deasfaltlashda propan, selektiv tozalashda suyuq sulfid angidrid, nitrobenzol, fenol, furfurool, krezol, deparafinlashda keton (atseton yoki

metiletilketon)ning benzol va toluol bilan aralashmasi, dixlorethan, karbamid, arenlarni ajratib olishda di, tri, tetraetilenglikollar; sulfolan, propilenkarbonat, N-metilpirro-lidon va boshqalar ishlatiladi.

Quyida erituvchilarga quyiladigan umumiy talablar sanab o'tilgan:

1. Erituvchi haroratning keng intervalida aniq aks ettirilgan tanlash qobiliyatiga ega eruvchanlikka ega bo'lishi kerak.

2. Fazalarni ajratish jarayonini engillashtirish uchun erituvchi va xomashyo zichliklari orasida katta farq bo'lishi kerak.

3. Erituvchining regeneratsiyalash sharoitini yaxshilash uchun uning qaynash harorati xomashyoning qaynash haroratidan ancha past bo'lishi kerak.

4. Energetik sarflarni kamaytirish uchun erituvchi mumkin qadar past bug'lanish issiqligiga ega bo'lishi kerak.

Erituvchining eruvchanlik qobiliyatiga uning qutbliligi va funksional guruhda bo'lgan uglevodorod radikalining tuzilishi ta'sir ko'rsatadi. Uglevodorod radikalining tuzilishi bilan eriganda dispersion molekular aro o'zaro ta'simi aniqlaydilar.

Tanlash qobiliyatiga ega bo'lgan erituvchilar bilan moylarni tozalash jarayonida erituvchida moyli fraksiyasi erishining kritik harorati (EKH), jarayon harorati, erituvchi va xomashyo nisbati kabi ko'rsatgichlar muhim rol o'ynaydi. Agar erituvchi sifatida suyuq holdagi gazlar (propan, oltingugurt oksidi) qo'llanilsa bosim katta ahamiyatga ega.

Tanlash qobiliyatiga ega bo'lgan erituvchi neft fraksiyasi bilan aralashtirsa xomashyoda dastlab erituvchining ko'p bo'lmagan miqdori eriydi. Erituvchi : xomashyo nisbatini oshiriganda ikki fazali sistema paydo bo'ladi. Bitta faza erituvchining bir oz qo'shimchasi bo'lgan xomashyoni o'z ichiga oladi, ikkinchisi esa xomashyodan ajratib olingan moddani

saqlagan erituvchidir. Agar keyin ham erituvchini yetkazib berish karaligini oshirib borsa erituvchi fraksiya bilan to'liq aralashish vaqti yetib keladi.

Erituvchining berilgan karalligida haroratni oshishi ham neft fraksiyalari uglevodorodlarining eruvchanligini shu vaqtgacha oshiradikim, toki EKHning shunday ko'rsatgichiga erishiladikim, undan yuqori bo'lgan ko'rsatkichda uglevodorodlar erituvchi bilan aralashadi va sistema bir fazali bo'lib qoladi.

N.I.Chernojukov va Y.A.Pinkevich tanlash qobiliyatiga ega bo'lgan quyidagi qonuniyatlarni aniqlaydilar:

a) tozalanadigan distillyatda aromatik to'yinmagan uglevodorodlar qancha ko'p bo'lsa shuncha uning EKH ligi katta bo'ladi;

b) bir neftning o'zidan olingan distillyatning qaynash harorati qancha yuqori bo'lsa, shuncha uning EKH yuqori bo'ladi;

v) ma'lum erituvchi bilan tozalangan mahsulot (rafinat) xomashyoga qaraganda yuqoriroq EKHga egadir;

g) tozalash qancha chuqur bo'lsa tozalangan va tozalanmagan fraksiyalarning EKH orasidagi farq shuncha yuqori bo'ladi.

Tozalashni EKHdan yuqori bo'lmagan haroratda ya'ni ikki fazali sistema mavjud bo'lgan sharoitda o'tkazish kerak. Muayyan haroratni tanlash tozalangan mahsulotning sifatiga qo'yiladigan talablarga va ajratib olinadigan materialning kerakli miqdoriga bog'liq bo'ladi. Turli erituvchilar va xomashyo uchun tozalash haroratini tajriba yo'li bilan aniqlaydilar.

Tozalash uchun yetkazib beriladigan erituvchining miqdori uning xossalriga, dastlabki xomashyoning tarkibiga, talab qilinadigan tozalash darajasiga, haroratga va qo'llaniladigan ekstraksiyalash usuliga bog'liq bo'ladi. Erituvchi yetkazib berish karalligining oshirilishi rafinat chiqishini kamaytiradi va uning sifatini yaxshilaydi. Moyning bitta namunasi fenol bilan ishlanganda quyidagi natijalar olindi:

Karralik	Rafinatning chiqishi, %	Qovushqoqlik indeksi	Kokslanish, %
3:1	66,3	87,5	1,0
6:1	50,0	92,8	0,8
12:1	34,0	97,5	0,6

Ekstraksiyalash usullarini bir karrali, ko'p karrali davriy va qarama-qarshi oqimliga bo'ladilar. Bir karrali usulda neft mahsulotini erituvchining miqdori bilan aralashtiradilar, so'ngra aralashmani ajratishga yuboradilar hosil bo'lgan rafinatning va ekstraktli fazalardan erituvchini haydab oladilar. Ko'p karrali davriy usulda dastlabki xomashyoni erituvchining alohida ulushlari bilan ishlaydilar, har safar keyingi ulushni ekstraktli fazani ajratib olgandan keyin qo'shadilar. Ko'p karrali usuldagi tozalash darajasi bir karralinikiga qaraganda yuqori bo'ladi.

Qarama-qarshi oqimli usulning samaradorligi undan ham yuqori, bunda tozalanadigan mahsulot erituvchining qarshisiga to'xtamasdan harakat qiladi. Xomashyoning erituvchi bilan ta'siri oshishi sari uning keraksiz komponentlardan holi bo'lish darajasi yuqori bo'ladi, uning EKH oshadi va demak rafinatda bo'lgan keraksiz komponentlarning qolganlarini ajratib olish uchun yuqoriroq harorat talab qilinadi. Shuning ekstraktorga kirish joyida erituvchining harorati tozalanadigan xomashyoning haroratidan yuqori bo'lishi kerak. Erituvchi va xomashyo haroratlari orasidagi farq ekstarksiyaning haroratli gradienti deyiladi.

Selektiv tozalash. Vakuumli distillyatlar va deasfaltlangan gudronlarning selektiv tozalanishi natijasida moylarning qovushqoqlik indeksi oshadi, oltingugurtli birikmalarning miqdori va kokslanishi pasayadi, rangi va qovushqoq – haroratli xossalari yaxshilanadi. Selektiv tozalashda asosan maqsadli alkan, sikloalkanlarni saqlagan rafinatli eritma va smola hamda arenalarning konsentarsiyasi ko'p bo'lgan ekstraktli eritma hosil bo'ladi.

Tozalashni samarali o'tkazish uchun haroratni ekstraktorning pastki qismidan yuqori qismiga qarab bir me'yorda oshishini ta'minlash muhimdir, bu esa xomashyoning istalgan va keraksiz komponentlarni aniq ajratishga imkon beradi. Erituvchi xomashyo nisbatini oshirish tozalangan moyning sifatini yaxshilashga imkon beradi, suyultirish yetarli bo'lmaganda rafinatga juda ko'p og'ir arenlar va smolalar o'tadi, rafinatning rangi va qovushqoqlik indeksi yomonlashadi.

Ilgari erituvchi sifatida sulfat angidridni va nitrobenzolni qo'llar edilar, hozirgi vaqtda fenol, furfulol, N – metilpirolidonni qo'llaydilar.

Yoqilg'i va moylarni deparafinlash. Yoqilg'i va moylarni deparafinlash tozalanadigan mahsulotlarning qotish haroratini pasaytirish uchun mo'ljallangan mahsulotlarni tozalashda chiqarib yuborilgan suyuq va qattiq parafinlar qimmatbaho kimyoviy xomashyo bo'lib hisoblanadi. Yoqilg'ilarni deparafinlash uchun karbamidli deparafinlash va adsorbsion ajratib olish jarayonlarini qo'llaydilar. Moyli fraksiyalarni tozalashda erituvchilardan foydalanadigan kristallash usuli eng keng tarqalgandir.

Selektiv tozalash rafinatlaridan qattiq parafinlarni to'liq ajratib olish uchun xomashyoni juda chuqur sovutish kerak. Ammo sovutilganda rafinatning qovushqoqligi ancha oshadi, bu esa parafin kristallarining o'sishini qiyinlashtiradi. Aniqlashlaricha erituvchining qo'shilishi xomashyo qovushqoqligini ko'tarmasdan uni chuqur sovutishga va shu bilan birga parafinlarning ajralib chiqishini ta'minlashga imkon beradi.

Kristallashning birinchi bosqichi bo'lib o'ta to'yingan kristallanadigan moddaning mayda zarrachalarini ajratib olish hisoblanadi. Undan keyin kristallar o'sadi, o'sish kristall zarrachalarining o'tkir burchaklarida juda oson amalga oshadi. Agar kristall zarrachalarning soni katta bo'lmasa, unda kristallash jarayonidan yirik kristallar hosil bo'ladi.

Deparafinlash jarayonlarining samaradorligiga xomashyo sifati, tabiati, tarkibi va xomashyoga qo'shiladigan erituvchini o'tkazib berish karraligi, xomashyo eritmasini sovutish tezligi ta'sir ko'rsatadi.

Deparafinlashda qattiq uglevodorodlarni ajratib olishning to'liqligi moyli distillyatlarni fraksionirlash aniqligiga bog'liq bo'ladi. Keng fraksion tarkibli distillyatlar strukturasi jihatidan ancha farq qilidigan qattiq uglevodorodlarning molekularini saqlaydi, bu ayrim guruh uglevodorodlari rivojlanmagan kristallarining evtektik aralashmalari hosil bo'lishiga hamda qattiq fazani suyuq fazadan keyin ajralishiga olib keladi. Shuning uchun tor fraksiyalarni deparafinlizatsiyalash afzalroqdir. Qaynab chiqish haroratining ko'tarilishi bilan moyli fraksiyalari qovushqoqligining oshishi qattiq uglevodorodlar molekularining kristallanish markazlariga diffuziyalanishini qiyinlashtiradi. Bu holda qo'shimcha kristallanish markazlari paydo bo'ladi, kristallarning so'nggi o'lchamlari kichrayadi, qattiq uglevodorodlarni ajratib olish sharoitlari yomonlashadi. Shuning uchun qattiq uglevodorodlarni moyli fraksiyalarni bevosita sovutish bilan ajratib olish faqat kam qovushqoqli parafinli distillyatlar uchun mumkin bo'ladi. Boshqa hollarda deparafinlashni erituvchilar ishtirokida sovutish amalga oshiriladi.

Deparafinlashda qo'llaniladigan erituvchilar quyidagi xossalarga ega bo'lishi kerak:

1) jarayon haroratida xomashyoning qattiq uglevodorodlarini eritmaslik kerak, suyuqlarni eritish kerak;

2) deparafinlash va deparafinlangan moyning haroratlarini orasida minimal farqni ushlab turishga imkon berish, bu haroratlar orasidagi farq deparafinlashning harorat effekti deb ataladi ;

3) deparafinlash haroratida kristallanmasligi uchun ancha past qotish haroratiga ega bo'lishi kerak;

4) korrozion tajovuskor bo'lmazligi kerak.

Erituvchi sifatida deparafinlashda qutbsiz moddalar – propan, tor benzinli fraksiya (nafta) va qutbli atseton, metiletilketon, dixloretnalarni qoʻllaydilar. Qutbsiz erituvchilar moyning suyuq qismini toʻliq eritadilar, qutbli erituvchilarda esa u kam eriydi. Qattiq uglevodorodlar ham qutbsiz erituvchilarda yaxshiroq eriydi.

Sovutishning optimal tezligini tanlash xomashyoning fraksion tarkibiga, erituvchining turiga va xomashyoga nisbatan erituvchining yetkazib berilish karraligiga bogʻliq boʻladi. Sovutishning yuqori tezligi ($300^{\circ}\text{C}/\text{sekund}$) juda koʻp sonli kristallash markazlarining hosil boʻlishiga va uning natijasida kichik kristallarining paydo boʻlishiga, deparafinlangan moy chiqishining va filtrlanish tezligining pasayishiga, qattiq fazada qoldiqli moylar miqdorining oshishiga yordam beradi. Sovutish tezligi sovutishning boshlangʻich davrida kristallanishining birlamchi markazlari hosil boʻlish vaqtida juda muhim rol oʻynaydi. Keyinchalik sovutganda sovutish tezligi oshirilishi mumkin.

Tayanch soʻz va iboralar

Tozalash, ishqoriy tozalash, kislotali tozalash, kimyoviy tozalash, merkaptanlar, deparafinlash, dearomatlash, erituvchi, neytrallanish.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neft masulotlari nima uchun tozalanadi?
2. Deparafinlashni nechta usulini bilasiz?
3. Kimyoviy tozalash usullarini tavsiflang?
4. Sulfat kislota bilan tozalashda qanday reaksiya sodir boʻladi?
5. Ishqor bilan tozalash mohiyatini tushuntiring?
6. Neftni yuvuvchi eritmalar bilan tozalashni tushuntiring?
7. Adsorbsion tozalash nima uchun olib boriladi?
8. Katalitik tozalash qanday olib boriladi?

XV – bob. YOQILG‘I VA MOYLAR ASOSIY TURLARINING TARKIBI VA EKSPLOATATSION XOSSALARI

15.1–§. Neft mahsulotlarining sinflanishi

Neftni qayta ishlash zavodlarida ishlab chiqiladigan mahsulotlar tarkibi, xossalari va ishlatilish sohalari bo‘yicha farq qiladigan quyidagi guruhlarga bo‘linadi:

1) yoqilg‘ilar benzinlar (majburiy yoqiladigan dvigatellar uchun yoqilg‘ilar), reaktiv, dizel, gazoturbin, pech, qozonxona, kommunal – maishiy maqsadda ishlatiladigan suyuqlantirilgan gazlar;

2) neft moylari;

3) parafinlar va serezinlar;

4) aromatik uglevodorodlar;

5) neft bitumlari;

6) neft koksi;

7) plastik surkovlar;

8) yoqilg‘i va moylarga prisadkalar;

9) turli maqsadlarda ishlatiladigan boshqa neft mahsulotlari.

15.2.§. Benzinlar

Ko‘pgina yengil va yuk tashuvchi avtomobillar hamda ba’zi samolyotlarda majburiy yoqiladigan porshenli ichki yonuv dvigatellar o‘rnatilgan. Yoqilg‘ining tabiatiga qarab bu dvigatellar suyuq va gazli yoqilg‘i dvigatellariga, silindrni toza zaryad bilan to‘ldirish usuli bo‘yicha – to‘rt taktli va ikki taktli dvigatellarga bo‘linadi.

Uchqundan majburiy yoqiladigan ichki yonuv dvigatellar suyuq yoqilg‘ini bug‘ga aylantirish va uni havo bilan aralashtirish uchun odatda karbyuratsiya jarayonidan foydalanadilar, bu jarayon suyuq yoqilg‘ini mayda tomchilarga maydalash, havo bilan intensiv aralashtirish va

bug'latishdan iboratdir. Bu jarayon sodir bo'ladigan qurilma *karbyurator* deb ataladi. Aviatsion porshenli dvigatellarda yoqilg'ili aralashmani tayyorlash jarayonini karbyuratori ishlatib ham, bevosita ichkariga sepish bilan amalga oshiriladi.

Uchqundan yoqiladigan avtomobil dvigatellari uchun mo'ljallangan yoqilg'ilarning asosiy komponenti bo'lib uzoq vaqt davomida neftni oddiy haydash benzini hisoblangan. Bu mahsulot uning ekspluatatsion sifatlari past ekanligi sababli hamma joyda katalitik riforming va kreking benzinlari bilan almashtirilyapti. Ulardan tashqari avtomobil benzinlari tarkibiga alkilatlar, yengil benzin fraksiyalarining izomerlanish mahsulotlari, visbkreking, termik kreking va koksolanishning benzinli fraksiyalari, benzol va toluolni ekstraksion ajratib chiqarish rafinatlari, gidroboyitilgan piroliz benzinlari, butan, butan–butilenli fraksiyalarni kiritadilar. Xossalarini yaxshilash va resurslarini oshirish uchun avtomobil benzinlari tarkibiga oshib borayotgan miqdorda kislorod saqlagan birikmalarni – metil va ikkilamchi butil spirtlarni, metil uchlamchi butil va metil – uchlamchi – amil efirlarini (MUBE va MUAЕ) kiritayaptilar.

Karbyuratorli dvigatelga ega bo'lgan avtomobillar uchun oxirgi vaqtlarda yoqilg'i sifatida siqilgan yoki suyultirilgan tabiiy gazni, suyultirilgan propan–butanli aralashmani qo'llaydilar.

Xozirda Respublikamiz NQIZ larida A–66, A–72, A–80(76), AI–91(93) va AI–98 markadagi benzinlar ishlab chiqarilmoqda. Bundan tashqari maxsus texnik shart bo'yicha oz miqdorda «Ekstra» benzini ham ishlab chiqarilmoqda, bu benzin AI–95 ham deyiladi. Benzin markalarining ko'pligi ekspluatatsiyadagi avtomobillar dvigatellari talablarining turli xilligi bilan izoxlanadi. Raqamlar tadqiqot usuli bo'yicha oktan soni avtomobil benzinlari ishlab chiqiladi.

Aviatsion benzinlarning bazali komponentlari sifatida katalitik kreking benzinlarini ba'zi hollarda riforming katalizatlarini qo'llaydilar. Ekspitatsion xossalarni yaxshilash uchun alkilat, toluol, antidetonatsion va antioksidlovchi prisadkalarni qo'shadilar. Aviatsion benzinlarning B-95/130, B-91/115, B-70 navlarini (suratda – oktan soni, maxrajda – boy aralashmada navi) ishlab chiqarilayapti.

Karbyuratorli dvigatellar uchun mo'ljallangan yoqilg'ilar tarkibiga kiruvchi benzin fraksiyalarining taxminiy uglevodorodli tarkibi 15.1-jadvalda keltirilgan. Uglevodorodli tarkib tovar yoqilg'ilarining eksplutatsion xossalariga ta'sir ko'rsatadi.

Benzinlarning eksplutatsion xarakteristikalari turli rejimda dvigatellarning normal ishini ta'minlashi kerak. Avtomobil yoqilg'ilari sifatini asosiy ko'rsatikchlari bo'lib detonatsion barqarorlik, fraksion tarkib, kimyoviy va fizikaviy barqarorlik, oltingugurtning miqdori hisoblanadi.

15.1 jadval

Neftni qayta ishlash turli jarayonlari benzin fraksiyalarining uglevodorodli tarkibi

Benzinlar	Arenlar	Sikloal-kanlar	Alkanlar	Alkenlar
Oddiy haydash benzini:				
Tatariston neftidan	3 – 10	20 – 30	60 – 80	1 – 2
G'arbiy Sibir neftidan	7 – 12	22 – 35	55 – 70	1 – 2
Boku neftidan	2 – 10	40 – 65	25 – 50	–
Riforming katalizati:				
yumshoq rejimniki	40 – 50	50 – 60		1 – 2
qattiq rejimniki	60 – 70	30 – 38		1 – 2
Katalitik kreking benzini	20 – 35	55 – 65		8 – 12
Termik kreking benzini	15 – 35	50 – 60		15 – 25
Kokslash benzini	20 – 25	25 – 35		45 – 60
Alkilat	–	–	100	–
Ekstraksiya qurilmalari–ning rafinati	3 – 4	96 – 97		–
Pirolizning engil smolasi	45 – 60	10 – 18		20 – 28

Aviatsion benzinlar bundan tashqari kristallanish harorati, smolali moddalarning miqdori, yonish issiqligi bilan xarakterlanadi.

Detonatsion barqarorlik. Detonatsiya deb, dvigatelda yoqilg'i yonishining maxsus rejimiga aytiladi. U faqatgina yoqilg'i – havoli aralashma alangalanganidan so'ng yoqilg'ining bir qismi yonib bo'lgan hollarda paydo bo'ladi. Yoqilg'i zaryadining qoldig'i (20 % gacha) bir zumda o'z – o'zidan alangalanadi: bunda alanganing tarqalish tezligi 20–30 m/s o'rniga 1500–2500 m/s ga yetadi, bosim esa sakrab o'zgaradi. Bosimning keskin o'zgarishi dvigatel silindrining devorlariga urilib turiladigan detonatsion to'lqinning hosil bo'lishiga olib keladi. Detonatsiyaning xarakterli belgilari: silindr devorlaridan detonatsion to'lqinlarni ko'p marta urib qaytarilganidan kelib chiqadigan metallik taqqilash, chiqidi gazlarda qora tutunning hosil bo'lishi, silindr devori haroratining keskin ko'tarilishi. Yoqilg'ining detonatsion yonishi yoqilg'i solishtirma sarfining oshishiga, quvvatning kamayishiga va dvigatelning qizib ketishiga, porshenlar va chiqarib yuboradigan klapanlarning qurumlanishiga va nihoyat, dvigatelning tez ishdan chiqishiga olib keladi.

Detonatsiya hodisasi yoqilg'idagi uglevodorodlarning yonish va oksidlanish reaksiyalarining xususiyatlari bilan tushuntiriladi. So'rib olish va siqish vaqtida yoqilg'i uglevodorodlari havo kislorodi bilan oksidlanish reaksiyasiga kirishishni boshlab peroksidlarni hosil qiladi. Peroksidlar parchalanib erkin radikallarni hosil qiladi, ular esa uglevodorodning yangi molekulalari bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiya zanjir xarakterga ega bo'lib qoladi. Ishchi aralashma uchqundan alangalanganidan so'ng, oksidlanish reaksiyalari yana ko'proq tezlashadi, chunki harorat va bosim oshadi. Aralashmaning yonmagan qismida peroksidlar va boshqa faol zarrachalarning konsentratsiyasi oshadi. Agar bu zarrachalarning konsentratsiyasi ma'lum chegaragacha yetsa, unda ular portlash tezligida

reaksiyaga kirishadi, yoqilg'ining yonmagan qismi bir zunda o'z-o'zidan alanganadi va detonatsion yonish sodir bo'ladi.

Berilgan yoqilg'i – havoli aralashmada peroksidlarning hosil bo'lish tezligi qancha katta bo'lsa, shuncha chegara konsentratsiyasiga tezroq erishiladi va portlashli yonish vujudga keladi, alanganing normal tarqalishi shuncha tezroq detonatsionga o'tadi. Turli tuzulishli uglevodorodlarning oksidlanishga moyilligi bir xil emas, shuning uchun detonatsiyaning kelib chiqishi va intensivligiga ta'sir qiluvchi eng muhim omil bo'lib yoqilg'ining kimyoviy tarkibi hisoblanadi: yoqilg'ida alanganish oldi oksidlanish sharoitida ancha ko'p miqdorda peroksidlarni hosil qiladigan uglevodorodlar qancha ko'p bo'lsa, aralashma faol zarrachalar bilan shuncha tezroq to'yinadi, shuncha tezroq detonatsiya paydo bo'ladi.

Kimyoviy tarkibdan tashqari dvigatel konstruksiyasining ba'zi xususiyatlari va uni eksplutatsiya qilish sharoitlari detonatsiyaga yordam beradi. Siqish darajasining oshirilishi, ya'ni dvigatel silindri to'liq hajmining yonish kamerasi hajmiga nisbati, ishchi haroratlarning va dvigateldagi bosimning o'sishiga olib keladi, bu esa o'z navbatida detonatsiya sodir bo'lishiga yordam beradi.

Uglevodorodlar va yoqilg'ilarning detonatsion barqarorligi (DB) oktan soni bilan xarakterlanadi. Bu detonatsion barqarorlikning shartli o'lchov birligi, son jihatidan izooktan (2,2,4-trimetil-pentan)ning heptan bilan aralashmasidagi foiz (hajm bo'yicha) miqdoriga teng bo'lgan, detonatsion barqarorlik bo'yicha standart sinash sharoitlarda sinalayotgan yoqilg'iga ekvivalent bo'lgan birlikdir. Izooktan uchun detonatsion barqarorlik 100 ga, heptan uchun 0 ga teng deb qabul qilingan. Agar masalan, tekshirilayotgan benzin o'zining detonatsion barqarorligi bo'yicha tekshirish paytida 80 % izooktan va 20 % heptandan iborat aralashmaga to'g'ri kelsa, bu yoqilg'ining oktan soni 80 ga teng.

Sinash rejimi bilan farq qiladigan oktan sonlarini aniqlashning bir nechta usullari mavjud. Motor va tadqiqot usullari keng tarqalgan. Tadqiqot va motor usullari bilan aniqlangan oktan sonlar orasidagi farqni yoqilg'ining sezuvchanligi deb ataladi.

Dvigatelning jadallashtirilgan ish tartibida motor usuli benzinlarning antidetonatsion xossalarini yaxshiroq xarakterlaydi. Tadqiqot usuli esa yoqilg'ini shahar sharoitida (kichik tezliklar bilan harakat qilganda, tez-tez to'xtaganda) qo'llaganda uning xossalarini ancha aniq ifoda etadi.

Ilgari oktan soni 100 dan yuqori bo'lgan benzinlarning detanatsion barqarorligi silindr devorlarining haroratini o'lchashga asoslangan harorat usuli bilan aniqlangan. Detonatsiya qancha katta bo'lsa devor harorati shuncha yuqori bo'ladi. Hozirgi vaqtda bu benzinlarning detonatsiya barqarorligini tadqiqot usuli bilan aniqlaydilar, ammo etalon (namuna) sifatida izooktan qabul qilingan bo'lib unga antidetonatsion prisadka tetraetilqo'rg'oshin (TEQ) qo'shilgan.

Benzinlar DB ning oxirgi baholanishini yo'ldagi sinovlar vositasida o'tkazadilar, bunda yo'l oktan soni deb nomlanuvchi sonni aniqlaydilar.

Aviatsion benzinlarning DB qo'shimcha xarakteristikasi sifatida navdorlik ko'rsatgichi xizmat qiladi. Navdorlik bu navdorligi 100 deb qabul qilingan etalonli izooktanda hosil qilingan quvvatga nisbatan sinalayotgan dvigatel quvvatining kattaligini (%) ko'rsatadigan xarakteristikadir.

Karbyuratorli yoqilg'ilarning detonatsion barqarorligi maxsus antidetonatsion prisadkalarni kiritish bilan oshiriladi. TEQ kiritish samaradorligining ko'rsatgichini qabul qiluvchanligi deyiladi. Qabul qiluvchanligi miqdordagi TEQni qo'shganda yoqilg'i yoki uglevodorodning oktan soni oshgan birliklar sonini xarakterlaydi.

Individual uglevodorodlarning DB ularning kimyoviy tuzilishiga bog'lik bo'ladi. 15.2 jadvalda turli sinf uglevodorodlarining oktan sonlari,

navligi va TEQ qabul qiluvchanligi to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan. Bu ma'lumotlarni tahlil qilib quyidagi xulosalarni qilish mumkin:

15. 2 jadval

Uglevodorolarning detonatsion barqarorligi

Uglevodorodar	Oktan soni			Boy aralashmaga 1/6 g/l TEQ turni qushish
	Motor usuli		Tadqiqot usuli TEQ qo‘shmasdan	
	TEQ qushmasdan	TEQ 1,6 g/l qushib		
Alkanlar				
Butan	92	–	94	150
Izobutan (2–metilpropan)	99	–	101	160
Pentan	62	83	62	2
Izopetan (2–metilpentan)	90	–	92	142
Geksan	25	–	25	–100
Izogeksan (2,2–demetilbutan)	94	110	92	152
2,3–Dimetilbutan	95	110	102	205
2–metilpentan	73	91	73	66
Heptan	0	47	0	–200
2,4–Dimetilpentan	93	111	93	143
Triptan (2,2,3trimetilbutan)	102	112	106	255
Oktan	–20	28	0	–220
Izooktan (2,2,4–trimetilpentan)	100	112	100	154
2,5–Dimetilgeksan	54	83	55	44
Alkenlar				
Propen	85	–	101	–
2–Pentan	80	–	98	–
2–Geksen	78	–	89	–
2–Metil–2–geksen	79	–	90	–
2,4,4–Trimetil–1–penten	86	–	103	–
2–Okten	56	–	56	–
Sikloalkanlar				
Siklopentan	87	95	100	315
Metilsiklopentan	81	93	91	200

Etilsiklopentan	61	81	67	115
Siklogeksan	77	87	83	188
Metilsiklogeksan	72	86	75	120
Dekalin	38	—	—	-70
Tetralin	65	—	—	215
Arenlar				
Benzol	107	—	113	220
Toluol	101	104	112	250
Etilbenzol	97	102	103	250
<i>O</i> -ksilol	100	101	100	-15
<i>M</i> -ksilol	103	105	100	265
<i>P</i> -ksilol	103	105	100	265
Kumol (izopropilbenzol)	99	102	108	280

1. Uglerod atomlarning soni 4 tagacha bo'lgan normal tuzilishli alkanlar yuqori oktan sonlariga ega (80 dan 100 gacha): pentan va bu sinfning yuqori uglevodorodlari juda DB bilan xarakterlanadi. Normal tuzilishli alkanlarning sezuvchanligi yuqori emas, ammo ular TEQga yuqori qabul qiluvchanlikga ega. Bu uglevodorodlarning past detonatsion barqarorligi alangalanish oldi oksidlanish sharoitida ular oson oksidlanib peroksidlar hosil qilishi bilan tushuntiriladi.

2. Normal tuzilishli uglevodorodlarga qaraganda tarmoqlangan alkanlar ancha yuqoriroq DBga ega. Bitta uglerod atomida juft metil guruhlarni saqlagan izomerlar (neogeksan, triptan, etalon izooktan) eng katta oktan sonlarga ega. Tarmoqlangan alkanlarning sezuvchanligi yuqori emas, TEQga qabul qiluvchanligi yaxshi.

3. Tegishli alkanlarga qaraganda alkenlarning oktan soni yuqori. Qo'sh bog'ning molekula markaziga yaqinlashtirilishi oktan sonining oshishiga yordam beradi, *n*-tuzilishli alkenlarga qaraganda tarmoqlangan zanjirli alkenlar ancha yuqoriroq oktan soniga ega. TEQga qabul qiluvchanligi kam. Ehtimol, alkenlarning peroksidlari beqaror va hatto antidetonatsion prisadka bo'lmaganda ham oson parchalanadilar.

4. Benzol qatoridagi arenlar yuqori oktan sonlari (≈ 100) va navdorligi (200 dan ko'p) xarakterlanadi. TEQga qabul qiluvchanligi kichik, bu alangalanish oldi davrida miqdordagi peroksidlarning hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Bu uglevodorodlarning sezuvchanligi juda yuqoridir.

5. Sikloalkanlar qatoridagi quyi vakillarning (siklopentan, siklogeksan) DB yomon emas va TEQga qabul qiluvchanligi yuqori. Normal tuzilishli yon zanjirli sikloalkanlar past oktan sonlariga ega, shu bilan birga zanjir uzayishi bilan DB ancha pasayadi. Yon zanjirlarning tarmoqlanishi va ular sonining oshishi. Oktan soning oshishiga yordam beradi.

Metil–uchlamchi–butil efirining oktan soni motor usuli bo'yicha – 101, tadqiqot usuli bo'yicha – 117 tashkil qiladi.

Tovar benzinlarning oktan sonlari, sezuvchanligi, TEQ ga qabul qiluvchanligi ular tarkibidagi komponentlarning kimyoviy tuzulishi bilan belgilanadi.

Fraksion tarkibi. Karbyuratorli yoqilg'ilarning fraksion tarkibiga dvigatelning ishga tushirish sharoiti, isitish davomiyligi, eskirishga chidamligi, yoqilg'ining to'liq yonishi bog'liq bo'ladi. Fraksion tarkibning asosiy ko'rsatgichlari bo'lib 10, 50 va 90 % benzinni haydash haroratlari hamda benzin qaynashning oxirgi harorati hisoblanadi. 10 % benzinni haydash harorati yoqilg'ining ishga tushirish xossalarni xarakterlaydi. 50 % benzinni haydash harorati dvigatelning isish tezligiga, isigan dvigatelda havo–yoqilg'ili aralashmaning hosil bo'lish sifatiga, dvigatelning bir rejim (tartib) ishdan boshqasiga o'tish tezligiga, ko'p silindrli dvigatelda silindrlar bo'yicha yoqilg'ining taqsimlanishining bir me'yorda ekanligi 90 % benzinni haydash harorati va uning qaynash oxiri bilan aniqlanadi.

Avtomobil dvigatellarning kuzgi qishgi va yozgi mavsumlarda ekspluatatsiya qilish sharoitlari turlichadir, shuning uchun hozirgi zamon me'yorlari tomonidan fraksion tarkibga mavsumiy talablar qo'yilgan. Yozgi

sharoitda qo'llash uchun mo'ljallangan benzinlar bug'larning ancha past bosimga ega. Tovar benzinining zarur bo'lgan ishga tushirish xossalarini ta'minlash uchun uning tarkibiga 30 % gacha yengil komponentlardan kiritadilar (oddiy haydash fraksiyasining n.k.-62 °C yoki n.k.-70 °C, izomerizatni, alkilatni, MUBE). To'yingan bug'larning talab qilinadigan bosim butanni kiritish bilan ta'minlanadi. Yozgi benzinlarda odatda 2-3 % butan, qishgilarida esa 5-8 % gacha saqlanadi.

Kimyoviy barqarorlik. Karbyuratorli yoqilg'ilarni saqlash, tashish va ishlatish jarayonida ularning kimyoviy tarkibida birinchi navbatda oksidlanish va polimerlanish reaksiyalari tomonidan keltirib chiqaradigan o'zgarishlar bo'lishi mumkin. Avtomobilli benzinlarning kimyoviy barqarorligini standart sharoitlarda aniqlanadigan induksion davrlarning davomiyligi bilan hamda smolalarning borligi bilan xarakterlaydilar. Aviatsion benzinlarning kimyoviy barqarorligini baholash uchun smolalarning miqdorida barqarorlik davrining ko'rsatgichlarini qo'llaydilar.

Alkenlarni saqlamagan komponentlar oddiy haydash benzinlari, katalitik riforming benzinlari, alkilatlar va izomerizat yuqori kimyoviy barqarorlikga egadirlar. Kokslash, termik va katalitik kreking benzinlarida teskarisi katta miqdorda alkenlar saqlanadi; saqlash va tashishda tovar benzinning komponentlari oson oksidlanib smolalarni hosil qiladi. Ikkilamchi kelib chiqishli komponentlarni saqlangan yoqilg'ilarning kimyoviy barqarorligini oshirish uchun ularga antioksidlovchi prisadkalmari: *n*-oksidifenilamin, ionol (2,6-di-uchlamchi-butil-*n*-krezol), antioksidlovchi FCH-16, yog'och smolali antioksidlovchi qo'shadilar.

Oltingugurtning miqdori. Faol oltingugurtli birikmalar (vodorod sulmfid, quyi merkaptanlar) yoqilg'i sistemasi va tashiladigan idishlarning kuchli korroziyasini keltirib chiqaradi; benzin bu moddalardan to'liq tozalangan bo'lishi kerak. Tozalash to'laligi mis plastinkasida tahlil qilib

nazorat qilinadi. Faol bo'lmagan oltingugurtli birikmalar (tiofenlar, tetragidrotiofenlar, sulfidlar, disulfidlar, yuqori merkaptanlar) korroziyani keltirib chiqarmaydi; ammo ular yonganda oltingugurt oksidlari (SO_2 , SO_3) hosil bo'ladi, ular ta'sirida esa dvigatellar detallarining korroziyon eskirishi sodir bo'ladi, quvvat ko'rsatgichlari pasayadi. Karbyuratorli yoqilg'ilarda oltingugurtning miqdorini kamaytirish uchun tozalashning turli usullarini qo'llaydilar.

15.3-§. Havo – reaktiv dvigatellari uchun yoqilg'ilar

Ko'ngina uchish apparatlari hozirgi vaqtda gazoturbinli turbovintlik (TVD) va turboreaktiv (TRD) dvigatellar bilan jihozlangan. Gazoturbinli dvigatellarda yoqilg'ining yonish jarayoni yonish kameralarida amalga oshiriladi, bu kameralarga trubokompressor yordamida siqilgan havoni kiritib suyuq yoqilg'ini ichkariga sepadilar. Yoqilg'i elektr uchqundan alanganadi. Havo va yoqilg'ini yetkazib berish, yoqilg'ining yonishi va gazlarning issiq oqimining hosil bo'lishi bir vaqtning o'zida va uzluksiz yagona oqimda sodir bo'ladi. Hosil bo'lgan gazlarni TVD va TRD da turlicha qo'llaydilar. TVD da ular asosiy tortishni vujudga keltiradigan havoli vintni va havoni siqadigan kompressorni aylantirilgan turbinada kengayadi; gazlarning to'liq kengayishi reaktiv soploda amalga oshadi, shu bilan birga soplodan oqib chiqayotgan gazlarning oqimi bilan qo'shimcha (8–12 % umumidan) tortish hosil qilinadi. TRD yonish gazlari kompressorni aylantiradigan turbinada, so'ngra esa reaktiv soploda kengayadi, soplodan gazlar oqib chiqishi natijasida tortish vujudga keladi. Hozirgi zamon TRD gazlarni turbinadan keyin forsajli kameraga yuboradilar, u yerda yoqilg'ining bir qismi qo'shimcha yondiriladi. Forsajli kameradan gazlar harorati yuqoriroq va tezligi kattaroq bo'lgan reaktiv soploga kelib tushadi, shu tufayli tortish kuchi oshadi.

Havoli – reaktiv dvigatellar uchun yoqilg'ilar: reaktiv yoqilg'ilar, aviatsion kerosinlar – neftning oddiy haydash fraksiyasi va katalitik kreking gazoyllari asosida bir qator hollarda gidrogenizatsion jarayonlarni qo'llab ishlab chiqadilar.

Hozirgi vaqtda 260–280 °C intervalda qaynab chiqadigan TS–1, T–1, RT navli yoqilg'ilar (uchish tezligi tovush tezligacha bo'lgan dvigatellarda qo'llaydilar) va 195–315 °C oralig'ida qaynab chiqadigan og'irlashgan tarkibli termostabil yoqilg'ini (uchish tezligi tovushning tezligidan yuqori bo'lgan dvigatellar uchun qo'llaydilar) ishlab chiqaradilar.

Reaktiv dvigatellar uchun mo'ljalangan yoqilg'ilar sifatining asosiy ko'rsatgichlariga zichlik, yonish issiqligi, fraksion tarkibi, qovushqoqlik, kristallanish boshlanishning harorati, arenlar, oltingugurt, faol oltingugurtli birikmalar, smolalar va to'yinmagan birikmalarning miqdori, termik barqarorlik qiradi.

Reaktiv yoqilg'ining zichligi va yonish issiqligi uning energetik imkoniyatlarini xarakterlaydi. Zichlik qancha katta bo'lsa uchish apparatining bakiga shuncha ko'p miqdorda yoqilg'i yuklash mumkin va shunday qilib qo'shimcha yoqilg'i solmasdan uchishning davomiyligini oshirish mumkin. Yuqori yonish issiqligiga ega bo'lgan yoqilg'idan foydalanilganda massa yoki hajm birligidan ko'proq energiya ajralib chiqadi, soplodan gazning oqib chiqish tezligi oshadi, tortish kuchayadi.

Uglevodordning yonish issiqligi molekuladagi vodorodning miqdoriga va uglerod:vodorod nisbatiga bog'liq bo'ladi. Molekulada vodorod atomlari qancha ko'p bo'lsa shuncha yonish issiqligi yuqori bo'ladi; eng yuqori yonish issiqligiga (massa birligiga hisoblaganda) alkanlar, eng kichigiga esa arenlar egadirlar.

Yoqilg'ining kimyoviy tarkibiga yoqilg'ining yonish samaradorligi va to'liqligi bog'liq bo'ladi. Arenlarning ayniqsa bitsiklik (naftalin)

uglevodorodlarning yonishida qurum va qorakuya hosil bo'ladi ular esa yonish kameralarining o'tash quvurlari devorida va forsunkalarning purkagichlarida to'planadi. Qurum hosil qilish yonish kamerasidagi gazlar oqimining aerodinamikasini buzadi yoqilg'i oqimining purkalish shaklini va mash'alning shaklini o'zgartiradi.

15.3-jadval

Aviatsion yonilg'ilarining fizik– kimyoviy tasnifi

Ko'rsatgichlar	T-1	TS-1	RT	T-8	T-6
Zichlik, kg/m^3 , k/e	800	755	755	785	840
Fraksiya tarkibi, °C					
N.k.	150	150	135	165	195
98 %	280	250	280	280	315
Kinematik qovushqoqlik, mm^2/s					
20°C k/e	1,5	1,25	1,25	1,45	4,5
40°C k/e	8,0	6,0	16,0	16,0	60,0
YOnish issikligi kJ/kg	40300	40300	40320	40320	40320
Alangalanish, °C	30	28	28	40	—
Kristallanish	–60	–60	–60	–55	–60
Yod soni, 2,2/100 g k/e	2,0	3,5	0,5	0,5	1,0
Oltingugurt miqdori					
(umumiy) %	0,1	0,25	0,10	0,10	0,05
(merkaptan) %	—	0,005	0,001	0,001	ots
Aromatik uglevodorod, %	20	22	18,5	—	—

Natijada otash quvurlari devorlarining quyishi sodir bo'ladi. Bundan tashqari arenlarning miqdori yuqori bo'lgan yoqilg'ilarni ishlatganda yonish gazlarida uglerodning cho'g'langan zarrachalari paydo bo'ladi, alanganing nurlanish intensivligi oshadi, buning natijasida yonish kameralarining devorlari qizib ketadi. Qurum hosil qilish qaynash oxirining haroratini va yoqilg'i zichligini oshirganda, oltingugurtli birikmalar va smolalarning miqdori ko'p bo'lganda oshadi.

Shu sabablarga ko'ra me'yor tomonidan aromatik birikmalarning (20–22 % TS-1, T-1, RT uchun; 10 % og'irlashgan reaktiv yoqilg'i uchun)

va yoqilg'ilarda smolalarning miqdori chegaralangan. Reaktiv yoqilg'ilarning samaradorlik va yonish to'liqligining ko'rsatgichlari bo'lib tutamaydigan alanga balandligi (20–25mm dan kam bo'lmagan) va lyuminometrik son hisoblanadi. Benzinlarning oktan sonlari kabi lyuminometrik sonlarni etalonli yoqilg'i bilan solishtirish usuli bilan aniqlaydilar. Etalonlar sifatida tetralin va oktanni qo'llaydilar, ularning lyuminometrik sonlar tegishli ravishda 0 va 100 deb qabul qilingan. RT yoqilg'isining lyuminometrik soni 55 dan past bo'lmashligi kerak.

Reaktiv yoqilg'ining fraksion tarkibi va to'yingan bug'larining ma'lum darajada havo yoqilg'ili aralashmaning hosil bo'lish sharoitiga va ularning yonishiga ta'sir ko'rsatadi. Bug'larning bosimi qancha yuqori bo'lsa, yoqilg'ining bug'lanuvchanligi shuncha yaxshi bo'ladi.

Yoqilg'i qovushqoqligining pasayishi uning purkalash sharoitlariga yaxshi ta'sir ko'rsatadi, chunki tomchilarning o'lchamlari kichrayadi. Modomiki shunday bo'lsa ham qovushqoqlikning pasayishi ishqalanadigan qismlarning eskirishi tufayli yoqilg'i apparaturasining ishi yomonlashuvchi keltirib chiqaradi, qovushqoqliqni haddan ortiq kamaytirish yaramaydi. TS–1, T–1, RT reaktiv dvigatellarining 20 °C dagi qovushqoqligi 1/05–1,50 mm²/s dan kam bo'lmashligi kerak, og'irlashgan termostabil yoqilg'iniki esa 4,5 mm²/s yuqori bo'lmashligi kerak.

Havo reaktiv dvigatellari uchun mo'ljallangan yoqilg'ining muhim ekspluatatsion ko'rsatgichi bo'lib kristallanish boshlanishining harorati hisoblanadi. Tezligi tovush tezligacha bo'lgan samalyotlar uchganda baklardagi yoqilg'i jadal ravishda sovuganligi uchun uning qotib qolishining oldini olish uchun kristallanish boshlanishining harorati 55–65 °C dan yuqori bo'lmashligi kerak.

Agar samolyotlarning yoqilg'i baklarida yoqilg'i jadal ravishda sovusa, yoqilg'i yetkazib beradigan sistemada esa teskarisi u 150–250 °C gacha isiydi. Bu haroratlarda alkenlar, smolalar, merkaptanlar parchalanib

sovutish yuzasini ifloslaydigan, filtr va forsunkalarda tiqilib qoladigan yoqilg'ida erimaydigan cho'kmalarni hosil qiladi. Shuning uchun reaktivli yoqilg'ilarga yuqoriroq termik barqarorlik sharti qo'yiladi, bunga esa yoqilg'ilarni tozalash va prisadkalar kiritish bilan erishiladi.

2008 yildan boshlab Buxoro neftni qayta ishlash zavodida hozirgi kunda "Boing", "Aerobus" lar uchun Jet-A-1 markali aviatsion yoqilg'i ishlab chiqarilmoqda. Ishlab chiqarilayotgan Jet-A-1 avitsion yoqilg'i xalqaro standart (Def Stan 91-91, ASTM D 1655, GOST R 52050) lari talablariga to'liq javob beradi.

15.4-§. Dizel yoqilg'ilar

Dizel dvigatellari (dizellar) ichki yonuv dvigatellarining bir ko'rinishidir. Ularda yoqilg'ining alangalanishi porshen bilan siqish hisobiga yuqori haroratgacha qizdirilgan havoga yoqilg'ini purkash natijasida sodir bo'ladi. Dizel dvigatellar tejamlı issiqlik dvigatellarga kiradi, ular yoqilg'ining sarfi kam va FIKi karbyuratorlinikiga qaraganda yuqori. Dizellar traktor, teplovoz, dengiz va daryo kemalarda og'ir vaznli yuk avtomobil va avtobuslarda, ko'chib yuradigan elektrostansiyalarda o'rnatilgan.

Hozirgi vaqtda tezyurar dizellar va yer usti hamda kema texnikasining gazoturbinli dvigatellari uchun Yo (yozgi), Q (qishgi), A (arktik) navli va o'rta aylanishli va kam aylanishli DT va DM markali dizel uchun motor yoqilg'isini ishlab chiqaradi.

Dizel yoqilg'ilar 180-360 °C oralig'ida haydaladigan neftning o'rtacha distillyatli fraksiyalardan, katalitik kreking va gidrokrekingning yengil gazoyllaridan tarkib topgan.

Hozirgi vaqtda qaynash haroratining oxiri 380-400 °C bo'lgan yoqilg'i sinovdan o'tdi va ishlatishga ruxsat etildi, dizel yoqilg'isi tarkibiga kokslash va termik krekingning boyitilgan gazoyllarini jalb qilish bo'yicha ishlar olib borilayapti.

Dizel yonilg'ilarining asosiy xossalari

Ko'rsatkichlar komi	Yozgi	Qishki	Arktika
Setan soni (kamida)	45	45	45
Fraksiya tarkibi, harorati (ko'pi			
yonilg'ining 50 % qaynab bug'lanishi	280	280	255
yonilg'ining 90 % qaynab bug'lanishi	360	340	330
20 °S dagi kinematik qovushoqligi, mm ² /s	3,0... 6,0	1,8.. 5,0	1,5...4,0
Xiralashish harorati (ko'pi bilan),°C:			
Past iqlim zonasi uchun	— 5	— 25	—
sovuq iqlim zonasi uchun	—	— 35	—
Qotish harorati (ko'pi bilan),°C:			
Past iqlim zonasi uchun	— 10	—35	—
sovuq iqlim zonasi uchun	—	— 45	— 55
Chaqnash (o't olish) harorati (kamida),°C	40	35	30
Oltinugurt miqdori (ko'pi bilan),%			
I turdagi yonilg'i uchun	0,2	0,2	0,2
II turdagi yonilgi uchun	0,5	0,5	0,4
Haqiqiy smolalar miqdori (ko'pi bilan), mg/100 sm ³	40	30	30
Kislotaligi, mg KON/100 g (ko'pi bilan)	5	5	5
Yod soni, g/100 g yonilg'ida (ko'pi bilan) *	6	B	b
Kul, % (ko'pi bilan)	0,01	0,01	0,01
10% qoldiqning kokslanishi,% (ko'pi bilan)	0,3	0,3	0,3
Filtrlanish koeffitsienti, (ko'pi bilan)	3	3	3
Mexanik aralashmalar miqdori	yo'q	Yo'q	yo'q
Suv miqdori	yo'q	Yo'q	yo'q
20°S haroratdagi zichligi	860	840	830
Suvda eriydigan kislota va ishqorlar	yo'q	Yo'q	yo'q
Mis plastinkada sinash	chidaydi	chidaydi	chidaydi

Dizel yoqilg'ilarning asosiy eksplutatsion xarakteristikalar bo'lib alangalanish, fraksion tarkib, qovushqoqlik, kokslanish, alangalanish.

loyqalanish, qotish haroratlari, smolali va korrozion faol moddalarning miqdori hisoblanadi.

Alangalanish. Dizelli dvigatellarda yoqilg'i siqilgan va isitilgan havoga katta bosim ostida purkaladi. Yoqilg'ining mayda zarrachalari bug' holatiga o'tib havoda tarqaladi. Bir oz vaqtida so'ng yoqilg'i o'z-o'zidan alangalanib, yonib tugaydi.

Purkash boshlanishi va yoqilg'ini o'z-o'zidan alangalanishi orasidagi vaqt o'z-o'zidan alangalanishning saqlanib qolish davri deyiladi. Bu davr turli yoqilg'ilarda bir xil emas. Ba'zi yoqilg'ilar purkalgandan so'ng o'sha zahotiyiq alangaladi, boshqalari – bir oz vaqt o'tgandan keyin. Birinchi holda yoqilg'ining yonish doimiy tezlik bilan oshadi va xosil bo'lgan gazlarning porshen ustidagi bosimi bir me'yorda o'sadi. Ikkinchi holda silindrga ko'p miqdordagi yoqilg'i kelib tushishiga ulguradi, u bir vaqtda alangalanadi, yonib tugash portlash xarakteriga ega, gazlarning bosimi esa bir zumda sakrash bilan oshadi. Bu hodisa o'zining tashqi ko'rinishlari bilan detonatsiyani eslatadi va uni qattiq ish ataydilar.

Alangalanishning saqlanib qolish vaqti oksidlanishi jarayonlarining alanga oldi xarakteri bilan belgilanadi. Havoli – yoqilg'ili aralashmada qancha oksidlanish mahsulotlari (peroksidlar, aldegidlar, ketonlar) ko'p to'plansa, shuncha o'z-o'zidan alangalanishning saqlanib qolish davri kam bo'ladi.

Dizel yoqilg'ining begona yondirish manbaining ishtirokisiz alangalanishi uchun uning o'z-o'zidan alangalanish harorati silindrda siqilgan havo qiziydigan harorat ($500-550^{\circ}\text{C}$) dan past bo'lishi kerak. Eng yuqori o'z-o'zidan alangalanish haroratiga qisqa yon zanjirli arenlar ($\approx 600^{\circ}\text{C}$), eng pastiga esa alkanlar egadir.

Dizel yoqilg'ilarining alangalanishini baholashda ularni etalon yoqilg'ilar bilan solishtirib yoki kimyoviy tarkibi bo'yicha baholaydilar. Eng ko'p qo'llaniladigan baholash usuli bu setan sonlar yordamida baholashdir.

Setan soni deb standart sharoitlarda solishtirganda tekshirilayotgan yoqilg'ining o'z-o'zidan alangalanishiga teng (ekivalent) setanning α -metilnaftalin bilan aralashmasidagi setan (geksadekan) $C_{16}H_{34}$ ning foizdagi (hajm bo'yicha) miqdoriga aytiladi. Geksadekanning setan soni 100 ga, α -metilnaftalinniki – 0 teng.

Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki normal tuzulishli alkanlar eng yuqori oktan sonlariga ega; tarmoqlangan alkanlarning setan sonlari pastroqdir; shu bilan birga u yon zanjirlarning soni oshishi bilan pasayadi. Molekulada qo'sh bog' bo'lsa ham setan soni kamayadi. Bitsiklik uglevodordlar-naftalin gomologlari eng yomon alangalanish xosalariga ega; benzol gomologlarida setan sonlari birmuncha yuqoriroqdir. Sikloalkanlar va bitsikloalkanlar alangalanish xossalari bo'yicha alkanlar bilan arenlar orasidagi oraliq holatini egalaydilar.

Dizellarni normal ishga tushirish va silliq ishlashi setan soni 45 dan past bo'lmagan yoqilg'ilarni ishlatish bilan ta'minlanadi. Dizel yoqilg'ilarning setan sonlarini oshirish uchun alangalanish oldi oksidlanishini va o'z-o'zidan alangalanishini saqlab turadigan davrini tezlashtirilgan turli prisadkalarni qo'llash mumkin.

Fraksion tarkibi. Dizel yoqilg'isining fraksion tarkibi yonish to'liqligiga purkash sharoitiga, chiqindining tutunlanuvchanligi, qurum hosil bo'lishining darajasi. Yengil fraksiyalarning miqdori ko'p bo'lganda yonish bosimi oshadi, dvigatel qattiqroq ishlaydi. Shu vaqt o'zida yoqilg'ining og'irlashishi purkash sharoitini yomonlaydi, ishchi aralashmaning hosil bo'lish tezligini pasaytiradi, ortiqcha tutashga va dvigatel tejamlilikining pasayishiga olib keladi. Optimal fraksion tarkib dizellarning konstruktiv

xususiyatlari va ular ishlatish sharoitlari bilan belgilanadi. Standart tomonidan dizel yoqilg'isiga 50 % va 96 % haydash haroratlari qo'yidagi cheklashlar o'rnatilgan (tegishli ravishda): yozgi dizel yoqilg'i uchun 280 °C va 360 °C dan yuqori emas; qishgi dizel yoqilg'i uchun 280 °C va 340 °C dan yuqori emas; arktik dizel yoqilg'i uchun 255 °C va 330 °C dan yuqori emas.

Qovushqoqlik, qotish va loyqalanish haroratlari Bu ko'rsatkichlar bilan yoqilg'ini dvigatel silindrlariga etkazish sharoitini belgilaydilar, qovushqoqlik bilan esa purkash sharoitlarini ham. Kam qovushqoqli past haroratlarda qotadigan dizel yoqilg'isi hatto manfiy haroratlarda ham quvurlar, filtrlar, nasos va forsunkalarda yaxshi oquvchanlikka ega; u ancha bir jinsliroq va mayin purkaladi, shu tufayli bug'lanish va yonish sharoitlari yaxshilanadi. Ammo qovushqoqligi juda past bo'lgan yoqilg'ini ishlatganda dvigatellarning tez eskirish xavfi oshadi. 20 °C da dizel yoqilg'ilarining qovushqoqligi 1,8 – 6,0 mm²/s ni tashkil qiladi. Kam aylanishli statsionar dizellarda yonishga yetkazilishidan oldin yoqilg'i isitilishi mumkin, bu holda qovushqoqligi ancha yuqori bo'lgan yoqilg'ilarni qo'llaydilar (50 °C dagi qovushqoqlik 20– 130 mm²/s).

Ochiq havoda ishlaydigan dvigatellar uchun yoqilg'ining ko'rsatkichlari bo'lgan harakatchanligini to'liq yo'qotishni xarakterlaydigan qotish harorati va yoqilg'ida parafinning birinchi kristallari paydo bo'lgan harorat loyqalanish harorati katta ahamiyatga ega. Loyqalanish harorati yuqori bo'lgan yoqilg'ilardan foydalanganda yoqilg'ini mexanik qo'shimchalarda tozalashda qo'llaniladigan filtrlarning parafin kristallari bilan tiqilishi xavfi bor. Dizel yoqilg'ilarning turli turlari uchun qotish harorati bo'yicha standart tomonidan quyidagi talablar qo'yilgan: yozgi uchun -10 °C dan yuqori emas, qishgisi uchun -35 °C dan yuqori emas va

sovuq iqlim zonada -45°C dan yuqori emas, arktik uchun -55°C dan yuqori emas.

Filtrlanish. Oxirgi yillarda dizel dvigatellarda nafis tozalangan qog'oz filtrlarni qo'llaydilar. Shu sababli dizel yoqilg'ilarning tozaligiga talablar oshdi va filtrlanuvchanlik koeffitsenti kiritildi. Filtrlanuvchanlik koeffitsentini maxsus asbobda aniqlaydilar. Bu asbobda filtr orqali yoqilg'ining ma'lum hajmlari birin-ketin o'tganda filtrning o'tkazuvchanlik qobiliyatining o'zgarishini o'lchaydilar. Bu ko'rsatkich yoqilg'ining keyingi 2 ml ning filtrlanish davomiyligining avvalgi 2 ml ning filtrlanish davomiyligiga nisbati bo'lib hisoblanadi. Dizel yoqilg'ilarning filtrlanuvchanlik koeffitsenti 3 dan katta bo'lmasligi kerak. Filtrlanish koeffitsenti quyidagi formula yordamida hisoblanadi: $E_0 = T_{10}/T_1$ bu yerda T_{10} — oxirgi 2 ml uchun ketgan vaqt, T_1 —dastlabki oqishi. Naften kislotalar ma'lum miqdorda filtrlanishni kamaytiradi. Filtrlanish suvli muhitda juda yomonlashadi sababi naften kislota suv bilan sovunlarni hosil qilib cho'kma hosil qiladi.

Oltingugurtli birikmalarning miqdori. Oltingugurtli birikmalarni saqlagan dizel yoqilg'ilar yonganda oltingugurt oksidlari (SO_2 va SO_3) hosil bo'ladi, ular namlik ishtirokida porshenli halqalarning va silindr gilzalarining kuchli korrozion eskirishini vujudga keltiradi. Bundan tashqari, sulfat angidrid surkov moyining barqaror bo'lmagan komponentlarining polimerlanishiga yordam beradi, bu esa dvigatellarning issiq qismlarida qattiq qatlamlarning hosil bo'lishiga va porshenli halqalarning kuyishiga sabab bo'ladi. Dizel yoqilg'ilarining gidrotozalash jarayonini hamma joyda tatbiq qilinishi natijasida ulardagi oltingugurtning miqdori 0,2– 0,5 % gacha pasayadi.

15.5—§. Gazturbimli, pech va qozonxona yoqilg'ilari

Gazoturbimli yoqilg'ini oddiy haydash, kokslash va termik kreking distillyatlaridan tayyorlaydilar. Uni statsionar gazoturbimli va bug' gazli energetik qurilmalarda hamda suv transportining gazturbimli qurilmalarida qo'llaydilar. Bu yoqilg'ining qovushqoqligi 50°C da 3°VU dan yuqori bo'lmasligi kerak, kokslanuvchanligi — 0,5 %, oltingugurtning miqdori — 1,0 %.

Pech yoqilg'isi maishiy maqsadlarda qo'llaniladigan maxsus pechlarda yoqish uchun mo'ljallangan. Uni oddiy haydashning va ikkilamchi jarayonlarning distillyatli fraksiyalaridan tayyorlaydilar; xossalari jihatidan u ko'p hollarda yozgi dizel yoqilg'isiga o'xshaydi.

Qozonxona yoqilg'isi (mazutlarni) issiqlik elektrostansiyalarining, kema qurilmalarining, turli sanoat pechlarining bug'li qozonlari uchun ishlatadilar. U neftni oddiy haydash, qoldiqlaridan katalitik kreking, kokslash va gidrokrekingning og'ir gazoyllaridan olingan kreking — qoldiqdan moylarni qayta ishlashdan hosil bo'lgan chiqindilardan (ekstraktlardan, asfaltlardan) va neft kimyosining og'ir qoldiqlaridan tarkib topgan. Qozonxona yoqilg'isining qovushqoqligini pasaytirish kerak bo'lsa, unda qoldiqlarga 20— 25 % gacha gazoylli (dizelli) fraksiyalardan qo'shadilar.

Mazutlarning 2 xil turini ishlab chiqaradilar: o'txona uchun (40 va 100 turlari) va flot uchun (F-5, F-12 turlari).

Mazutlarning eksplutatsion xossalarini xarakterlash uchun quyidagi ko'rsatkichlarni qo'llaydilar: zichlik, qovushqoqlik, qotish va alanganish haroratlari, kullanish, suv va oltingugurtning miqdori. Qovushqoqlik yoqilg'ining purkalish sharoitini, uning yonish to'liqligini xarakterdaydi. Mazutning qovushqoqligi va qotish harorati to'grisidagi ma'lumotlardan

foydalanib yoqilg'ini quyish va uni yoqish joyiga etkazib berishini ta'minlash uchun u yoki bu tadbirlarni amalga oshiradilar. O'txona mazutlarning qovushqoqligi $6-16^{\circ}\text{VU}$ dan (80°C da), flot mazutlariniki esa $4-12^{\circ}\text{VU}$ dan (50°C da) oshmasligi kerak. O'txona mazutlarining qotish harorati $10-25^{\circ}\text{C}$ dan yuqori bo'lmasligi kerak, flot mazutlariniki esa $7-8$ dan yuqori bo'lmasligi kerak.

Yoqilg'ining kullanishi uning ishlab chiqarish texnologiyasiga bog'liq bo'ladi – konlarda va neft zavodlarida neftni tayyorlashda uni tuzsizlantirish darajasiga, qoldiqlarni katalizator changi va reagentlardan tozalanish darajasiga. Vanadiy, nikel va boshqa og'ir metallarning tuzlarini saqlagan suyuq qozonxona yoqilg'ilarining kuli qozon, ekonomayzer va boshqa jihozlarning yuzasida to'planib qozonxona jihozlarning ta'mirlash muddatini kamaytiradi. Mazutlarning kullanishi $0,05-0,14\%$ dan yuqori bo'lmasligi kerak.

15.6–§. Suyuqlantirilgan gazlar

Kommunal–maishiy maqsadda ishlatiladigan uglevodorodli suyuqlantirilgan gazlar neftni birlamchi haydash, katalitik kreking, gazfraksionirlash, katalitik riforminglarda olingan propan va butan asosida ishlab chiqariladi. Sanoat tomonidan C_3 uglevodorodlarning miqdori 75% dan kam bo'lmagan texnik qishgi propan va butanning aralashmasi (APBTQ), C_4 uglevodorodlarining miqdori 60% dan ko'p bo'lmagan propan va butanning yozgi aralashmasi (APBTYO) hamda butan va butilenlarning miqdori 60% kam bo'lmagan texnik butan (TB) ishlab chiqarilmoqda.

15.7–§. Neft moylari

Neft moylarning asosiy vazifasi turli mexanizm, stanoklar, dvigatellar, mashinalarning harakat qiluvchi qattiq yuzalari orasidagi ishqalanishini

kamaytirish shu tufayli ularning eskirishini oldini olishdir. Moyli surkov mavjud bo'lganda metall yuzalarining quruq ishqalanishi qovushqoq suyuqliq qatlamlarining o'zaro ishqalanishi bilan almashtiriladi. Moy va surkaladigan yuza materiallari molekulari o'zaro ilashish kuchidan yuqori bo'ladi, bu natijasida metall yuzasida surkov materialining mustahkam qatlami hosil bo'ladi. Bunday qatlamning borligi quruq ishqalanishdan mustasno bo'ladi, suyuq surkovning qatlamlar orasidagi ishqalanish koeffitsientidan bir necha o'n marta kichik bo'lganligi uchun bu ishqalanish kuchlarini yengishda energetik sarflar surkovlar ishlatilishi natijasida ancha kamayadi.

Neft moylari noxush aralashmalardan tozalangan suyuq yuqori haroratda qaynaydigan aralashmadan iborat. Neft moylarini ba'zan ma'danli (mineral) deb ataydilar, bu ularni ko'p bosqichli sintez bilan olingan organik moddalardan iborat bo'lgan sintetik moylardan farq qilish uchun aytilgan. Neftdan mineral moylarni ajratib olish usuliga qarab ularni distillyatli, qoldiqli va kimyoviy birikmagan, ya'ni distillyatli va qoldiqli komponentlarni aralashtirish bilan hosil qilinadiganlarga bo'linadi.

Tozalash usuliga qarab moylarni quyidagicha farqlanadi: tozalanmagan (neftni bevosita haydashda hosil qilingan), ishqorli yuvilganlar, kislotali-ishqorli, kislotali kontaktli, selektiv va adsorbsion tozalashniki, gidrokrekingnikiga bo'linadilar.

Ishlatilish sohasiga qarab neft moylar surkov va maxsusga bo'lanadi. O'z navbatida surkov moylarini industrial, motor, prokatli stanlar uchun moylar, vakuumli, silindrlar uchun, energetik, transmission, asboblari uchun, gidravliklarga bo'linadi.

Industrial moylar turli sanoat jihozlarini surkash uchun mo'ljallangan. Barcha industrial moylarning navlarida raqam 50 °C dagi kinematik

qovushqoqlikning qiymatini ko'rsatadi. Qovushqoqligiga qarab motor moylari sinflarga bo'linadi (15.5 jadval).

15.5-jadval

Motor moylarning qovushqoqlik sinfi

Qovushqoq sinfi	100 °C da qovushqoqlik chegarasi mm ² /s		– 18 °C da qovushqoqlikning maksimal qiymati mm ² /s.
	kam emas	ko'p emas	
3 _z	3,8	–	1250
4 _z	4,1	–	2600
5 _z	5,6	–	6000
6 _z	5,6	–	10400
6	5,6	7,0	–
8	7,0	9,5	–
10	9,5	11,5	–
12	11,5	13,0	–
14	13,0	15,0	–
16	15,0	18,0	–
20	18,0	23,0	–
3 _z /8	7,0	9,5	1250
4 _z /6	5,6	7,0	2600
4 _z /8	7,0	9,5	2600
4 _z /10	9,5	11,5	2600
5 _z /14	13,5	15,0	6000
6 _z /10	9,5	11,5	10400
6 _z /16	15,0	18,0	10400

4. IRp va ISp seriyali moylar tishli uzatmalar va ch

Industrial moylarning asosiy guruhlari quyidagi tavsiflangan:

1. Seriyasi I bo'lgan umumiy maqsadli moylarni (I–5A, I–8A, I–12A va hokazolar) to'qimachilik mashinalari, metall kesadigan stanoklar, podshipniklar, nazorat o'lchov asboblari surkash uchun ishlatadilar; stanokli jihozlar va avtomatik liniyalarning gidravlik sistemalarida ishchi suyuqliklar sifatida hamda texnologik ehtiyojlar (charmlarni yog'lash, plastik surkovlarni tayyorlash, atir upa kremlari va boshqalar) uchun

ishlatiladi; bu moylarda prisadkalar yo'q, ularning qovushqoqligi 4–5 dan (I–5A) 90–118 gacha (I–100A) mm^2/s bo'ladi.

2. Yuqori tezlikli mexanizmlar uchun moylarni (IGP–4, IGP–6 va b.q.) turli stanokli jihozlarni, tishli, chervyachli (chuvalchangli) va vintli uzatmlarni surkash uchun qo'laydilar; ularda turli prisadkalar bor (antioksidlovchi, eskirishga qarshi, antikorrozion).

3. Sanoat jihozlarining gidravlik sistemalari uchun moylarni (IGP –18, IGP–30, IGP–72, IGP–91) stanoklar, avtomatik liniyalar, presslar, reduktorlarning mustahkam ishlashini ta'minlash uchun qo'llaydilar.

ervyachli mexanizmlarni surkashga xizmat qiladi; ITP seriyali moylar esa og'ir yuklangan reduktorlarni va tezliklar qutisini surkash uchun.

5. INSp va IGNSp seriyali moylarni taoyishni yo'naltiruvchilar uchun qo'llaydilar.

6. Telegraf moyi va L hamda T separatorli moylarni maxsus sohalarda qo'llaydilar.

Surkov moylarning muhim guruhini karbyurator, avtotraktor, dizel va aviatsion dvigatellar uchun motor moylar tashkil etadi.

Moyning navida $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagi kinematik qovushqoqlikning qiymati ko'rsatiladi; quyuqlashtirilgan moylar uchun qo'sh navlash mavjud: suratda – $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagi qovushqoqligi, maxrajda – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagi qovushqoqligi, “z” indeksi quyuqlashtiradigan prisadkaning borligini bildiradi.

Ekspluatatsion xossaliga qarab motor moylarni guruh va guruhchalarga bo'lish ko'zda tutilgan. Tegishli guruh va guruhchalarning moylarini dvigatellarning alohida turlari uchun qo'llaydilar:

A Forsirlanmagan karbyuratorli va dizelli dvigatellar.

BB₁ Kamforsirlangan karbyuratorli dvigatellar.

B₂ Kamforsirlangan dizelli dvigatellar.

V

V₁ O'rtacha forsirlangan karbyuratorli dvigatellar.

V₂ O'rtacha forsirlangan dizelli dvigatellar.

G

G₁ Yuqori forsirlangan karbyuratorli dvigatellar.

G₂ Yuqori forsirlangan dizelli dvigatellar.

D

Yuqori forsirlangan og'ir sharoitlarda ishlaydigan ustidan puflanadigan dizelli dvigatellar.

E

Oltimgugurtning miqdori ko'p bo'lgan og'ir yoqilg'ida ishlatadigan lubrikatli surkov sistemasi bilan ishlaydigan kamaylanmali dizelli dvigatellar.

Avtomobillarning karbyuratorli dvigatellari uchun moylarni selektiv (tanlab) tozalashning distillyatli yoki aralash moylari asosida ishlab chiqaradilar. Qovushqoqligi bo'yicha 6 sinf (6, 8, 10, 12, 4₂\6, 6₂\10) va 4 guruh (A₁, B₁, V₁, G₁) moylar ishlab chiqaradilar. A guruh moylarida (M-6A, M-8A) yuvuvchi, antioksidlovchi va depressorli prisadkalar mavjud, V₁ guruh moylarida (M8V₁, M4₂\6V₁) yuqori samaradorli prisadkalarining kompleksi saqlanadi, bu moylar barcha mavsumlarda ishlatishga mo'ljallangan.

Dizel moylari qatoriga turli guruh va guruhchalarga mansub bo'lgan 50 dan ortiq nav kiradi. Ishlatilish sharoitiga qarab bu moylarning eksplutatsion xarakteristikalari keng oralig'ida o'zgaradi, masalan qovushqoqlik 100 °C da 8–20 mm²/s tashkil qiladi. Tez yurar dizellar uchun MT-16p, MT-8p, kamforsirlangan transportli dizellar uchun – M-8V₂, M-10V₂, M- 10V₂S, M – 8G₂k, M – 10G₂k moylar mo'ljallangan. Dizel

moylarning qotish harorati 10 dan 43°C gacha, qovushqoqlik indeksi – 80 dan 100 gacha o'zgaradi.

Aviatsion surkov moylar porshenli va gaz turbinli dvigatellar uchun mo'ljallangan moylarga bo'linadi. Porshinli dvigatellarda selektiv tozalashning MS-14 va MS-20 moylarini, kislotali tozalashning MK-22 moyini; turboreaktiv dvigatellarda fenolli tozalashning MS-6 va MS-8 moylarini, yog' kislotalarning murakkab efirlari asosida olingan B-3V, 36/1KuA sintetik moylarini ishlatadilar. Turbovintli dvigatellar uchun MK-8 va MS-20 (yoki MS-20s) moylaridan tyorlanadigan aralashmalarni hamda VNIINP-7 sintetik moyini qo'llaydilar. Bu moylar quyuqlashtiruvchi, eskirishga qarshi va antioksidlovchi prisadkalarni saqlaydi.

Prokatli stan uchun moylar tishli uzatmalni va suyuqlili ishqalanish podshipniklarini surkash uchun mo'ljallangan. Prokatli stanlar uchun moylarni P-28, PS-28, P-8P markalari ishlab chiqariladi (raqamlar – 100°C dagi mm^2/s o'lchalgan qovushqoqlik).

Vakuumli moylar vakuumli nasoslarning ishchi suyuqliklari sifatida qo'llaniladi; tor fraksion tarkib bilan, kichik bug'lanish bilan va to'yingan bug'larning past bosimi bilan farq qiladi, VM-1, VM-3, VM-4, VM-5, VM-6 markalari ishlab chiqariladi.

Silindr moylari bug' mashinalarining issiq qismlarini surkash uchun mo'ljallangan; to'yingan bug'dan foydalanib ishlaydigan mashinalarda 11 ta va 24 ta yengil moylarni, o'ta isigan ishchi tana bo'lgan mashinalarda esa – 38–52 og'ir moylarni qo'llaydilar (raqamlar – 100°C da mm^2/s o'lchangan o'rtacha qovushqoqlik).

Energetik moylar quyidagilarga bo'linadi:

a) bug'li, gidravlik va gaz turbinalar, turbonasoslar, turbokompressorlar, turboagregatlarni me'yorlashtirish sistemalarining podshipniklarini surkash va sovitish uchun mo'ljallangan; bu mashinalarda

ishlatilgan moylarni almashtirish murakkab operatsiya bo'lib hisoblanadi, shuning uchun turbin moylari oksidlanishga qarshi barqaror bo'lishi, korroziyalanish va oksidlanish mahsulotlarini ajratib chiqarmasligi kerak; Tp-22, Tp-30, Tp-46, T₂₂, T₃₀, T₄₆, T₅₇ moylar ishlab chiqariladi (raqamlar – 50°C dagi mm²/s da o'lgangan qovushqoqligi, «p» harfi – prisadka).

b) kompressor moylari kompressorli mashinalarning silindr va klapanlarini surkash uchun va siqish kameralarini germetizatsiya qilish uchun zichlashtiruvchi muhit sifatida xizmat qiladi; K-8_z, K-12, K-19, KS-19, K-28 moylarni porshenli va rotatsion mashinalarda, XA (frigus), XA-23, XA-30, XF-12-16 va boshqa moylar-sovutuvchi kompressorlar uchun qo'llaydilar, neft fraksiyalarini chuqur tozalash natijasida oladilar;

v) elektroizolyasion moylar elektr jihozlarning tok tashuvchi qismlarning izolyasiyasini ta'minlaydi, issiqlikni chiqarib yuboruvchi muhit bo'lib xizmat qiladi; bu guruhga T-750, T-1500, TKp transformator; KM-25, MN-4 kabel; kondensator moylari kiradi.

Transmission moylar uzatish qutisining tishli ilashishlarida, karterning ilashishlarida, transport mashinalarining orqa ko'prigi va rulli boshqarishlarida qo'llaniladi; ular boshqa mexanizmlardagi ishqalanishidan ham qattiqroq sharoitdagi ishqalanishida haroratning keng oralig'ida (-50 dan 100 gacha va undan yuqori) ishlaydilar. Transmission moylarni prisadkasiz (TS-14,5) eskirishga qarshi (TEp-14,5) va timalishga qarshi (TSp-10, TSZp-8) prisadkali qilib ishlab chiqaradilar.

O'q moylari temir yo'l vagonlari va teplovozlarning g'ildirakli juftlar o'qlari, podshipniklari va boshqa ishqalanish tugunlarini surkash uchun xizmat qiladi. O'q moylari Yareg va ba'zi Emben neftlarning tozalanmagan mazutlari bo'lib hisoblanadi. O'q moylarining Yo (yozgi), Q (qishgi), sh (shimolli) markalarini ishlab chiqaradilar.

Asbob moylari nazorat-o'lchov asboblari (MVP moyi), hisoblash analitik mashinalari (PARF-1), mikroelektrovdigatellari, soat mexanizmlarini surkash uchun mo'ljallangan.

Gidravlik sistemalar uchun ishchi suyuqliklar (gidravlik moylari) maqsadiga qarab uchish qurilmalarining gidrosistemalari uchun (MGE-4A, RM, LZ-MG-2), harakatdagi yer usti (VMGZ) va kema texnikasi uchun, gidrotormozli va amortizatorli suyuqliklarga bo'linadi. Gidravlik moylar prisadkasiz, quyuqlashtiruvchi prisadkalar, korroziyalanish va oksidlanish ingibitorlarini qo'shib ishlab chiqarilishi mumkin.

Maxsus moylar guruhiga texnologik (yutuvchi, vissinli, naftenli va h.k.) va oq (vazelinli va atir-upa) moylar kiradi.

Neft surkov moylarining asosiy eksplutatsion xarakteristikalarini bo'lib qovushqoq – haroratli xossalari, past haroratlardagi harakatchanlik, oksidlanishga qarshi barqarorlik.

Qovushqoqlik. Surkov moylarining qovushqoqligiga qo'yiladigan talablar juda turlicha: ular ishqalanadigan yuzalarning harakat tezligi va xarakteriga, solishtirma yuklamalariga bog'liq bo'ladi. Masalan, avtomobil moylarining qovushqoqligi $6-12 \text{ mm}^2/\text{s}$ ni tashkil qiladi, rezina sanoatining mashinalari podshipniklarini surkash uchun esa qovushqoqligi $175-220 \text{ mm}^2/\text{s}$ bo'lgan moy zarur (ikkala qiymat ham 100°C da).

Bitta neftning o'zidan olingan moyli fraksiyalarning qovushqoqligi fraksiyalar haydalishining harorat chegaralari oshishi bilan oshadi. Har xil yoki bir xil neftning o'zidan olingan, ammo har xil usullar bilan tozalangan haydash chegaralari bir xil bo'lgan fraksiyalarning qovushqoqligi bir xil bo'lmasligi mumkin. Qovushqoqlik moyli fraksiyalarning uglevodorodli tarkibiga bog'liq bo'ladi, u o'z navbatida neftning kimyoviy tarkibi va keraksiz komponentlardan qutulish usuli bilan aniqlanadi.

Eng kichik qovushqoqlikka ega $C_{20}-C_{25}$ alkanlarning qovushqoqligi $50^{\circ}C$ da $7-9 \text{ mm}^2/s$ ni tashkil qiladi. Moyli fraksiyalardan alkanlarni yo'qotish moylarning qovushqoqligini oshiradi. Tarmoqlangan alkanlar qovushqoqligi jihatidan normal alkanlardan farq qiladilar. Sikloalkanlar va arenlarning qovushqoqligi alkanlarnikiga qaraganda ancha yuqori, buning ustiga arenlarning qovushqoqligi sikloalkanlarning qovushqoqligiga qaraganda yuqori. Moyli fraksiyalardan arenlar va sikloalkanli arenlarni chiqarib yuborganda moylar qovushqoqligining pasayishi kuzatiladi.

Qovushqoqli-haroratli xossalari. Haroratning keng oralig'ida ishlaydigan moylar uchun, xususan motor moylar uchun, qovushqoqli – haroratli xossalar katta ahamiyatga ega. Harorat pasayishi bilan moyning qovushqoqligi keskin ko'tarilmasligi kerak, ya'ni qovushqoqlikning haroratga bog'liqlik egri chizig'i mumkin qadar qiyaroq bo'lishi kerak.

Qovushqoqli haroratli xossalarni baholash uchun ikkita ko'rsatkich; qovushqoqlik koeffitsenti va qovushqoqlik indeksini qo'llaydilar. Qovushqoqlik koeffitsenti moyning 50 va $100^{\circ}C$ da yoki tekshiriladigan moyning ishlash harorati oralig'ining chekkadagi qiymatlariga to'g'ri keladigan ikkita boshqa haroratdagi kinematik qovushqoqlikning nisbati bo'lib hisoblanadi. Qovushqoqligi qiyali harorat egri chizig'iga ega bo'lgan moylarga qovushqoqlik koeffitsentining kichik qiymatlari xosdir. Qovushqoqlik koeffitsenti moylar qovushqoqligining haroratga qarab o'zgarish egri chizig'ining yo'lini to'liq ifoda etmaydi va shu sababli u keng ommalashmagan.

Moylarning qovushqoqli – haroratli xossalarining umum qabul qilingan baholanishi bu qovushqoqlik indeksi bo'yichadir (QI). Bu ko'rsatkich U. Din va T. Devis tomonidan taklif qilingan, bu ko'rsatkichni sinalayotgan moy qovushqoqligining etalon moylar qovushqoqligi bilan solishtirib formula bo'yicha aniqlaydilar (Seybolt sekundlarida $38^{\circ}C$ da):

$$QI = L - U/L - H - 100$$

Bu yerda L – asfaltsmolali neftdan olingan yuqori sifatli moyning qovushqoqligi, moylarning qovushqoqlik indeksi 0 ga teng deb olingan; U – tekshirilayotgan moyning qovushqoqligi; N – parafinli neftdan olingan yuqori sifatli moyning qovushqoqligi, bu moylarning qovushqoqlik indeksi 100 ga teng deb olingan.

MDH da qovushqoqlik indeksi maxsus standart jadvallar bo'yicha moy 50 va 100 °C dagi qovushqoqligiga qarab aniqlaydilar.

Moylar qovushqoqligi moylarning harorati va uglevodorodli tarkibiga bog'liq bo'ladi. Qovushqoqlikning haroratga bog'liqligining eng qiya egri chizig'i normal alkanlarga xosdir. Ular QI 200 dan yuqori bo'ladi. Tarmoqlangan zanjirli alkanlarda u pastroq va tarmoqlanish darajasi oshishi bilan kamayadi.

Siklik arenlar va sikloalkanlar uchun quyidagi xususiyatlar xosdir:

- qovushqoqli – haroratli xossalar yon alkili zanjirlarda uglerod atomlar sonining molekulaning siklik qismidagi uglerod atomlari soniga nisbati oshishi bilan yaxshilanadi;

- uglevodorod molekulasida halqalar soni oshishi bilan QI kamayadi;

- alkilalmashgan benzol, siklogeksan, naftalin va dekalinlarning QI molekuladagi uglerod atomlarning soniga deyarli proporsional ravishda oshadi,

- sikloalkanlar arenlarga qaraganda yaxshiroq qovushqoqli – haroratli xossalarga ega.

Yuqori qovushqoqli – haroratli xosalli moylarni olish uchun moyli fraksiyalardan maksimal ravishda smolali–asfalten moddalarni chiqarib tashlash, qisqa yon zanjirli politsiklik arenlarni ajratib olish (to'liq emas) kerak. Moylarda alkilalmashgan sikloalkanlar, yon zanjirda katta sonli

uglerod atomlarini saqlagan arenlar va sikloalkanliarenlar to'liq saqlangan bo'lishi kerak.

Past haroratlarda harakatchanlik. Past haroratlarda moylar harakatchanligining yo'qolishiga ikkita sabab bo'ladi: moy qovushqoqligining keskin oshishi va qattiq uglevodorod kristallaridan tarkib topgan strukturalarning moyda paydo bo'lishi. Birinchi holda deyarli harakatsiz bo'lishiga qaramasdan moy Nyuton suyuqligining barcha xossalarni saqlab qoladi. Ikkinchi holda u dispersli (Nyuton suyuqligi bo'lmagan) sistemalarga xos bo'lgan xossalarga ega bo'lib qoladi: moyning qovushqoqligi siljish tezligi va yuklama yuklatilgan vaqtga bog'liq bo'la boshlaydi.

Past haroratlarda moyning qovushqoqligini nazorat qiluvchi ko'rsatgich bo'lib qotish harorati hisoblanadi. Avtomobil va dizel moylarning qotish harorati -10 dan 40°C gacha o'zgaradi, turboreaktiv aviatsion dvigatellarda qo'llaniladigan moylar uchun 55°C dan yuqori bo'lmashligi kerak. Fraksiyalardan qattiq alkanlarni, politsiklik arenlarni va qisqa zanjirli sikloalkanliarenlarni chiqarib turib past haroratlarda qotadigan moylarni hosil qiladilar.

Surkovchi xususiyati. Bir qator hollarda surkov moylarini katta yuklamalar va kichik tezliklar bo'lganda ma'lum qalinlikdagi surkalgan barqaror qatlamni olib bo'lmaydi. Shuning uchun metall yuzasida juda yupqa ($0,1-1,0$ mkm) ammo mustahkam surkalgan qatlamni hosil qilish imkoniyati katta ahamiyat kasb etadi. Surkashning bu turi chegara surkash nomini olgan, moylarning esa bunday qatlamni hosil qilish qobiliyati moylanganlik yoki surkovchi xususiyat atamasi bilan xarakterlanadi.

Kimyoviy barqarorlik. Ishqalanish tugunlari orqali juda ko'p marta aylanadigan moylar (turbimli, kompressorli, motorli va h.k.) uchun asosiy ko'rsatkichlardan biri bo'lib havo kislorodi bilan oksidlanishga qarshi

barqarorligi hisoblanadi. Moy komponentlarining oksidlanishi juda murakkab jarayon bo'lib uning rivojlanishi kimyoviy va birinchi navbatda moy uglevodorodli tarkibi hamda foydalanish sharoitiga bog'liq bo'ladi.

Ko'rsatilishicha uglevodorodlar oksidlanishining birlamchi mahsulotlari bo'lib peroksidlar hisoblanadi, ular o'z navbatida parchalanib boshqa kislorod saqlagan birikmalarga aylanadi. Surkov moylarida saqlagan uglevodorodlar oksidlanish jarayoni asosan ikkita yo'nalishda borishi mumkin:



Moyda kislorodsaxlagan birikmalarning to'planishi eksplutatsion xossalarga zarar etkazish mumkin.

Aniqdashlaricha, kimyoviy barqarorligi jihatidan kichik halqali sikloalkan va arenlar holda uzun yon zanjirli gibrid uglevodorodlar eng yaxshi xossalarga ega.

Moylarning kislorod ta'siriga barqarorligini quyidagi ko'rsatkichlar xarakterlaydilar; moylarning korrozion faolligi; moylarning oksidlanishiga umumiy moyilligi; lok hosil qilishga moyilligi; ichki yonuv dvigatellarda cho'kma hosil qilishga moyilligi. Bu ko'rsatkichlarni aniqlash uchun laboratoriya va motor sinovlari usullarining kompleksi taklif qilingan.

15.8–§. Parafinlar va serezinlar

Bu guruhga suyuq va qattiq parafin va serezinlar kiradi. Suyuq parafinlarni dizel fraksiyalarini karbamudli yoki adsorbsion deparafinlab oladilar. Ularni oqsilli–vitaminli konsentratlar, sintetik yog‘ kislotalar va sirt– faol moddalarni olish uchun qo‘llaydilar.

Qattiq parafinlarni distillyatli moyli fraksiyalarni deparafinlab oladilar.

Ularni qog‘ozni, gugurt, sham, yuvuvchi vositalar, sirt–faol moddalar va plastik surkovlar ishlab chiqarishda qo‘llaydilar. Ular texnik, o‘ta tozalangan va oziq–ovqat sanoati uchun parafinlarga bo‘linadi.

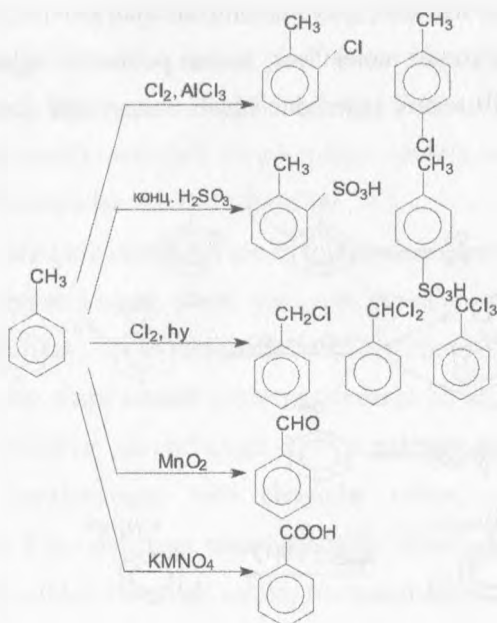
Texnik parafinlar guruhchasiga T_r – tozalanmagan gugurt sanoati uchun, T_e – tozalanmagan turli ehtiyojlar uchun, yuqori haroratda suyuqlanadigan; T – tozalangan, umumsanoatda ishlatiladigan; C – sintetik yog‘ kislotalarni ishlab chiqarish uchun, markalari kiradi. O‘ta tozalangan parafinlarning guruhchasiga suyuqlanish harorati bilan farq qiladigan to‘rtta markasi kiradi: V_1 ($50 - 52^{\circ}\text{C}$); V_2 ($52 - 54^{\circ}\text{C}$); V_3 ($54 - 56^{\circ}\text{C}$); V_4 ($56 - 58^{\circ}\text{C}$); V_5 ($58 - 62^{\circ}\text{C}$), oziq – ovqat sanoati parafinlarni guruhchasiga suyuqlanish harorati, moyning miqdori, ishlatilish sohalari bo‘yicha farq qiladigan uchta markasi – $P-1$, $P-2$, $P-3$ kiradi.

Serezinlar qoldiqli moyli fraksiyalarni deparafinlab yoki tabiiy ozokeritlarga ishlov berib olinadi. ularni surkovlar, vazelinlar, mastikalar, nusxalash qog‘ozini ishlab chiqarishda, elektrotexnikada izolyasion material sifatida ishlatiladi. Tomchi tushishi haroratiga qarab ($^{\circ}\text{C}$ da) 80, 77, 75, 65 markalarga bo‘linadi.

15.9–§. Aromatik uglevodorodlar

Katalitik riforming va piroliz qurilmalarida erituvchi sifatida qo‘llaniladigan va qimmatbaho kimyoviy xomashyo bo‘lgan tovar aromatik uglevodorodlarni ishlab chiqaradilar. Bular benzol, toluol, texnik neftli

- 487



15.10–§. Neft bitumlari

Neft bitumlarini og'ir neft qoldiqlaridan chuqur konsentratsiyalash (qoldiqli) va oksidlash (oksidlangan) usullari bilan oladilar. Bitimlar suvda erimaydigan qattiq yoki suyuq moddalardir. Ularni yo'llar qurishda va turli fuqaro hamda sanoat inshootlarida, tomni yopish materiallarini ishlab chiqarishda, asfalt laklari, poligrafik bo'yoqlar ishlab chiqarishda keng qo'llaydilar. Bitumlarning quyidagi turlari ishlab chiqariladi:

a) yo'l uchun mo'ljallangan turli yumshash haroratlariga va ignaning bitumga turli chuqurlikka kiradigan;

b) yo'l uchun mo'ljallangan suyuq;

v) qurilish uchun;

g) tom uchun;

d) izolyasion;

e) yuqori haroratda suyuqlanadigan; j) maxsus bitumlar.

15.11–§. Neft koksi

Neft koksinı kublar va isitilmaydigan kameralarda (sekinlashtirilgan kokslash) og'ir qoldiq xomashyoni – gudronlar, kreking – qoldiqlar, ekstraktlar, asfaltlar, piroliz smolalarini kokslab oladilar.

Neft koksi kulrangdan qora ranggacha bo'lgan qattiq g'ovak massadir, yuqori molekulyar, yuqori aromatlangan uglevodorodlardan tarkib topgan. Oltingugurt, kulning miqdori kokslashda qo'llaniladigan xomashyo turiga qarab koksning bir necha xil navlarini ishlab chiqaradilar, KNKE – koks neftli krekingli elektrodli; KNPE – piroliz elektrodli; KNPS – pirolizli, maxsus; K3–8, K3–0 – sekinlashtirilgan kokslanish koksi.

15.12–§. Plastik surkovlar

Germetizatsiya yo'qligi sababli moyini ishlatish mumkin bo'lmaganda yoki surkaladigan tugun joylarni surkov materiallari bilan to'ldirish qiyin bo'lganda ishqalanish tugunlarini surkash uchun plastik surkovlarni ishlatadilar. Shu bilan birga surkovlarni metall yuzalarini atmosfera korroziyasidan himoya qilish uchun, harakatchan va harakatsiz birikmalarni (rezbali, salnikli va h.k.) zichlashtirish uchun ishlatadilar. Plastik surkovlar tarkibiga asos, quyuqlashtiruvchi va zichlashtiruvchi kiradi. Asos sifatida neft moylari, xlor-, fluor- yoki kremniy organik moddalar, murakkab efirlar yoki bu birikmalarning aralashmalari xizmat qiladi. Quyuqlashtiruvchilarning turiga qarab surkovlar uglevodorodli (quyuqlashtiruvchi parafin yoki serezin), anorganik quyuqlashtiruvchilar (silikagelli, bentonitli), kalsiyli, kompleksli kalsiyli, natriyli, natriy – kalsiyli, litiyli, bariyli, alyuminiylilarga bo'linadi. To'ldiruvchi sifatida bo'yovchi modda, grafit va h.q qo'llaniladi. Qovushqoqli va adgezion xossalarini, termooksidlovchi barqarorlikni yaxshilash uchun surkovlarga turli prisadkalarni qo'shadilar.

Konsistensiyasiga qarab surkovlar qattiq, plastik, yarim suyuqlarga bo'linadi; ishlatilishiga qarab antifriksion (solidollar, uniollar, dispersol, litol, grafitol, azrol va boshqalar), konservatsion yoki himoyalovchi (PVK, VNIIST-2, ZES, AMS, movil, NG-216, va h.q.), ziyalashtiruvchi (LZ-162, R-416, R-113, LZ-GAZ-41 va boshqalar) va dor uchun (torsionlar, KF-10, va h.q). qovushqoqligi, mustahkamlik chegarasi, penetratsiyasi, tomchi tushish harorati, bug'lanuvchanligi, oksidlashga qarshi barqarorligi va boshqa xossalari bilan farq qiladigan 140 turdan ortiq surkovlar ishlab chiqariladi.

15.13-§. Turli vazifali neft mahsulotlari

Yuqorida sanab o'tilgan guruhlariga kirmagan neftni qayta ishlash mahsulotlariga quyidagilar kiradi:

- 1) yorituvchi kerosinlar, ular sifatining asosiy ko'rsatkichi bo'lib tutamaydigan alanga balandligi hisoblanadi;
- 2) rezina va lok bo'yoq sanoatida, elim tayyorlashda, urug', barg, suyak va boshqalardan moy va yog'larni ekstarsiyalashda qo'llaniladigan benzin – erituvchilar va sorbentlar;
- 3) surkov sovutuvchi suyuqliklar (SSS) yoki surkov sovutuvchi texnologik muhitlar (SSTM), ular metallarga kesish va bosim bilan ishlov berganda keng qo'llaniladi; surkov moddasi vazifasini bajaradi, qurollarni sovutadi, chang, qipiq va boshqa iflos moddalarni yuvib tashlaydi. SSS ni mineral moylar va turli organik hamda anorganik moddalar asosida tayyorlanadi, ular moylilarga (MR, ukrinol-14, OSM, sul'fofrezol va h.k.), emulsollarga (ukrinollar 1,3p, akvol va h.k.), sintetik va yarim sintetiklarga (akvollar 10M, 11, 12, 14) bo'linadi;

4) texnologik surkovlar (TS), prokatlash, cho‘zish, tampovkalash, profillash operatsiyalarida qo‘llaniladi; moyli va emulgirlanadiganlarga bo‘ladi;

5) neft kislotalari va ularning tuzlari (asidol, milonaft), sovun ishlab chiqarish, lak–bo‘yoq sanoati, matolarni bo‘yashda, shpalli materialni shimdiruvchisi sifatida qo‘llaniladi;

6) neft emulsiyalarining deemulgatori oksietillangan yog‘ kislotalar (OYOK), neft sulfokislotalari (Petrov kontakti).

Tayanch so‘z va iboralar

Yoqilg‘i, moy, mahsulot, reaktiv, bitum, koks, plastik surkov, dvigatel, karbyurator, komponent, ekspluatatsiya, reforming, fraksiya, uglevodorod, alkilat, antidetonsion, detonatsiya, qurum, tadqiqot.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neftlar qanday sinflanadi?
2. Benzinlarda nima uchun oktan soni ishlatiladi?
3. Dizel Yoqilg‘ilari qanday yo‘l bilan olinadi?
4. Suyultirilgan gaz tarkibi qanday?
5. Neft moylari deganda nimani tushunasiz?
6. Bitumlar haqida ma’lumot bering?
7. Parafinlar tarkibi nimadan iborat?
8. Neft koksini izohlang?
9. Deumulgatorlar nimaga ishlatiladi?
10. Moylar necha turga bo‘linadi?

FIZIKAVIY KATTALIKLARNI SHARTLI BELGILARI VA ULARNI O'LCHOV BIRLIKLARI

Fizikaviy kattaliklar	O'lchov birliklari	
	SI	Amalda foydalanadigan sistemadan tashqari birliklar
M_g – nisbiy molekulyar massa	–	a.m.b
A_g – nisbiy atom massa	–	a.m.b
A – atomning massa soni	–	a.m.b
M – molyar massa	kg/mol	g/mol
M_{ekv} – ekvivalent molyar massa	kg/mol	g/mol
M – modda massasi, atom yoki molekulaning absolyut massasi	kg	g, mg
τ – vakt	s	min
∂ – modda mikdori	mol	
t_{EKB} – ekvivalentlik omili (ekvivalent)	–	–
N – strukturaviy birliklar soni (atomlar, molekulalar, ionlar)		
$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – Avogadro soni	mol^{-1}	
V – hajm	m^3	l, ml
V_m – molyar hajm	m^3/mol	l/mol
ω – massa ulush	–	%
ω^* – massa ulush	–	%
S_m – molyar konsentratsiya	mol/m^3	mol/l
T – Kelvin shkalasi bo'yicha harorat	K	$K = {}^\circ\text{C} + 273$
t – Selsiy shkalasi bo'yicha harorat	${}^\circ\text{C}$	${}^\circ\text{C} = 0.556 F - 17,78$
F^0 – Forengeyt	F^0	$F^0 = 1,8 C + 32$
Q – issiklik miqdori	J	kal
N – entalpiya	J	kal
A – dissotsiatsiya darajasi	–	%
h – gidroliz darajasi	–	%
H – reaksiya mahsuloti unumi	–	%
ρ – modda zichligi	kg/m^3	g/ml, g/l
λ – modda eruvchanligi	$\text{g}/\text{m}^3 \text{ N}_2\text{O}$	g/100g N_2O , g/l N_2O
D – gazning nisbiy zichligi	–	
D_x – gazning havo buyicha zichligi	–	

R – bosim	$\text{Pa} \leftrightarrow \text{N/m}^2$	atm, mm.s.mm, ust
rN – vodorod ko'rsatkich	–	
l – uzunlik	metr	1 m = 3,2808 fut
r – radius	m	
φ^0 – standart potensial	V	
$\nu_{(\text{gomog})}$ – gomogen kimyoviy reaksiya tezligi	$\text{mol/m}^3 \text{ s}$	$\text{mol/l s, mol/l min}$
$\nu_{(\text{geterg})}$ – geterogen kimyoviy reaksiya tezligi	$\text{mol/m}^2 \text{ s}$	$\text{mol/m}^2 \text{ min}$
q – elektr zaryad	Kl	
m – elektr momenti	Kl m	
I ionlanish energiyasi	J	eV, kal
E elektronga moyillik	J	eV, kal
X – elektromanfiylik	J	eV, kal
ε – nisbiy elektromanfiylik	–	
Bir gallon SshA	l	= 3,785 litr
Bir Dyum	sm	= 2,54 sm
1 kaloriya	Joul	= 4,186 Joul
1 kilolitr	mol	= 0,621 mol
1 mikron	A	= 10000 angstrom
1 mikron	m	= 0,000001 metr
1 mm. Simob ustuni	g/sm^3	= 1,3595 g/sm^2
1 litr	l	= 0,264 gallon
1 fut	sm	= 30,48 sm
1 funt (Angliya)	g	= 453,39 gramm
1 unsiya (Angliya)	g	= 28,35 gramm
1 karat	g	= 0,2 gramm
1 gallon (Angliya)	l	= 4,546 litr
1 hijriy (H) yil	vaqt	354 kun
1 melodiy (M) yil	vaqt	365,6 kun

Ayrım fizikaviy kattaliklar orasidagi nisbatlar

Xajm birliklari	$1 \text{ ml} = 1 \text{ sm}^3$ $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3$ $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ l} = 10^6 \text{ ml}$ $1 \text{ l} = 10^3 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ m}^3$ $1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ l} = 10^{-6} \text{ m}^3$	Uzunlik birliklari	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ $1 \text{ mkm} = 10^{-6} \text{ m}$
Massa birliklari	$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g} = 10^6 \text{ mg}$ $1 \text{ mg} = 10^{-3} \text{ g} = 10^{-6} \text{ kg}$	Bosim birliklari	$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm.sim.ust}$
Zichlik birliklari	$1 \text{ g/ml} = 10^3 \text{ kg/m}^3$ $1 \text{ g/l} = 1 \text{ kg/m}^3$	Energiya birliklari	$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ $1 \text{ kal} = 4,187 \text{ J}$

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Проскурякова В.А. Химия нефти и газа Санг-Петербург «Химия» 1995 г. 441. С.
2. Б.В. Белянин, В.Н.Эрих, Технический анализ нефтепродуктов и газа. 1979. Л. «Химия» 217 С.
3. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1966.
4. Кожевников А.В. Химия нефти. – Л.: СЗПИ, 1974.
5. Петров А.А. Химия алканов. – М.: Наука, 1974.
6. Соколов В.А., Тихомольова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – М.: Недра, 1970.
7. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: МИНХ и ГП, 1976.
8. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. –Л.: Химия, 1966.
9. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
10. Сулимов А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1975
11. Аскарлов М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А. Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
12. О.Я. Нейланд. Органическая химия, – М Высшая школа, 1990.
13. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 1988.
14. Fosilov S. F., Mavlonov B.A. Jumayev Q.K. G'aybullayev S.A., Xamidov B.N «Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili» (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi darslik sifatida tavsiya etgan) Toshkent- «ILM ZIYO», 2010. 232 b.

15. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.

16. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза – М.: Химия., 1985, 599 с.

17. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп-бизнес». – М.: 2001. 244 с.

18. Щелкачев В.Н. Отечественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. – М.: Недра 2002. 132с.

20. Аскарлов М., Ёриее О., Ёдгаров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1993.

21. Аскарлов М., Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси Тошкент, «Ўзбекистон» нашриёт-матбаа ижодий уйи, 2004.

22. Богомолов А.И. и др. Химия нефти и газа М. «Химия» 1996 447

С

23. <http://www.softline.ua.pr>

24. <http://www.chem.msu.su.ru>

25. <http://chem.kstu.ru/butlerov>

26. <http://goodgoods.ru/shop/book.html>

27. <http://knorus.ru/cgi-bin/book>

28. <http://www.u-g.ru>

29. <http://www.gubkin.ru>

MUNDARIJA

Soʻz boshi.....	3
Kirish.....	5

I-bob. NEFT VA GAZ SANOATI HAQIDA MA'LUMOT

1.1-§. O'zbekistonda neft va gazni qayta ishlash texnologiyasining vujudga kelishi va rivojlanishi.....	9
1.2- §. Neft kimyosi sintezning xom ashyosi va tipik kimyoviy texnologik jarayonlar.....	13
1.3-§. Neft va gazni qazib chiqarish. Konlarda neftni barqarorlashtirish.....	19
1.4-§. Neft tarkibidan tabiiy va yoʻldosh gazlarni ajratib olish.....	24
1.5-§. Neftni qayta ishlashga tayyorlash.....	28

II-bob. NEFTNI SINFLASH. ILMIY VA TEXNOLOGIK SINFLASH

2.1-§. Neft va gazning paydo boʻlishi haqidagi nazariyalar.....	35
2.2-§. Neftning mineralli kelib chiqishi gipotezalari.....	36
2.3-§. Neftning organik kelib chiqish toʻgʻrisidagi.....	40
2.4-§. Neft va gazning hosil boʻlishi toʻgʻrisida hozirgi zamon tushunchalar.....	48

III - bob. NEFT VA GAZNING UMUMIY XOSSASI VA KLASSIFIKATSIYASI

3.1-§. Neftning kimyoviy tarkibi va u haqida qisqacha ma'lumot.....	55
3.2-§. Tabiiy gazning kimyoviy tarkibi va ularning ishlatilishi.....	62
3.3-§. Neftni qayta ishlashdan olinadigan mahsulotlardan xalq xo'jaligida foydalanish.....	74
3.4-§. Neft va neft mahsulotlarini qayta ishlashning kimyoviy usullari.....	78

IV – bob. NEFT VA NEFT MAHSULOTLARINING XOSSALARI

4.1-§. Suyuqliklarning zichligi va ular toʻgʻrisida tushuncha.....	89
4.2-§. Neft mahsulotlarining molekulyar massasini aniqlash.....	92
4.3-§. Neft mahsulotlarining molekulyar massasini turli usullarda aniqlash.....	96
4.4-§. Neft mahsulotlarining solishtirma ogʻirligini aniqlash.....	101
4.5-§. Neft mahsulotlarini yumshash haroratini aniqlash.....	102
4.6-§. Neft mahsulotlarini kristallanish, loyqalanish va qotish haroratlari.....	105
4.7-§. Dizel yoqilgʻisi qotish haroratini laboratoriya sharoitida turli usullarda aniqlash.....	107

V – bob. NEFT VA GAZNI KOMPONENTLARGA AJRATISH USULLARI

5.1-§. Ajratish usullarini klassifikatsiyalanishi.....	111
5.2-§. Neftni haydash va rektifikatsiyalash.....	112
5.3-§. Neft mahsulotlarini ekstraksiya usuli bilan tozalash va ajratish.....	120
5.4-§. Neft va gazni adsorbsiya, adsorbsiya usullarida tozalash.....	122

VI – bob. NEFT ALKANLARI

6.1-§. Neft va yoʻldosh gazlardagi alkanlarning miqdori.....	131
6.2-§. Neft tarkibidagi gazsimon alkanlar.....	135
6.3-§. Gaz holatidagi parafin uglevodorodlar.....	143
6.4-§. Neft tarkibidagi suyuq alkanlar.....	147
6.5-§. Neftning qattiq alkanlari.....	162
6.6-§. Alkanlarning xossalari.....	168

VII- bob. NEFT SIKLOALKANLARI

7.1-§. Neftlar tarkibidagi sikloalkanlar.....	186
7.2-§. Monotsiklik sikloalkanlar.....	189
7.3-§. Yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda naften uglevodorodlari.....	197

7.4-§. Sikloalkanlarning xossalari.....	204
7.5-§. Sikloalkanlarning asosiy reaksiyalari.....	212

VIII – bob. ARENLAR VA NEFTNING GIBRID UGLEVODORODLARI

8.1-§. Arenlarning turlari, ularning neft va neftlar fraksiyalaridagi miqdori.....	220
8.2-§. Arenlarning xossalari.....	225
8.3-§. Neft kimyoviy sintezida arenlarning qo'llanilishi.....	231

IX – bob. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA HOSIL BO'LGAN TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR

9.1-§. Neftdan olingan to'yinmagan uglevodorodlar haqida umumiy ma'lumotlar.....	243
9.2-§. To'yinmagan uglevodorodlarning xossalari.....	244
9.3-§. To'yinmagan uglevodorodlarning neft kimyoviy sintezda ishlatilishi.....	254

X – bob. NEFTNING GETEROATOMLI BIRIKMALARI VA MA'DANLI KOMPONENTLARI

10.1-§. Geteroatomli birikmalari haqida umumiy ma'lumotlar.....	260
10.2-§. Neftning kislorod saqlagan birikmalari.....	261
10.3 – §. Neft va neft mahsulotlarini oltingugurt saqlagan birikmalari.....	268
10.4-§. Neftlarda azot saqlagan birikmalar.....	275
10.5-§. Neftning smolali – asfaltenli moddalari.....	279
10.6-§. Neftning mineral komponentlari.....	287

XI-bob. NEFT UGLEVODORODLARINING TERMIK O'ZGARISHLARI

11.1-§. Termik jarayonlarning nazariy asoslari.....	294
11.2-§. Gazli fazada uglevodorodlarning termik o'zgarishlari.....	302
11.3-§. Piroliz.....	318
11.4-§. Suyuq fazadagi termik reaksiyalarning xususiyatlar.....	320
11.5-§. Neft koksining hosil bo'lishi.....	321
11.6-§. Neft va neft fraksiyalari termik qayta ishlashning sanoat jarayonlari.....	324

XII - bob. NEFT VA GAZ UGLEVODORODLARINING TERMOKATALITIK O'ZGARISHLARI

12.1-§. Kataliz va katalizatorlar to'g'risida umumiy ma'lumotlar.....	333
12.2-§. Katalitik kreking.....	341
12.3-§. Katalitik reforming.....	353
12.4-§. Yoqilg'ining yuqori oktanli komponentlari sintezi.....	370
12.5-§. Motor yoqilg'ilari komponentlarini kimyoviy sintezi jarayonlari.....	384
12.6-§. Izobutanni olefinlar bilan alkillash.....	393

XIII – bob. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA GIDROGENLASH JARAYONLARI

13.1-§. Gidrogenlash jarayonlarini sinflantishi.....	400
13.2-§. Neft va neft mahsulotlarini gidrot ozalash.....	401
13.3-§. Hidrokreking.....	415

XIV – bob. NEFT MAHSULOTLARINI TOZALASH

14.1-§. Tozalashning maqsadi va usullari.....	434
14.2-§. Kimyoviy tozalash usullari.....	436
14.3-§. Adsorbsion va katalitik tozalash usullari.....	442
14.4-§. Tanlash qobiliyatiga ega erituvchilarni qo'llash bilan tozalash usullari.....	446

**XV – bob. YOQILG'I VA MOYLAR ASOSIY TURLARINING TARKIBI VA
EKSPLUATATSION XOSSALARI**

15.1-§. Neft mahsulotlarining sinflanishi.....	453
15.2-§. Benzinlar.....	453
15.3-§. Havo – reaktiv dvigatellari uchun yoqilg'ilar.....	463
15.4-§. Dizel yoqilg'ilar.....	467
15.5-§. Gazturbinni, pech va qozonxona yoqilg'ilari.....	473
15.6-§. Suyuqlantirilgan gazlar.....	474
15.7-§. Neft moylari.....	474
15.8-§. Parafinlar va serezinlar.....	486
15.9-§. Aromatik uglevodorodlar.....	486
15.10-§. Neft bitumlari.....	488
15.11-§. Neft koksi.....	489
15.12-§. Plastik surkovlar.....	489
15.13-§. Turli vazifali neft mahsulotlari.....	490
Fizikaviy kattaliklarni shartli belgilari va ularni o'lchov birliklari.....	492
Foydalanilgan adabiyotlar.....	495

Sadriddin Fayzullaevich Fozilov
Bosit Nabievich Hamidov
Shamshiddinxo'ja Muxtorovich Saydaxmedov
Boboxon Arashevich Mavlanov

NEFT VA GAZ KIMYOSI

*Oliy o'quv yurtlarining talabalari
uchun darslik*

Muharir:

Musahhih:

Texnik muharrir:

J. Sharipov

H. Fozilov

M.Sh. Raximov

Nashriyot litsenziyasi A-1 № 115 30.09. 2008. Terishga berildi: 05.05.2018 y.
Bosishga ruxsat etildi: 25.06.2018 й. БИЧИМИ: 60x84 1/16. «Times New Roman»
garniturasida ofset bosma usulida ofset qog'ozida bosma usulda bosildi.
31,25 hisob nashr tobog'i. Adadi: 50 nusxa 28-sonli buyurtma.

“Durdona” nashriyoti. Buxoro shahri, Muhammad Iqbol, 11.
Bahosi kelishilgan narxda

MCHJ “Sharq-Buxoro” bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahri, O'zbekiston Mustaqilligi ko'chasi, 70/2-uy.
Tel.: (0365) 222-46-46



Texnika fanlari doktori, Fozilov Sadridin Fayzullayevich 1966 yil 10 aprelda Buxoro viloyati Shofirkon tumani Denov qishlog'ida tug'ilgan. 1990 yilda SamDU kimyo fakultetini organik kimyo ixtisosligini tugatgan. Hozirgi kunda Buxoro muhandislik texnologiya instituti "Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi" kafedrasida professori.



Texnika fanlari doktori, professor Hamidov Bosit Nabiyevich 1936 yil 12 mayda Toshkent shahrida tug'ilgan. 1960 yilda Toshkent Davlat pedagogika institutini tugatgan. Hozirgi kunda O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti "Neft kimyosi" laboratoriya mudiri.



Texnika fanlari doktori, dotsent Sayidaxmedov Shamsiddinxo'ja Mustorovich 1955 yil 12 yanvarda Farg'ona viloyati Chumion posyolkasida tug'ilgan. 1977 yilda Moskva shahri I.M.Gubkin nomli neft va gaz sanoati institutini tugatgan. Hozirgi kunda Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi direktori.



Kimyo fanlari nomzodi, dotsent Mavlanov Boboxon Arashovich 1957 yil 1 martda Buxoro viloyati Qorako'l tumani Jig'achi qishlog'ida tug'ilgan. 1979 yilda O'zMDU (TashDU) kimyo fakultetini organik kimyo ixtisosligini tugatgan. Hozirgi kunda Buxoro muhandislik texnologiya instituti "Kimyo kafedrasida" dotsenti.

