

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА  
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ  
АБУ РАЙҲОН БЕРУНИЙ НОМЛИ ТОШКЕНТ ДАВЛАТ  
ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

Кимёнинг махсус боблари

Ўқув қўлланма

**Тошкент 2006**  
**УДК 665.612/.613 (075.8)**

Кимёнинг махсус боблари. Ўқув қўлланма / Туробжонов С.М., Азимов О.Ғ., Обидов Б.О. – Тошкент: Тошкент давлат техника университети 2006, -120 б.

Ушбу ўқув қўлланма 5522500 «Нефть, нефть ва газни қайта ишлаш технологияси», 5522400 «Кимёвий технология. Кимёвий технология жараёнлари», 850100 «Атроф-муҳит муҳофазаси» бакалавриат таълим йўналишларида белгиланган «Кимёнинг махсус боблари» фани бўйича тайёрланган.

«Кимёнинг махсус боблари» органик кимё билан нефть ва газ кимёси фанларига турдош бўлиб, қуйидаги қисмларни ўз ичига олади: нефть алканлари, циклоалканлари, аренлари ва гибрид бирикмалари; нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар – кислород-, азот- ва олтингугурт-сақловчи бирикмалар; уларнинг физик хусусиятлари ва кимёвий хоссалари; нефтни қайта ишлашдаги термик (термик крекинг, пиролиз, кокслаш), термокаталитик (каталитик крекинг, каталитик риформинг, сунъий ёқилғи синтези), гидрогенизация (гидротозалаш, гидрокрекинг, гидродеалкиллаш) жараёнлари; нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар ва уларнинг физик – кимёвий хоссалари, ишлатилиши.

Ўзбекистон ва бошқа Мустақил Давлатлар Ҳамдўстлиги мамлакатларининг нефть, табиий газ ва газ конденсатлари ҳақидаги маълумотлар келтирилган, таҳлил қилинган.

Абу Райҳон Беруний номли Тошкент давлат техника университети илмий – услубий кенгаши қарорига мувофиқ нашр этилди.

Тақризчилар: ЎзКФТИ лабораторияси мудири, проф. Азизов У.М.

ТошДТУ «Саноат экологияси» кафедраси доценти,  
т.ф.н. Муҳаммадғалиев Б.А.

© Тошкент давлат техника университети, 2006.

### КИРИШ

«Кимёнинг махсус боблари» фани органик кимё, нефть ва газ кимёси фанлари учрашган жойда мавжуд бўлиб, қуйидаги қисмларни ўз ичига олади:

1. Нефть алканлари, 2. Нефть циклоалканлари, 3. Нефть аренлари ва гибрид бирикмалари, 4. Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўлувчи тўйинмаган углеводородлар, 5. Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар: а) кислород сақловчи бирикмалар; б) олтингугурт сақловчи бирикмалар; в) азот сақловчи бирикмалар; г) смоласимон – асфальтен бирикмалар, д) минерал компонентлар; 6. Нефтни қайта ишлашдаги термик жараёнлар. 7. Нефтни қайта ишлашдаги термокаталитик жараёнлар. 8. Нефть ва унинг маҳсулотларини оксидлаш. 9. Нефтни қайта ишлашдаги гидрогенизация жараёнлари.

Ўзбекистон табиий газ, газ конденсати ва нефть конларига бой бўлиб, 5 та регионга ажратилган:

1. Устюрт;
2. Бухоро – Хива;
3. Жануби-ғарбий Хисор;
4. Сурхондарё;
5. Фарғона.

# 1. Нефть таркиби

## 1.1. Нефть алканлари

Кўпчилик нефть ўз таркибида тўйинган углеводородлар (алканлар, метан углеводородлар ёки парафин углеводородлар деб ҳам аталади), циклоалканлар (нафтен углеводородлар) ва ароматик углеводородлар (аренлар) ни сақлайди.

Нефть қайси кондан қазиб чиқарилганлигига қараб таркиби турлича бўлади. Масалан, Волгоград областидаги ва Фарғона водийсидаги нефтлар. Айрим ҳолларда 1 региондан қазиб олинган 2 нефть ўзаро кескин фарқ қилиши мумкин.

$C_nH_{2n+2}$  каторидаги углеводородлар ҳамма нефть таркибида мавжуд бўлиб, унинг фракцияларининг асосий таркибига киради. Метан углеводородлар фракцияларга бир текис тақсимланмайди. Улар, асосан, нефть газлари ва бензин, керосин фракцияларида концентрланган бўлади. Мой фракцияларда эса уларнинг миқдори кескин камаяди. Айрим нефтларнинг юқори фракцияларида амалда парафинлар бўлмайди.

### 1.1.1. Газ ҳолатидаги парафин углеводородлар

$C_1 - C_4$  углеводородлар: метан, этан, пропан, бутан, изобутан, ҳамда 2,2 – диметилпропан ( $C_5H_{12}$ ) – неопентан нормал шароитда газ ҳолида бўлади. Буларнинг ҳаммаси табиий ва нефть газлари таркибига киради.

Газ конлари уч хил типда бўлиши мумкин.

1. Тоза газ конлари
2. Газ конденсати конлари
3. Нефть конлари

Биринчи типдаги газ конлари табиий газ конлари деб аталиб, асосан метандан ташкил топган бўлади. Метанга кўшимча сифатида оз миқдорда этан, пропан, бутан, пентаннинг буғлари ҳамда ноуглеводород бирикмалар:  $CO_2$ ,  $N_2$  ва айрим ҳолларда  $H_2S$  бўлиши мумкин.

Республикамизнинг Шўртан газ конидаги хом газнинг таркиби қуйидагича (мол.% да):

1-жадвал

Шўртан газ кони хом газининг таркиби (% мол.)

|                  |       |
|------------------|-------|
| Азот             | 1,584 |
| CO <sub>2</sub>  | 2,307 |
| Метан            | 90,52 |
| Этан             | 3,537 |
| Пропан           | 1,06  |
| i – Бутан        | 0,209 |
| n – Бутан        | 0,260 |
| i – Пентан       | 0,110 |
| Гексан           | 0,119 |
| Гептан           | 0,112 |
| H <sub>2</sub> S | 0,08  |
| n – Пентан       | 0,093 |

Газнинг таркибида метан жуда кўпчиликни ташкил қилса, бундай газ “қуруқ газ” дейилади. Газ конденсати конларидан чиқадиган газ, одатдаги газдан фарқ қилиб, метандан ташқари кўп миқдорда (2-5% ва ундан ортиқ) C<sub>5</sub> ва ундан юқори гомологлари мавжуд бўлади. Газ қазиб олинаётганда босимнинг тушиши оқибатида улар конденсатга (суюқликка) айланадилар. Газ конденсати конларидан ажралиб чиққан газнинг таркиби, конденсатлар ажратиб олингандан кейин, “қуруқ газ” таркибига яқин бўлади. Нефть конларидан ажратиб олинadиган газлар йўлдош нефть газлари дейилади. Ушбу газлар нефтда эриган бўлади ва улар кондан чиқариб олингандан сўнг ажралиб қолади. Йўлдош нефть газлари таркиби “қуруқ газлар” дан кескин фарқ қилиб этан, пропан, бутанлар ва юқори углеводородлар ҳам бўлади.

### 1.1.2. Суюқ парафин углеводородлар

$C_5 - C_{15}$  углеводородлар нормал шароитда суоқ холатда бўлади. Ўз қайнаш ҳароратлари бўйича пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан ва уларнинг кўпчилик изомерлари нефтни ҳайдашда ажратиб олинадиган бензин дистиллатлари таркибига киради. Одатда тармоқланган занжирли углеводородларнинг қайнаш ҳарорати мос равишдаги нормал парафинларникидан паст бўлади.  $C_5-C_{10}$  углеводородларнинг изомерлари сони қуйидагича.

2-жадвал

$C_5-C_{10}$  углеводородлар изомерларининг сони

|                |    |
|----------------|----|
| $C_5H_{12}$    | 3  |
| $C_6H_{14}$    | 5  |
| $C_7H_{16}$    | 9  |
| $C_8H_{18}$    | 18 |
| $C_9H_{20}$    | 35 |
| $C_{10}H_{22}$ | 75 |

Нефть фракцияларида алканлар миқдори турлича бўлиб, дунё нефтлари бўйича ўртача кўрсаткич қуйидагича:

3-жадвал

Айрим нефть фракцияларида алканлар миқдори (% масс.)

| Углеводородлар                      | Σ алканлар, % да |
|-------------------------------------|------------------|
| <b>60 – 95<sup>0</sup>С фракция</b> |                  |
| Гексан                              | 29,5             |
| 2 – Метил пентан                    | 14,4             |

|  |      |
|--|------|
| 3 – Метил пентан                                   | 12,0 |
| 2,2 – Диметил пентан                               | 2,4  |
| 2,4 – Диметил пентан                               | 3,8  |
| 3,3 – Диметил пентан                               | 0,8  |
| 2,3 – Диметил пентан                               | 5,7  |
| 2 – Метил гексан                                   | 17,0 |
| 3 – Метил гексан                                   | 12,7 |
| 3 – Этил пентан                                    | 1,7  |
| <b>95 – 122<sup>0</sup>С (Хориж нефтлари учун)</b> |      |
| Гептан   | 49,2 |
| 2,2 – Диметилгексан                                | 5,7  |
| 2,4 – Диметилгексан                                | 5,1  |
| 2,3 – Диметилгексан                                | 11,8 |
| 2 – Метил гептан                                   | -    |
| 3 – Метил гептан                                   | -    |
| 4 – Метил гептан                                   | 28,2 |

Парафин углеводородларнинг нефтдаги миқдори турлича бўлади, рангсиз фракцияларда уларнинг миқдори 10 – 70 % бўлиши мумкин. Метан углеводородлари кимёвий нуқтаи назардан нисбатан юқори мустаҳкамликка эгадир (оддий ҳароратда кўпчилик кучли таъсир қилувчи реагентлар таъсири учун). Улар оксидланмайдилар, сульфат ва нитрат кислота билан реакцияларга киришмайдилар. Уларнинг хлор ва бошқа галогенлар билан реакцияга киришиш қобилиятлари маълум. Махсус шароитларда (400<sup>0</sup>С, кўп миқдорда метан) метандан метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ ва тўрт хлор углеродлар ҳосил бўлади. Юқори ҳарорати ҳамда махсус катализаторлар иштирокида парафин углеводородлар Коновалов реакциясига (нитролаш реакцияси), тўйинмаган углеводородлар билан алкиллаш реакцияларига, оксидлаш реакцияларига киришиши мумкин. Ҳамма ушбу реакциялар саноат аҳамиятига эга. Юқори ҳароратларда алканлар термик парчаланadi.

### 1.1.3. Қаттиқ парафин углеводородлар

$C_{16}$  ва ундан юқори парафин углеводородлар нормал шароитда қаттиқ ҳолатда бўлади. Гексадекан ( $C_{16}H_{34}$ )  $18,1^{\circ}C$  да эрийди, техник номи цетан.

Айрим қаттиқ парафин углеводородларнинг физик хоссалари қуйидаги жадвалда берилган.

4-жадвал

Айрим қаттиқ парафин углеводородларнинг физик хоссалари

| Углеводородлар     | Ҳарорат, $^{\circ}C$ |                    | $\rho^{20}$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> |
|--------------------|----------------------|--------------------|------------------------------------|
|                    | $t_{\text{эриш}}$    | $t_{\text{қайн.}}$ |                                    |
| Гексадекан (цетан) | 18,2                 | 287,5              | 773,0                              |
| Гептадекан         | 22,5                 | 203,5              | 758,0 <sup>50</sup>                |
| Октадекан          | 28,0                 | 317,0              | 762,0 <sup>50</sup>                |
| Нонадекан          | 32,0                 | 330,0              | 766,0 <sup>50</sup>                |
| Эйкозан            | 36,4                 | 344,0              | 769,0 <sup>50</sup>                |
| Генэйкозан         | 40,4                 | 356,0              | 775,0 <sup>50</sup>                |
| Докозан            | 44,4                 | 368,0              | 778,0 <sup>44,4</sup>              |
| Трикозан           | 47,7                 | 380,0              | 799,9 <sup>48</sup>                |
| Тетракозан         | 50,9                 | 389,2              | -                                  |
| Пентакозан         | 54,0                 | 405,0              | 779,0                              |
| Гексакозан         | 60,0                 | 418,0              | 779,0                              |
| Гептакозан         | 59,5                 | 423,0              | 779,6 <sup>59,5</sup>              |
| Октакозан          | 65,0                 | 446,0              | 779,0                              |
| Нонакозан          | 63,6                 | 480,0              | -                                  |
| Триакоктан         | 70,0                 | 461,0              | -                                  |
| Пентатриакоктан    | 74,7                 | 500                | 782 <sup>74</sup>                  |
| Пентакоктан        | 93,0                 | 607                | -                                  |

Қаттиқ парафинлар ҳамма нефть таркибида мавжуд бўлиб, одатда кам миқдорда (0,1 – 5 %), парафинли нефтларда эса 7 – 12 % гача бўлиши мумкин. Қаттиқ парафинлар нефть таркибида



эриган ҳолда ёки муаллақ кристалл ҳолатда бўлади. Нисбатан куйи парафин углеводородларни (чизикли структурали) парафинлар дейилади. Юқори молекуляр каттик парафин углеводородларни эса церезинлар дейилади. Саноатда турли мойлар ва ёқилғилар таркибидаги парафин углеводородлар депарафинлаш жараёнида ажратиб олинади.

### 1.1.4. Алканларнинг физик хоссалари

5-жадвал

Алканларнинг физик хоссалари

| Углеводородлар      | $T_{\text{эрш}},$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{кай}},$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\rho_4,$                          | $n_D^{20}$ |
|---------------------|---|---|------------------------------------|------------|
| 1                   | 2                                       | 3                                       | 4                                  | 5          |
| Метан               | -182,6                                  | -161,6                                  | 0,3020 <sub>100</sub> <sup>-</sup> | -          |
| Этан                | -183,6                                  | -88,6                                   | 0,5612 <sub>100</sub> <sup>-</sup> | -          |
| Пропан              | -187,7                                  | -42,3                                   | 0,5794 <sup>-40</sup>              | -          |
| Бутан               | -138,3                                  | -0,5                                    | 0,5789                             | -          |
| Изобутан            | -159,6                                  | -11,7                                   | 0,5593                             | -          |
| Пентан              | -129,7                                  | 36,08                                   | 626,2                              | 1,3577     |
| 2 – Метилбутан      | -159,6                                  | 28,0                                    | 620                                | 1,3579     |
| 2,2 – Диметилпропан | -16,6                                   | 9,5                                     | 592                                | 1,3513     |
| Гексан              | 95,3                                    | 68,7                                    | 664,7                              | 1,3750     |
| 2 – Метил пентан    | -153,7                                  | 60,2                                    | 654,2                              | 1,3715     |
| 3 – Метил пентан    | -118                                    | 63,2                                    | 664,7                              | 1,3765     |
| 2,3 – Диметилбутан  | -128,4                                  | 58,0                                    | 661,8                              | 1,3783     |
| Гептан              | 90,6                                    | 98,4                                    | 683,7                              | 1,3876     |
| 2 – Метил гексан    | -118,9                                  | 90,1                                    | 677,5                              | 1,3877     |
| 3 – Метил гексан    | -119,4                                  | 91,9                                    | 687,0                              | 1,3887     |
| 2,2 – Диметилпентан | -123,8                                  | 79,2                                    | 673,0                              | 1,3821     |
| 2,3 – Диметилпентан | -                                       | 89,8                                    | 695,4                              | 1,3920     |
| 2,4 – Диметилпентан | -119,5                                  | 80,5                                    | 672,7                              | 1,3814     |

|                                      |          |          |                       |          |
|--------------------------------------|----------|----------|-----------------------|----------|
| 3,3 – Диметилпентан                  | -135,0   | 86,1     | 693,3                 | 1,3903   |
| 3 – Этилпентан                       | -93,4    | 93,5     | 697,8                 | 1,3934   |
| 2,2,3 – Триметилбутан<br>(триптан)   | -25,0    | 80,9     | 689,4                 | 1,3894   |
| Октан                                | -56,8    | 125,6    | 702,8                 | 1,3976   |
| 2 – Метилгептан                      | -109,5   | 117,7    | 696,6                 | 1,3947   |
| <b>1</b>                             | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b>              | <b>5</b> |
| 2,2,4 – Триметилпентан<br>(изооктан) | 107,4    | 99,2     | 691,8                 | -        |
| Нонан                                | -53,7    | 150,7    | 717,9                 | 1,4056   |
| Декан                                | -29,8    | 174,0    | 730,1                 | 1,4120   |
| Ундекан                              | -25,7    | 195,8    | 740,4                 | 1,4190   |
| Додекан                              | -9,65    | 216,2    | 748,9                 | 1,4218   |
| Тридекан                             | -6,2     | 234,0    | 756,0                 | -        |
| Тетрадекан                           | 5,5      | 252,5    | 763,0                 | -        |
| Пентадекан                           | 10,0     | 270,5    | 768,9                 | -        |
| Гексадекан (цетен)                   | 18,2     | 287,5    | 773,0                 | -        |
| Гептадекан                           | 22,5     | 303,0    | 758,0 <sup>50</sup>   | -        |
| Октадекан                            | 28,0     | 317,0    | 762,0 <sup>50</sup>   | -        |
| Нонадекан                            | 32,0     | 330,0    | 766,0 <sup>50</sup>   | -        |
| Эйкозан                              | 36,4     | 344,0    | 769,0 <sup>50</sup>   | -        |
| Генэйкозан                           | 40,4     | 356,0    | 775,0 <sup>40,3</sup> | -        |
| Доказан                              | 44,4     | 368,0    | 778,0 <sup>44,4</sup> | -        |
| Тиркозан                             | 47,7     | 380,0    | 799,9 <sup>48</sup>   | -        |
| Тетракозан                           | 50,9     | 389,2    | -                     | -        |
| Пентакозан                           | 54,0     | 405,0    | 779,0                 | -        |
| Гексакозан                           | 60,0     | 418,0    | 779,0                 | -        |
| Гептакозан                           | 59,5     | 423,0    | 779,6 <sup>59,5</sup> | -        |
| Октакозан                            | 65,0     | 446,0    | 779,0                 | -        |
| Нонакозан                            | 63,6     | 480,0    | -                     | -        |
| Триаконтан                           | 70,0     | 461,0    | -                     | -        |
| Пентатриаконтан                      | 74,7     | 500      | 782 <sup>74</sup>     | -        |
| Пентаконтан                          | 93,0     | 607      | -                     | -        |

## Водороднинг термодинамик хоссалари

|       | $\Delta H_6$<br>(298) | $\Delta H_{x,6}$<br>(298) | $S^0$<br>298 | $A_0$ | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A_{-2}$ |
|-------|-----------------------|---------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| $H_2$ | 0,98*                 | 0                         | 130,6        | 32,8  | -10,4 | 10,1  | -2,2  | -0,15    |

### 1.1.5. Углеводород газларини сув билан ҳосил қилган клатрат бирикмалари.

Газли гидратлар ёки сувли клатратлар илгаридан маълум. 1811 йилда Деви хлорнинг газли гидратини очган. Бироз кейинроқ углеводород газларнинг сув билан клатрат бирикмалари изланишлари ўтказилган.

Газли клатратлар ностехиоетрик қўшма бирикма бўлиб, умумий формуласи  $M \cdot nH_2O$

$M$  – гидрат ҳосил қилувчи молекула

$n$  – 5,67 дан катта ёки тенг.

Ташки қўриниши бўйича қаттиқ кристалл модда бўлиб, қор ёки ғовак музни эслатади. Бироқ газли гидратнинг кристаллик панжараси музникидан  $0^{\circ}C$  дан юқори ҳароратда стабиллиги билан ва маълум ўлчамдаги ички йўлакчалари билан фарқланади. Ушбу йўлакчалар (ғовакликлар) ва унинг ўлчамлари турли бирикма молекулалари ўлчамлари учун тўғри келади. Хусусан метан, этан, пропан, изобутан, этилен, пропилен, ацетиленлар учун. Газли гидратларнинг тузилиши 1940-50 йиллардаги Штакельберг изланишлари натижасида аниқланган. Гидрат ҳосил қилувчи иштирокида ўзаро водород боғлари билан боғланган сув молекулалари икки хил типдаги кристаллик панжара ҳосил қилиши мумкин:

1 – тип таркибига элементар ячейкаси 46 сув молекулаларидан ташкил топган ўртача диаметри 0,52 нанометр бўлган додекаэдр формали 2 кичик йўлакдан ва (ўртача диаметри

0,59 нанометр) 6 тетрадекаэдр формали катта йўлқадан иборат бўлади.

2 – тип таркибининг элементар ячейкаси 136 сув молекулаларидан иборат бўлиб 16 кичик диаметри 0,48 нанометр ва 8 катта диаметри 0,68 нанометр йўлқалардан таркиб топгандир. Агарда «меҳмон» молекуласининг максимал ўлчами 0,48 нм дан кам бўлса, иккинчи тип кристаллик структура ҳамма йўлқалари тўлиб кетиши мумкин. Ушбу ҳол газ гидратларининг умумий формуласидаги  $n$  нинг қиймати минимал қиймат 5,67 га тенг деб қабул қилинади.

Метан ва  $C_2$  – углеводородлар биринчи тип тузилишли газли гидрат ҳосил қилади.

Пропилен ва изобутанлар  $M-17 H_2O$  таркибли гидратлар ҳосил қилади ва 2 – тип таркибининг фақат катта ғовақларини тўлдирди. Бутан ва юқори гомологлар молекулаларининг ўлчами 0,69 нм дан ортиқ бўлгани учун улар гидрат ҳосил қилиш жараёнида қатнашмайдилар. Турли бирикмалар молекуласи гидрат ҳосил қилишда иштирок этиши ва аралаш газ гидратларини вужудга келтириши мумкин. Гидратлар ҳосил бўлиши билан қувур ва аппаратуралар тўлиб боради. Ушбу ҳолат нефть қазиб чиқариш, газ ва нефтқимё саноатида ва уларнинг турли жараёнларида содир бўлиши мумкин.

Гидрат ҳосил бўлишининг олдини олиш учун ва ҳосил бўлган гидрат тўсиқларини йўқотиш учун қуйидаги усулларни ишлатиш мумкин:

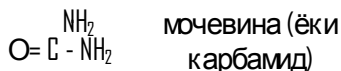
1. Ҳароратни кўтариш (газни иссиқ сув ёки буғ билан қиздириш).
2. Босимни пасайтириш.
3. Газ таркибидаги сув миқдорини қуритиш, музлатиш ёки махсус қўшимчалар (гликолар, спиртлар) қўллаб сув буғининг парциал босимини пасайтириш.

Денгиз ёки океан сувини чучуқлаштиришда газли гидратлардан фойдаланиш таклиф қилинган. Масалан, денгиз суви билан суюқ пропан аралаштирилса, гидратлар ҳосил

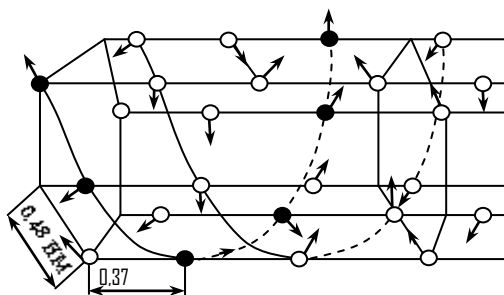
бўлади, сувда эриган тузлар эса гидрат панжарасига киролмай қолади.

Гидрат ҳолида табиий ҳамда инерт газларни сақлаш – газли гидратларни бошқача қўллаш имкониятларини ҳам кўрсатади.

### 1.1.6. Мочевина комплекслари



1940 йилда немис олими Бенген таркибида углерод сони 6 дан кўп бўлган n – алканлар мочевина (карбамид) билан кристалл комплексларни ҳосил қилишини аниқлаган. Тармоқланган алканлар ва циклик углеводородлар (циклоалканлар, аренлар) карбамид билан одатда комплекс ҳосил қилмайди. Комплексининг тузилишини рентген – структуравий таҳлил кўрсатиб берди. Комплекслар гексагонал тузилишга эга бўлиб, карбамид молекулалари 6 қиррали тенг томонли призма ён қирраларида спирал бўйича жойлашган бўлади (1-расмга қаранг).

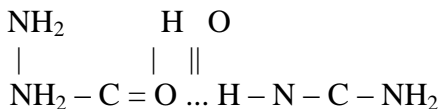


1-расм. Карбамид комплекси кристаллик панжараси схемаси.

○ - карбамид молекуласидаги кислород атомлари;

- - бир элементар ячейкадаги кислород атомлари.

Спираль молекулалараро водородли боғлар ҳисобига ушланиб туради:



Спираль ўрами – элементар ячейкалар – 6 карбамид молекуласидан таркиб топган бўлиб, ўзаро параллел ва 0,37 нм масофада жойлашган бўлади. Спираль ичида гексагонал формали канал мавжуд бўлиб, унинг эффектив диаметри 0,49 нм бўлади. Шу сабабли, улар ушбу каналларга яхши жойлашадилар ва Вандер Ваальс кучлари ҳисобига ушланиб қолади. Тармоқланган алканлар, циклоалканлар ва аренлар молекулаларининг критик диаметри 0,49 нм дан ортиқ. Каналнинг эффектив диаметри эса 0,49 нм бўлгани учун карбамид билан аддукт (комплекс бирикма) лар ҳосил қилмайди. Қайнаш ҳарорати 350<sup>0</sup>С дан юқори бўлмаган ўртача нефть фракцияларини депарафинлаш энг самаралидир.

Карбамид ёрдамида депарафинизация жараёни совуққа чидамли қишки сорт ёқилғиларини, трансформатор мойларини олишда, ҳамда оксил – витаминли концентратлар (ОВК), синтетик ёғ кислоталар ва спиртлар, ювиш воситалари ишлаб чиқариш учун хом ашё бўлган суюқ нормал парафинлар олишда қўлланилади.

Карбамидли депарафинизацияни таҳлил мақсадларида ҳам ўтказилиши мумкин. Бироқ, ушбу усул билан нормал алканларни микдоран ажратиш олиш мушкул. Уларни тўлароқ ажратиш олиш учун цеолитлар ёрдамида адсорбцияни қўллаш керак.

### 1.1.7. Алканларнинг асосий реакциялари

Алканларнинг етарли инертлиги органик кимё курсида ўтилган. Бу ерда биз фақат нефть технологиясида ишлатиладиган хосса, реакцияларни ўрганиб чиқамиз. Булар – оксидланиш, термик ва термокаталитик ўзгаришлар.

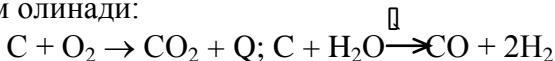
### 1.1.7.1. Оксидлаш

Алканлар юқори бўлмаган ҳароратларда (105 – 140<sup>0</sup>С) К, Мп катализаторларини қўллаб, суяқ фазада синтетик ёғ кислоталари аралашмасига айлантирилади. Ушбу кислоталардан ташқари сувда эрувчи қуйи монокарбон, кето – ва дикарбон кислоталар ҳамда гидроокси кислоталар ҳосил бўлади. Парафинларни оксидлаш орқали олий ёғ спиртлари олиш технологияси ишлаб чиқилган. Катализатор сифатида бор (В) бирикмалари ишлатилади. Юқорироқ ҳароратда газ фазада алканларни кислород сақловчи бирикмалар – альдегидлар, кетонлар ва кислоталар аралашмасига айлантириш мумкин.

### 1.1.7.2. Сув буғи билан конверсиялаш

Юқори ҳароратда метан сув буғи билан реакцияга киришади:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 - Q$ . Ҳосил бўлган газ синтез – газ деб аталади. Синтез – газ ( $\text{CO} + n\text{H}_2$ ) олиш реакцияси эндотермик бўлиб, реакцияни амалга ошириш учун керак бўлган иссиқлик – метаннинг бир қисмини ёқиш натижасида ҳосил қилинади:  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$

Эслатма: Синтез – газ қўмирни ер остида газофикациялаш йўли билан ҳам олинади:



Ҳосил бўлган синтез – газлар аралашмаси метил спирти олишга, водород олишга ва гидроформиллаш реакцияси орқали сунъий бензин олишга ва бошқа моддалар олишга ишлатилади.

### 1.1.7.3. Алканларнинг крекинги

Юқори ҳароратда углеводородларни (алканларни) парчалаш (таркибий қисмга) икки хил номланиб, ўта юқори ҳарорат – 700<sup>0</sup>С ва ундан юқори ҳароратда пиролиз жараёни дейилади. Ундан паст ҳароратда эса крекинг жараёни дейилади.

Пиролиз жараёнида суяқ углеводородлар фракциясидан тўйинган ва тўйинмаган куйи молекуляр углеводородлар аралашмаси олинади.

Саноат миқёсида пиролиз жараёнини икки хил усулда олиб борилади:

1. Оксидлаб пиролиз қилиш.
2. Электр токи ёрдамида пиролиз қилиш (техник номи электрокрекинг).

Ушбу жараёнлар учун керак бўлган иссиқлик хом ашёнинг бир қисмини ёқиш орқали амалга оширилади. Иккала жараён ҳам метан – табиий газдан ацетилен олишда фойдаланилади.

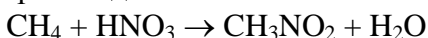
Алканларнинг крекингида: алканлар водород ва углеродга парчаланишида қуйидаги ҳароратларда термодинамик беқарордирлар (Кельвинда):

метан  $\geq 900$  К; этан  $\geq 500$  К; пропан  $\geq 400$  К; бутан  $\geq 350$  К; пентан  $\geq 320$  К, гексан ва ундан юқори алканлар учун эса 300 К ҳарорат ( $T = t + 273$ ).

Алканларнинг термик парчаланиши радикал занжир механизми бўйича кетади. Одатда нефтни қайта ишлашда парафинларни каталитик дегидрирлаш ҳамда нефтдан тўғридан-тўғри хайдаб олинган дистиллатлар буғ фазада крекинг жараёни орқали алкенларга айлантирилади. Бундан ташқари бензинларнинг октан сонини ошириш учун бутан, пентан ва гексанлар изомеризация қилинади.

#### 1.1.7.4. Нитролаш

Метан нитрат кислота ёки NO<sub>2</sub> таъсирида тахминан 500<sup>0</sup>С да нитроланади:





## нитрометан

Нитрометан эритувчи сифатида ҳамда портловчи модда синтезида ишлатилади.

Коновалов усули бўйича алканлар нитроланса ( $140^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) учламчи С-Н боғидаги водород иккиламчига нисбатан осонроқ алмашади. Иккиламчиси эса бирламчига нисбатан осонроқ алмашади.

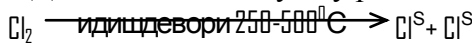
### 1.1.7.5. Галогенлаш

Алканларни галогенлаш жараёни радикал занжир реакциясига мансубдир. Галогенлашнинг уч тури мавжуд:

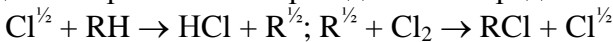
1. Термик.
2. Фотохимёвий.
3. Иницирланган.

Кўзғатилган ҳолатдаги галоген атоми нормал алкандаги водородни сиқиб чиқариш хусусиятига эга.

1940 йилда Дюма томонидан ушбу реакция очилган бўлиб:



Ҳосил бўлган хлор радикали углеводород билан реакцияга киришиб занжирни давом эттиради:



Реакция занжирининг узунлиги техник маҳсулотни хлорлашда ўнлаб ёки юзлаб бўғимларни ташкил қилади. Газ фазада хлорлашда занжир узилиши насадкада ёки реактор деворида кетади.



Углеводородларни суоқ фазада хлорлашда квадратик занжир узилиши вужудга келади (эркин радикалларда):

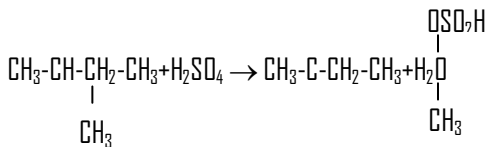


Хлор ҳосилалари реакцияларида узилиш хлор атомида кетиб  $2Cl^{1/2} \rightarrow Cl_2$  ёки чорраҳа йўли билан  $R^{1/2} + Cl^{1/2} \rightarrow RCl$  ҳосил бўлади.

Метанни хлорлаш саноат миқёсида олиб борилади. Хамма алканлар хлорланади ва бромланади. Хлорлаш маҳсулотлари бўлган  $CH_3Cl$ , метилен хлорид, хлороформ,  $CCl_4$  кенг ишлатилади. Тўйинган углеводородларни йодлаш амалда мумкин эмас. Бироқ уларни тўғридан-тўғри фторлаш мумкин.

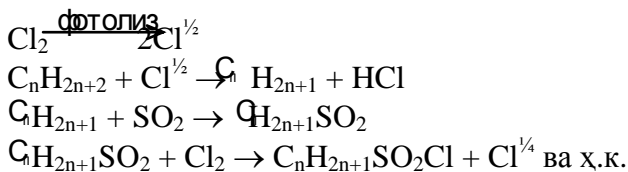
### 1.1.7.6. Сульфурлаш

Парафинлар секин-аста қиздирилганда сульфурланиб сульфокислота ҳосил қилади. Ушбу реакция учламчи углерод атомли парафинларда яхши кетади.



### 1.1.7.7. Сульфохлорлаш

Тўйинган углеводородларни сульфохлорлаш ва сульфооксидлаш реакциялари 1936 – 1940 йилларда очилган бўлиб, саноатда когазинни (синтиннинг юқори фракцияси) сульфохлорлашда ишлатилади. Қуйида сульфохлорлаш реакцияси механизми берилган.



Когазиндан олинган сульфохлоридлар синтетик ювиш воситаларини олишда ишлатилади. Бунинг учун улар ишқор билан сульфокислота тузи  $Alk - SO_2ONa$  га айлантрилади.

Алифатик сульфохлоридлар спиртлар, феноллар, аминлар билан реакцияларга киришиб, мураккаб эфирлар ва амидлар хосил қилади.

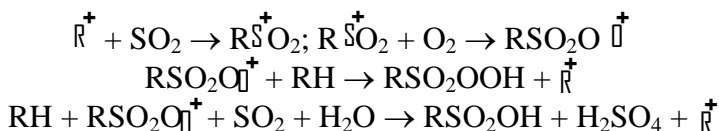
Маҳсулот эса пластификатор сифатида оралик маҳсулотлар сифатида ишлатилади.

### 1.1.7.8. Сульфооксидлаш

Реакция қайтмас, экзотермик. Нур остида тезлашади:



Алканларни сульфооксидлаш механизми босқичлари:



Реакция иккиламчи углерод атомида тезроқ боради:

иккиламчи водород > бирламчи водород > учламчи водород.

## 1.2. Нефть циклоалканлари

Молекуласида углерод атоми 5 – 6 та бўлган моноциклик циклоалканлар асосан қайнашнинг бошланиши (ҚБ) – 125<sup>0</sup>С бўлган нефть фракциясида йиғилган бўлади. Циклоалканлар икки хил гуруҳга бўлиниши мумкин:

1. Моноциклик циклоалканлар.
2. Полициклик циклоалканлар.

Нефтни таркибида 25 дан то 75% (масс.) гача циклоалканлар бўлиши мумкин.

Нефть фракцияларга ажратилганда циклоалканлар дистиллат таркибида бўлади.

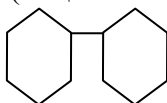
Моноциклик циклоалканлар асосан циклопентанлар ва циклогексанлардан иборат бўлади.

Полициклик циклоалканлар қуйидаги тип тузилишларга эга бўлиши мумкин:

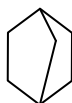
а) конденсирланган ядроли



б) ўзаро бириккан (бициклогексан)



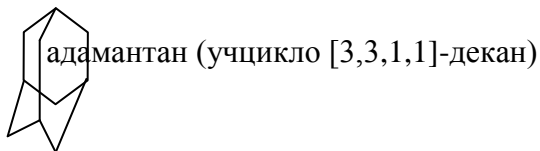
в) ўзаро кўприк боғ ҳосил қилган циклоалканлар (норборнан)



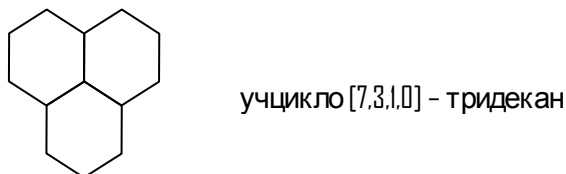
г) спиран бирикмалар



д) учциклик углеводородлар



е) пергидро ароматик углеводородлар



Нефть таркибида булардан мураккаброқ тузилишга эга бўлган циклоалканлар кузатилмаган. Циклоалканларда эса қуйидаги хусусиятлар мужассамлашган:

- молекулаларнинг геометрик изомерияси;
- нефтни қайта ишлаш жараёнларида улар тузилишининг ўзгариши реакцияларига қобилияти;
- ёқилғи ва мой дистилатларининг сифатига ижобий таъсири;
- тузилиши билан нефтни метаморфизми ва генезиси оралиғидаги боғлиқлик.

### **1.2.1. Газ конденсат ва қуйи фракциялардаги циклоалканларнинг физик ҳоссалари**

Нефть ва унинг фракцияларида циклоалканларнинг тарқалиш қонунияти ўрганилган. Қуйидаги жадвалда газ конденсати ва (нефтни) енгил фракциялари углеводородларининг гуруҳ таркиби берилган.

7-жадвал

#### **Газ конденсати ва нефтнинг енгил фракциялари углеводородларининг гуруҳ таркиби (ҚБ-125<sup>0</sup>С, % да)**

| <b>Кон</b>    | <b>Масса<br/>миқдорда<br/>чиқиши</b> | <b>Циклоалканлар</b> |                 |
|---------------|--------------------------------------|----------------------|-----------------|
|               |                                      | <b>5<br/>аъзоли</b>  | <b>6 аъзоли</b> |
| <b>1</b>      | <b>2</b>                             | <b>3</b>             | <b>4</b>        |
| Грозний       | 6,8                                  | 22,0                 | 20,0            |
| Ғарбий Сибирь | 5,7                                  | 14,5                 | 14,0            |
| Сахалин:      |                                      |                      |                 |

|                           |      |      |      |
|---------------------------|------|------|------|
| Первомай                  | 13,9 | 31,0 | 31,0 |
| Эхобин                    | 7,0  | 53,0 | 27,0 |
| Боку:                     |      |      |      |
| Нефтяние Камни            | 2,4  | 25,5 | 26,5 |
| Кара Даг (газ конденсати) | 40,0 | 16,0 | 27,0 |

Жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, газ конденсати фракциясида циклоалканлар бир неча маротаба кўп экан. (172 кг/тонна хом ашёга нисбатан). Фракциялар қайнаш ҳароратининг ошиши билан уларда бир ва уч циклоалканлар кузатила бошлайди. Қуйида Ромашкин нефтидан тўғридан – тўғри ҳайдаб олинган бензин углеводородларининг массавий таркиби келтирилган, % да:

|   |       |
|---|-------|
| Циклоалканлар                             | 27,97 |
| Метилциклопентан                          | 1,87  |
| Диметилциклопентан                        | 1,85  |
| Триметилциклопентан                       | 1,50  |
| Циклогексан                               | 0,63  |
| Метилциклогексан                          | 4,34  |
| Диметилциклогексан                        | 2,34  |
| C <sub>9</sub> циклоалканлар              | 5,60  |
| C <sub>10</sub> циклоалканлар             | 4,14  |
| C <sub>12</sub> циклоалканлар             | 2,30  |
| C <sub>5</sub> – C <sub>12</sub> алканлар | 58,64 |
| Аренлар                                   | 13,39 |

Циклоалкан типдаги бензинлар 50-70% гача, алкан типдагилар эса 20-30% циклоалканлар сақлайди.

Таркибида циклоалканлари кўп бўлган газ конденсатлари ва бензинларни углеводород таркиби кейинги жадвалда келтирилган.

Туркменистон газ конденсати ва тўғридан – тўғри хайдаб  
олинган бензинларнинг гуруҳ таркиби

| Кон                            | Циклоалканлар  |                |                                 |  |
|--------------------------------|----------------|----------------|---------------------------------|--|
|                                | C <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> | C <sub>5</sub> : C <sub>6</sub> | Алканлар<br>нисбати<br>циклоалка<br>нлар |
| <b>Газ конденсати</b>          |                |                |                                 |  |
| Зеагли Дарвоза                 |                |                |                                 |  |
| 60-170 <sup>0</sup> С фракция  | 14             | 37             | 0,38                            | 0,83                                     |
| 58-150 <sup>0</sup> С фракция  | 16             | 30             | 0,53                            | 1,17                                     |
| Қизил Қум:                     |                |                |                                 |  |
| Қ.Б-200 <sup>0</sup> С фракция |                |                |                                 |  |
| (I намуна)                     | 10,8           | 15,2           | 0,71                            | -  |
| (II намуна)                    | 12,8           | 10             | 1,28                            | 3,25                                     |
| Бензин                         | 24,1           | 23             | 1,05                            | 0,91                                     |
| Борса келмас                   |                |                |                                 |  |
| Қотур Тепа                     | 7,8            | 19,7           | 0,90                            | 1,52                                     |
| Жетибой                        | 15,6           | 13,7           | 1,14                            | 2,25                                     |
| Узень                          | 13,3           | 16,5           | 0,81                            | 2,26                                     |

### 1.2.2. Циклоалканларнинг асосий реакциялари

Циклоалканлар куйидаги асосий реакцияларга киришади:

1. Нитрат кислотанинг таъсири.
2. Оксидлаш.
3. Пербромлаш.
4. Ўрин алмашилиш.
5. Термик таъсир.

#### 1.2.2.1. Нитрат кислота таъсири

Циклоалканлар ён занжирида метил гуруҳи бўлган тақдирдагина бирламчи нитробирикмалар ҳосил қилади. Нитролаш тезлиги учламчи углерод атомида иккиламчисига нисбатан юқори бўлади.

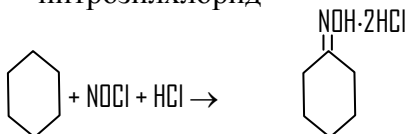
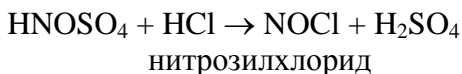
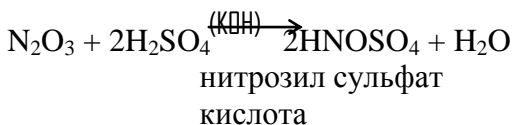
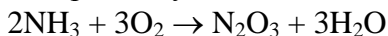
Одатда нафтен углеводородлар таркибида учламчи углерод атомлари билан бирга кўп миқдорда иккиламчилари ҳам бўлгани боис нитролаш реакцияси маҳсулотлари сифатида иккиламчи– ва учламчи нитробирикмалар аралашмаси ҳосил бўлади.

Шу билан бир вақтда ҳалқа узилиши билан ҳам боғлиқ оксидланиш реакциялари кетиб, икки асосли кислоталар ҳосил бўлади.

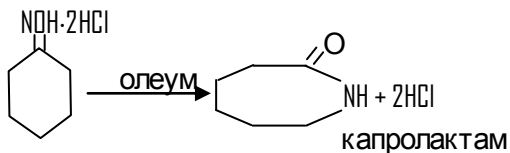
Моноциклик ҳосилали циклоалканлар оксидлаш жараёнида ён занжирларини йўқотадилар.

Циклогексанни нитролаш реакцияси саноат аҳамиятига эга бўлиб, бунда циклогександан нитроциклогексан орқали капролактан олиш усули амалга оширилади. Циклогексанни нитролаш реакцияси суyoқ фазада юқори босимда тахминан 200<sup>0</sup>С ҳароратда ва контакт вақти 7-8 соатда боради. Буғ фазада нитролашда ҳарорат 380-400<sup>0</sup>С гача оширилади, нитролаш вақти эса 1-2 сонияни ташкил қилади. Мононитроциклогексан салмоғи 60%, дикарбон кислотаники 20% ни ташкил қилади.

Капролактамини циклогександан нитрозил хлорид ёрдамида фотонитролаш орқали олиш усули ишлаб чиқилган бўлиб, нитрозил сульфат кислота оралиқ модда сифатида қуйидаги реакциялар мажмуасида ҳосил қилинади.



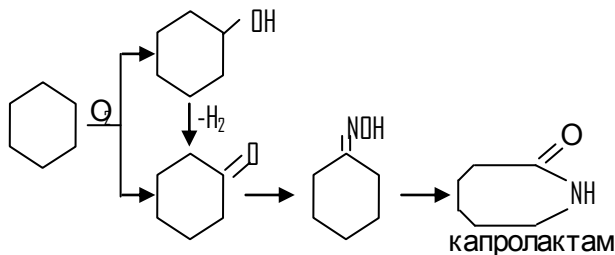




$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$  – олеум.

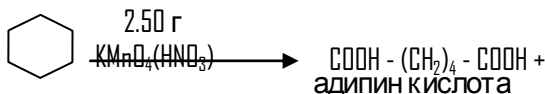
### 1.2.2.2. Оксидлаш

Циклогексанни ҳаво билан суяқ фазада оксидланганда  $145-170^{\circ}\text{C}$  ҳароратда, 0,8-1,2 МПа босимда, кобальт тузлари ёрдамида циклогексанон ва циклогексанолларга айлантирилади, бунда турли карбон кислоталар ва уларнинг эфирлари ёнаки маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Ёнаки маҳсулотларни камайтириш учун хом ашё конверсияси 4-10% (оғирликда) бўлиши керак. Циклогексанол ва циклогексанонлар реакция аралашмадан ажратилиб, сўнгра циклогексанол дегидрирланиб, циклогексанонга айлантирилади. Циклогексанон эса оксимириланиб кейин капролактaмга айлантирилади:



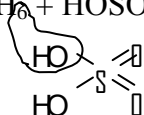
ЦИКЛОГЕКСАНОН-  
ОКСИМ

Моноциклик нафтенларни оксидловчи ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) ёрдамида юқорироқ ҳароратда оксидланиши ён занжирларни  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  гача оксидлайди, ҳалқа эса икки асосли кислота ҳосил қилиб узилади. Ушбу реакция – циклогександан адипин кислотани олишда катта саноат аҳамиятига эга.



Капрон толасининг синтезида адипин кислота ярим маҳсулотдир. Циклогексан углеводородлар тутаб турган  $\text{H}_2\text{SO}_4$  иштирокида қиздирилса қисман ароматик углеводородгача дегидрирланадилар. Натижада ароматик сульфокислоталар ҳосил бўлади.

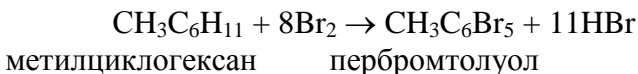
1.  $\text{C}_6\text{H}_{12} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{SO}_2$
2.  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HOSO}_3\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$



Кейинги реакцияда сувнинг қандай ҳосил бўлиши схематик равишда кўрсатилган.

### 1.2.2.3. Пербромлаш

Пербромлаш реакциясини Густавсон – Коноваловлар очган бўлиб, ушбу реакция  $\text{AlBr}_3$  иштирокида олиб борилади ва циклоалканларни аниқлашда классик усул ҳисобланади. Бунда циклоалканларнинг мураккаб гибрид таркиблари ҳам аниқланади. Ўрганилаётган фракция сульфурлаш йўли билан аввал алкен ва аренлардан тозаланади. Сўнгра циклоалканлар ва алканлар аралашмасига бром билан ишлов берилади.



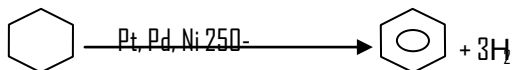
Ҳамма водород атомлари Вг га алмашади ва ароматик бирикмаларнинг бромли ҳосилалари ҳосил бўлади.

#### 1.2.2.4. Ўрин алмашиниш

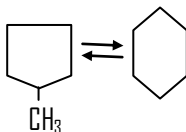
Циклоалканлар  $C_5$  – циклоалкандан бошлаб, нисбатан олганда кучланишдан воқифдирлар, шунинг учун улардаги С – С боғлари кам реакцион қобилиятга эгадир. Ушбу бирикмалар ўз хоссалари бўйича алканларга ўхшайди. Бироқ ўрин олиш реакциялари мумкин: циклопентанни хлорлаганда реакция оддийроқ кетади. Бу ўрин алмашиниш реакциясида изомер реакция маҳсулотларининг камроқ эҳтимол билан ҳосил бўлишига боғлиқ. Масалан, циклогексанни хлорлаганда фақат моноҳосила, гексанни хлорлаганда эса монохлорли ҳосиланинг учта изомери ҳосил бўлади.

#### 1.2.2.5. Термик таъсир

Циклопарафинга термик таъсир қилинса, ён занжирдаги ва ҳалқадаги С-С боғлари узилади. Деструктив гидрогенизация ва бироз – ароматизация реакциялари кетади. Зелинский 1911 йили циклоалканларни каталитик дегидрирлаш реакциясини очган:



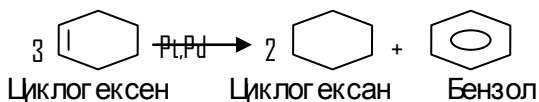
Аналогик тарзда метилциклогександан толуол, этилциклогександан этилбензол, диметилциклогександан ксилол ҳосил бўлади. Метилциклопентан эса энг аввало циклогексанга изомерланади:



Алкилциклопентанлар ва алкилциклогексанлар молекуляр массасининг ортиши уларнинг ароматизациясини осонлаштиради.

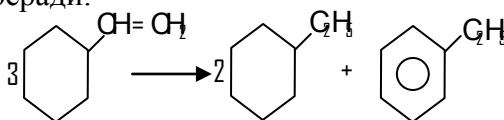
Катализатор ва шароитларга боғлиқ ҳолда қуйидаги реакциялар кетади:

а) Бир хил модда молекулалари орасида водороднинг қайта тақсимланиши



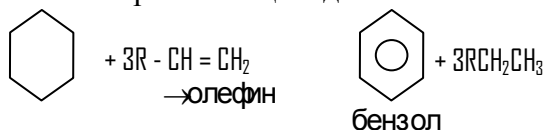
Ушбу реакция иссиқлик чиқиши билан кетиб, Pt ёки Pd катализатори иштирокида хона ҳароратида кетади.

Ушбу реакциялар циклоалканларни дегидрирлашда ва аренларни гидрирлашда жуда катта роль ўйнайди. Масалан, винилциклогексан – этилциклогексан ва этилбензол аралашмасини беради:



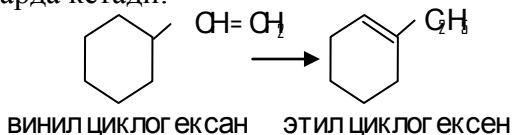
винилциклогексан

б) Турли модда молекулалари орасида водороднинг қайта тақсимланиши. Ушбу реакцияда бир модда молекулалари водород донори, бошқа молекулалари эса акцептори бўлади. Донор сифатида циклоалканлар, акцептор сифатида эса алкенлар ва алкинлар хизмат қилади.

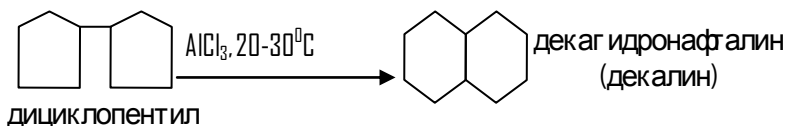


C – C боғи бўйича гидрирлаш типик катализаторлари – Pt, Pd, Ni, Cu реакцияларни тезлатади. Ушбу реакциялар алюмосиликатлар иштирокидаги каталитик крекингда кузатилади.

в) Молекула ичида водороднинг қайта тақсимланиши. Ушбу реакция изомеризация натижасида кетиб, кислота типидagi катализаторларда эмас, балки дегидро – гидрирловчи катализаторларда кетади:



Термокатализда нафтен углеводородларнинг изомерланиш реакцияси кетиб, энг барқарор изомерлар ҳосил бўлади.



Етти аъзоли ва ўн аъзоли цикларнинг изомеризацияси мос равишдаги барқарор декалинларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Ушбу жараён механизми циклоалканларни каталитик риформингдаги ўзгаришларида келтирилади.

### 1.3. Нефтдаги аренлар ва гибрид бирикмалар

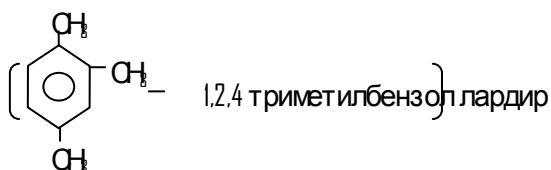
#### 1.3.1. Умумий маълумот

Аренлар – ароматик углеводородлар алканлар ва циклоалканларга нисбатан нефть таркибида камроқ миқдорда учрайди. Турли нефтларда ушбу углеводородларнинг умумий миқдори турлича бўлиб, 10-20 % (массавий) ни ташкил қилади. Ароматик нефтларда, масалан, Чусов нефтида унинг миқдори 35 ва ундан ортиқ фоизни ташкил қилади. Ушбу синф углеводородлари нефтда бензол ва унинг гомологлари ҳамда би – ва полициклик бирикмалар ҳосилалари ҳолида мавжуд. Нефть таркибида гибрид структурали углеводородлар ҳам мавжуд бўлиб нафақат ароматик циклар, алкилли циклар, балки циклоалканли циклар ҳам мавжуд. Нефть таркибидаги аренлар бошқа синф углеводородларига нисбатан яхшироқ ўрганилган.

Кўпгина индивидуал аренлар турли усуллар билан нефть фракциялари таркибидан ажратиб олинган. Бу усуллар куйидагиларга асосланган:

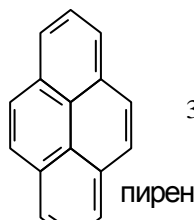
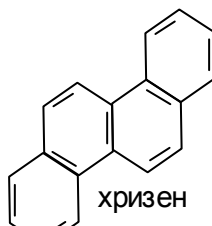
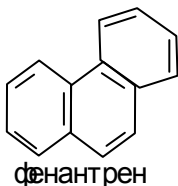
- уларнинг юқори реакция қобилиятига;
- танлаб адсорбциясига;
- уларнинг поляр эритувчиларда эрувчанлигига;
- уларнинг юқори эриш ҳароратига.

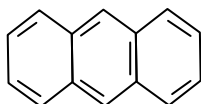
Бензин фракциясидаги  $C_9$  гача ҳамма алкил бензоллар идентификация қилинган. Нефть таркибида энг кўп тарқалган аренлар – толуол, метаксилол, псевдокумол



Одатда нефтда толуол, бензол, этилбензол ва ҳар бир ксилол изомерларидан кўпроқ миқдорда учрайди.  $C_8$  аренлари миқдори куйидаги қаторда камайиб бориш тартиби бўйича берилган:

Мета-ксилол > этилбензол > орто-ксилол > пара-ксилол. Керосин ва газойл фракцияларида бензол қатори углеводородларидан ташқари нафталин ва дифенил гомологлари идентификацияланган. Нефть таркибида нафталин метилли ҳосилаларига нисбатан анча кам миқдорда бўлади. Нефть таркибида дифенил ҳосилалари нафталин углеводородларга нисбатан анча кам. Дифенил ва унинг алкилли ҳосилаларидан ташқари нефть таркибида кўприк структурали аренлар (1,2-дифенил этан) ҳам топилган. Оғир газойл, мой ва олий фракцияларда, шу билан биргаликда, полициклик аренлар ҳам аниқланган. Улар ва уларнинг алкилли ҳосилалари (асосан метилли) куйидагилардир:





антрацен

Нефть таркибида фенантрен гомологлари антрацен хосилаларига нисбатан анча кўпроқ бўлади. Оғир дистиллатларда 7 ҳалқагача бўлган полициклик аренлар аниқланган. Уларнинг миқдори унчалик кўп эмас.

Моноциклик аренлар, ди – ва полицикликларга нисбатан бензин ва керосин фракцияларида кўпроқ мавжуд бўлиб, ушбу қонуният газойл ва мой фракцияларига ҳам тааллуқлидир. Бензол ҳалқасида ён занжирда 1 ёки 2 метил гуруҳи ва бир – кам тармоқланган узун алкил радикали бўлади. Умуман олганда нефтлар таркибига кирган аренлар миқдори қуйидагича бўлиши кузатилади, массавий % ҳисобида:

Бензол – 67%

Нафталинлар – 18%

Фенантренлар – 8%

Хризенлар ва бензфлуоренлар – 3%

Пиренлар – 2%

Антраценлар – 1%

Бошқа ароматик углеводородлар – 1%

### 1.3.2. Аренларнинг физик ҳоссалари

Аренларнинг айрим хоссалари қуйидаги 9-жадвалда келтирилган.

Аренлар алканлар ва циклоалканларга нисбатан юқорироқ зичлик ва синдириш кўрсаткичларига эгадир. Аренлар поляр абсорбентлар томонидан яхши ютиладилар. Кўпчилик поляр

эритувчиларда танлаб эрийдилар. Аренларнинг эриш ҳарорати нафақат уларнинг молекуляр массасига, молекулаларининг шаклига ҳам боғлиқдир. Молекулалар симметрик бўлгани сари уларнинг кристалланиш ҳарорати ортиб боради. Масалан, ксилол изомерларидан энг симметриги бўлган параксилол энг юқори кристалланиш ҳароратига эга. Дуrol камрок симметрикликка эга бўлган тетраметилбензолларга нисбатан анчагина юқори ҳароратда эрийди.

9-жадвал

Аренларнинг физик хоссалари

| Углеводородлар                             | $\rho^{20}$<br>кг/м <sup>3</sup> | 0,1 МПа<br>даги $t_{кай}$ ,<br>°C | $t_{крист}$ ,<br>°C | $n^{20}_D$ | Октан<br>сони |
|--|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|------------|---------------|
| Бензол                                     | 879                              | 80,1                              | -5,52               | 1,5011     | 106           |
| Толуол                                     | 866,9                            | 110,6                             | -95,0               | 1,4969     | 105           |
| о – Ксилол                                 | 880,2                            | 144,4                             | -25,2               | 1,5054     | 100           |
| м – Ксилол                                 | 864,2                            | 139,1                             | -47,9               | 1,4972     | 103           |
| п – Ксилол                                 | 861,0                            | 138,4                             | -13,3               | 1,4958     | 103           |
| Этилбензол                                 | 867,0                            | 136,2                             | -95,0               | 1,4959     | 98            |
| Псевдокумол (1,2,4<br>– учметилбензол)     | 875,8                            | 169,4                             | -43,8               | 1,5049     | -             |
| Кумол<br>(изопрлбензол)                    | 861,8                            | 152,4                             | -96,0               | 1,4914     | 100           |
| Дуrol (1,2,4,5 –<br>тетраметилбензол)      | -                                | 169,8                             | -23,7               | -          | -             |
| Дифенил                                    | -                                | 255,6                             | 96,0                | -          | -             |
| Нафталин                                   | -                                | 218,0                             | 80,3                | -          | 98            |
| Фенантрен                                  | -                                | 340,1                             | 992                 | -          | -             |
| Антрацен                                   | -                                | 342,3                             | 216,0               | -          | -             |
| Гемимеллитол<br>(1,2,3<br>– учметилбензол) | 894,4                            | 176,1                             | -25,4               | 1,51,39    | -             |
| Пропилбензол                               | 862,0                            | 159,2                             | -99,5               | 1,4920     | -             |

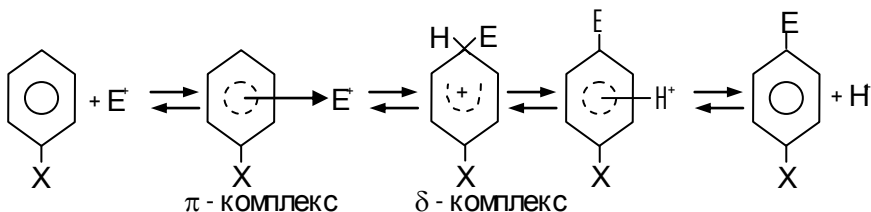


|                                       |       |       |       |        |   |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|--------|---|
| Пренитол (1,2,3,4 - тетраметилбензол) | 905,2 | 205,0 | -6,2  | 1,52,3 | - |
| Изодурол (1,2,3,5 - тетраметилбензол) | 890,4 | 198,2 | -23,7 | 1,5130 | - |

Изомер аренларнинг қайнаш ҳароратлари ўзаро кам фарк қилади. Алкил гуруҳлари қатор жойлашган изомерлар энг юқори қайнаш ҳароратига эгадир (о-кисол, гемимеллитол, пренитол).

### 1.3.3. Аренларнинг кимёвий хоссалари

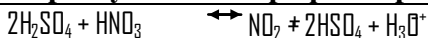
Аренлар учун электрофил ўрин олиш реакциялари энг характерлидир. Булар: нитролаш, сульфурлаш, галогенлаш, алкиллаш, Фридель – Крафтс бўйича ациллаш, нитрозиллаш ва шу кабилар. Ҳамма кўрсатилган реакцияларнинг механизми бир хилдир:



10-жадвал

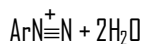
Ароматик ўрин олиш реакцияларида иштирок этувчи электрофил заррачалар

| Электрофил  | Маҳсулот ҳосил бўлишининг типик схемаси |
|---|---|
| <b>1</b>  | <b>2</b>                                |
| <b>Активланган ва дезактивланган ҳалқаларда ўрин олиш реакцияларига киришувчи электрофиллар</b> |   |



|   |  |
|---|--|
|   |  |
| $\text{Br}_2$ ёки $\text{Br}_2\text{-MX}_n$   | $\text{Br}_2 + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{-MX}_n$                                   |
| $\text{BrOH}_2^+$   | $\text{BrOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^+\text{OH}_2 + \text{H}_2\text{O}$      |
| $\text{Cl}_2$ ёки $\text{Cl}_2\text{-MX}_n$   | $\text{Cl}_2 + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{-MX}_n$                                   |
| $\text{ClOH}_2^+$   | $\text{ClOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{ClOH}_2 + \text{H}_2\text{O}$               |
| $\text{RSO}_2^+$  | $\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_7 \rightleftharpoons \text{RSO}_2^+ + \text{HSO}_4^-$       |
| <b>1</b>  | <b>2</b>   |
| <b>Активланган халқаларда ўрин олиш реакцияларига киришувчи электрофиллар</b>       |  |
| $\text{R}_3\text{C}^+$  | $\text{R}_3\text{CX} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{R}_3\text{C}^+ + (\text{MX}_{n+1})^-$        |
|   | $\text{R}_3\text{COH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}_3\text{C}^+ + \text{H}_2\text{O}$         |
|   | $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}^+\text{CHR}_2$        |
| $\text{CH}_2\text{X} - \text{MX}_n$   | $\text{RCH}_2\text{X} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{RCH}_2\text{X} - \text{MX}_n$               |
| $\text{RC}\equiv\text{O}^+$   | $\text{RCX} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{RC}\equiv\text{O}^+ + (\text{MX}_{n+1})^-$            |
| $\text{RCX} - \text{MX}_n$  | $\text{RCX} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{RCX} - \text{MX}_n$                                   |
| $\text{H}^+$  | $\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$   |
| $\text{R}_2\text{C}=\text{OH}^+$  | $\text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}=\text{OH}^+$             |
| $\text{R}_2\text{C}=\text{O} - \text{MX}_n$   | $\text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}=\text{O} - \text{MX}_n$ |
| <b>Кучли активланган ҳалқаларда ўрин олиш реакцияларига киришувчи электрофиллар</b> |  |
| $\text{C}\equiv\text{NH}^+$   | $\text{C}\equiv\text{N} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{C}\equiv\text{NH}^+ + \text{X}^-$           |
| $\text{N}\equiv\text{O}^+$  | $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{N}\equiv\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$                    |

+

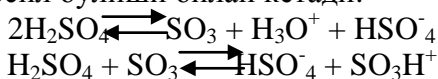




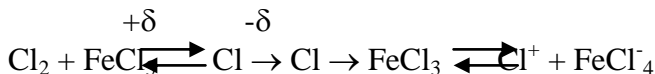
Электрофил ўрин олиш реакциясига кислота – асосли реакция сабаб бўлиб, хуруж қилувчи электрофил заррача (E<sup>+</sup>) ни ҳосил қилади (жадвалга қаранг). Нитролаш реакциясида электрофил вазифасини нитроний – катион бажариб, у нитрат ва сульфат кислоталарнинг ўзаро таъсирлашуви оқибатида ҳосил бўлади:



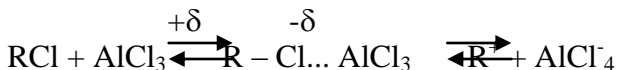
Сульфурлаш реакциясида концентранланган H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нинг ионизацияси электрофил реагент SO<sub>3</sub> ҳосил бўлиши билан ва у асосда SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup> ни ҳосил бўлиши билан кетади:



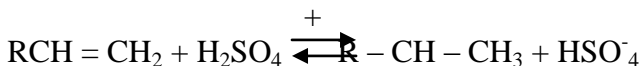
Кучли кислоталар ёки Льюис кислоталари (FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> ва бошқалар) иштирокида галогенланганда (+) зарядланган галоген иони ҳосил бўлади:



Фридель – Крафтс бўйича алкиллаш реакцияси Льюис кислоталари (катализатор) иштирокида ҳам кетиб, улар алкил галогенидлар билан аввало кутбланган комплекслар, сўнгра эса ионланиш натижасида карбкатион ҳосил кетади:



Алкенлар ёрдамида алкиллашда ҳам карбкатион ҳосил бўлади.

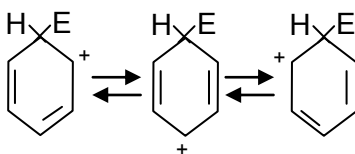


ёки апротон кислоталар ва сокатализаторлар иштирокида:

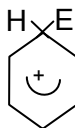
+



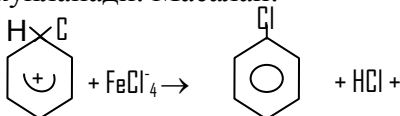
Юқорида кўрсатилганидек, электрофил  $E^+$  ароматик бирикма молекуласи билан тезда  $\pi$  комплекс ҳосил қилиб, ҳосил бўлган ушбу комплекс стабилроқ бўлган бошқа  $\delta$  - комплексга изомерланиши мумкин.  $\delta$  - комплексда электрофил молекула билан ковалент боғи орқали боғланган. Натижада, ароматик халқада бутун ижобий заряд ҳосил бўлади. Бунда углерод атомларидан бири ўзаро таъсир доирасидан чиқиб,  $sp^2$  - гибридланиш ҳолатидан  $sp^3$  ҳолатга ўтади:



Шартли равишда бензолоний – иони структурасини қуйидагича ифодалаш мумкин.



Реакциянинг охириги босқичи  $\delta$  - комплексдан протоннинг узилиб чиқиши ҳамда арен ҳосиласи молекуласининг ҳосил бўлиши билан яқунланади. Масалан:

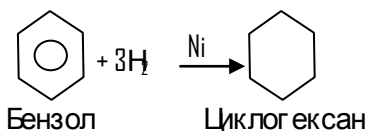


Электрофил ўрин олиш реакциясини ўрганиш шуни кўрсатдики, нисбатан секин, чегараловчи босқич – оралик бирикмаларни ҳосил бўлиш босқичидир.  $\pi$  - комплекснинг

ҳосил бўлиш босқичи – тез жараёнлиги аён, демак, энг секин босқич –  $\pi$  - комплекснинг  $\delta$  - комплексга изомеризацияси экан.

Аренларга, уларнинг юқори даражада тўйинмаганлигига қарамай, бирикиш реакциялари камроқ характерлидир. Масалан, бензол-алкенларни гидрирлаш шароитларида гидрирланмайди.

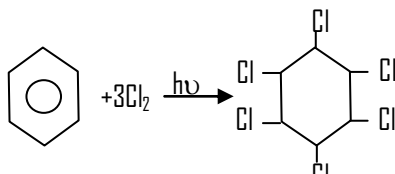
Электрофил ўрин олиш реакциялари механизмини швед кимёгари Меландер ўрганган бўлиб, у изотоп усулини қўллаган. Дейтерий ва тритий билан алмашилган бирикмаларни ўрганиш шуни кўрсатдики, реакцияни чегараловчи (лимитловчи) босқич – оралиқ модда ҳосил бўлиш босқичи экан. Маълумки  $\pi$  – комплексларнинг ҳосил бўлиш босқичи жуда тез жараён бўлиб, демакки энг секин босқич бу  $\pi$  – комплексларнинг  $\delta$  - комплексга изомеризацияси экан. Аренлар учун, уларнинг юқори даражадаги тўйинмаганликларига қарамасдан, бирикиш реакциялари анча кам характерлидир. Масалан, алкенларни гидрирлаш шароитида бензол гидрирланмайди. Шунга қарамай, босим остида никель катализатори иштирокида бензол гидрирланганда у циклогексанга айланади:



Бензолни, циклогексанни ва ён занжирида қўшбоғи бор арилалкен (стирол) ни гидрирлаш нисбий тезлиги 1:150:900 га тенг.

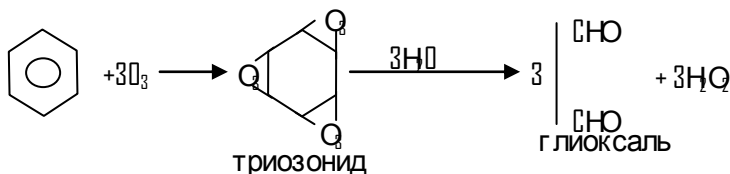


Бензолни гидрирлаганда реакция массада циклоалкенлар аниқланмаган, чунки циклоалкенларнинг гидрирлаш реакцияси тезлиги жуда юқоридир. Бензолга галогенларнинг бирикиш реакцияси ҳам мавжуд. Бу реакция эркин радикал механизми



бўйича суяқ фазада фотохимёвий усул ёки инициаторларни қўллаш орқали амалга оширилади:

Бензол озонни бириктириб олиш хусусиятига эга. Бунда ҳосил бўлган триозониднинг парчаланиши (сув билан) натижасида глиоксаль ҳосил бўлади:

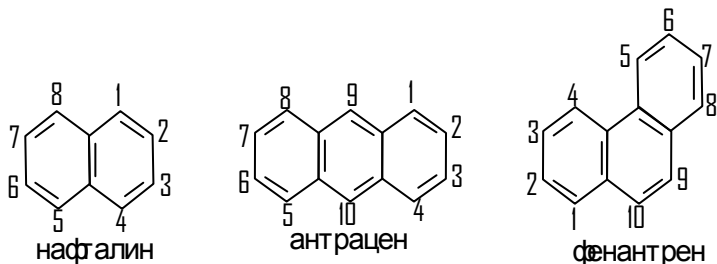


### 1.3.4. Конденсирланган аренларнинг кимёвий хоссалари

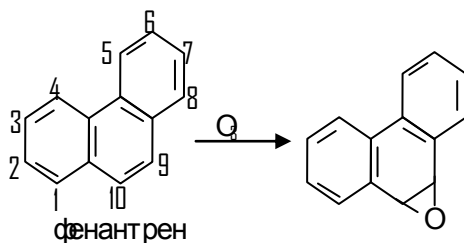
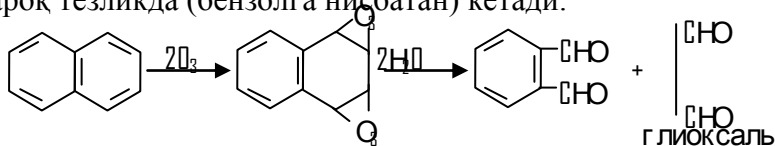
Нафталин ва полициклик углеводородлар – фенантрен, антрацен, хризен, пиренлар худди бензол каби Хюккел қоидасига бўйсинадилар, яъни, боғловчи молекуляр орбитадаги π – электронлар сони 4n+2 га тенг. Ушбу модда молекулалари ясси, улар учун юқори қийматли энергетик ўзаро боғлиқлик характерлидир ва уларда аренларнинг комплекс хоссалари қайтарилади. Хусусан, ҳамма ушбу углеводородлар худди бензол каби электрофил ўрин олиш реакцияларига энгил киришадилар.

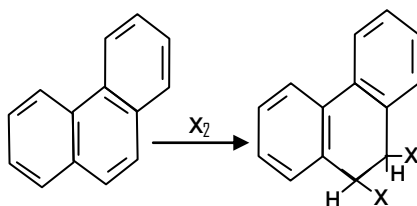
Шу билан биргаликда ҳамма конденсирланган аренлар кўп ёки камроқ нисбатда тўйинмаган бирикмаларга яқинлашадилар. Масалан, нафталиннинг бензолга нисбатан реакцияга киришиш қобилияти юқорироқ ва у нисбатан камроқ барқарорликка эга. Бензол молекуласидан фарқли ўлароқ (бензолда ҳамма C – C

боғлар тенг қийматга эга) нафталин ва полициклик аренларда боғлар турли энергетик қийматларга эгадир.

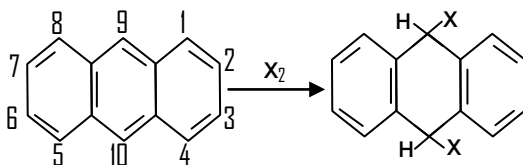


Нафталин молекуласидаги 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 боғлар нисбатан юқорирок тартибга эга бўлиб, улар 2-3, 6-7 боғларга нисбатан кўпроқ тўйинмаган ва камроқ узунликка эгадирлар. Феноантрен молекуласида эса 9-10 боғи учун энг юқори электрон зичлик характерлидир ва у қўшбоғ характерига яқинлашади. Табиийки, бирикиш реакциялари юқорирок тартибли боғларга каттарок тезликда (бензолга нисбатан) кетади.

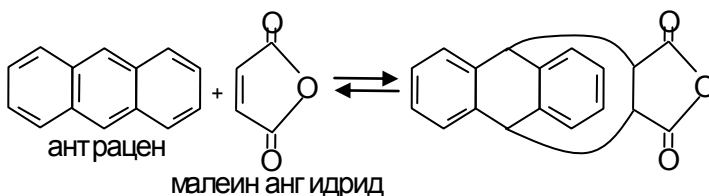




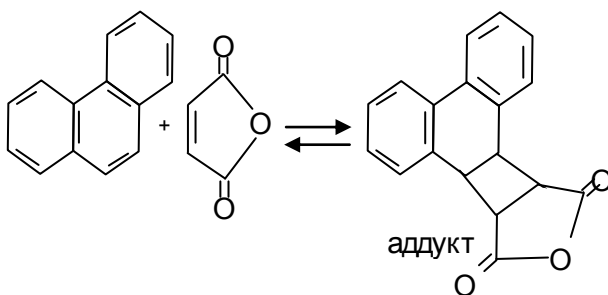
Антрацен молекулаларига бирикиш реакциялари антрацендаги мезо – ҳолат 9 – 10 га кетади.



Антрацен ва фенантрен қатори углеводородларига малеин ангидридининг бирикиш реакцияси нефть фракцияларидан уларни ажратиб олишда кенг қўлланилади. Антрацен ва унинг ҳосилаларига малеин ангидридини бириктириш Дильс – Альдер реакцияси орқали кетади.



Антрацен углеводородларни ажратиб олингандан сўнг фенантрен ва унинг гомологлари билан малеин ангидриди билан фотоконденсация реакцияси орқали ажратиб олиш мумкин.





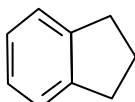
Ҳосил бўлган маҳсулот (аддукт) ларни фотохимёвий парчалаш йўли билан фенантрен ва унинг ҳосилалари ажратиб олинади.

Бензол ва нафталин углеводородлари бунга ўхшаш моддани малеин ангидриди билан ҳосил қилмайди.

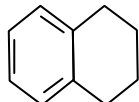
Нафталин ва унинг моно– ва полиметил ҳосилалари пикрин кислотаси билан стабил кристалл ҳолидаги  $\pi$  – комплекслар ҳосил қилиб, улар ушбу хусусияти туфайли нефть фракцияларидан ажратиб олиниши мумкин. Бензолни полиметил ҳосилали гомологлари (мезитилен, тетра–, пента–, гексаметилбензол) пикрин кислотаси билан комплекслар ҳосил қилиб, реакция маҳсулотлари кичикроқ барқарорликка эгадирлар.

### 1.3.5. Гибрид циклоалкан – аренлар

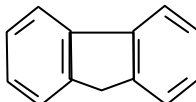
Юқори нефть фракцияларида циклоалкан – арен углеводородлари жуда кенг тарқалган. Кўп олимлар уларни аренларга киритадилар, бироқ бу нотўғри, гибрид углеводородлар алоҳида гуруҳга ажратилиши тўғрироқдир. Циклоалкан – аренларнинг энг оддий намояндалари керосин – газойл фракцияси таркибида гомологлар ҳолида бўлиб, улар куйидагилардир:



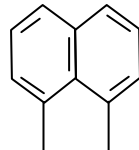
индан



тетралин



флюорен



аценафтен

Гибрид углеводородларнинг кўпчилигида конденсирланган ароматик ва алициклик ҳалқа мавжуддир.

Гибрид углеводородлардаги ароматик халқалар асосан метил гуруҳли ҳосилалардан иборат бўлиб, алициклик углеводородлари эса 1 ёки 2 узунроқ алкил гуруҳига эгадир. Гибрид структурали углеводородларни ҳисоб қилган ҳолда аренларнинг ўртача миқдори юкорициклик нефтларда 37% гача, юкорипарафинли нефтларда эса 21% (массавий)га тенг.

### **1.3.6. Аренларнинг нефть кимёвий синтезда ишлатилиши**

Аренларнинг асосий манбалари бўлиб нефтни қайта ишлашдаги маҳсулотлар хизмат қилади. Улар каталитик риформинг ва пиролиз жараёнларида ҳосил бўлади. Қуйида аренлар ишлаб чиқаришдаги хом ашё базалари структураси келтирилган.

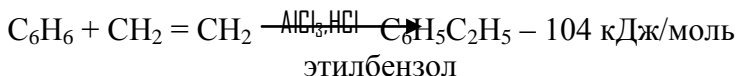
11-жадвал

Аренларнинг ишлаб чиқариш хом ашё базалари структураси

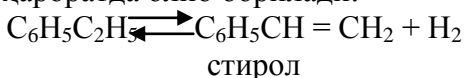
| <b>Ишлаб чиқариш соҳаси</b> | <b>АҚШ</b> | <b>Ғарбий Европа</b> |
|-----------------------------|------------|----------------------|
| Риформинг катализатлари     | 78         | 33                   |
| Пиролизатлар                | 13         | 56                   |
| Кўмир                       | 9          | 11                   |

Пиролиз жараёнида олинаётган аренларнинг улуши ўсиб бориш тенденцияси характерига эга. Пиролиз хом ашёни оғирлаштиришга алоқадор. Нефтькимёвий синтезда кенг ишлатилувчи энг зарур арен, бу – бензолдир. У ишлаб чиқариш ҳажми ва аҳамияти, органик маҳсулотлар олиш аҳамияти бўйича этилендан сўнг иккинчи ўринни эгаллайди. Дунё бўйича бензол

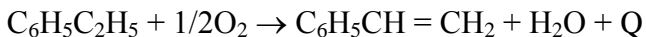
олиш курилмаларининг умумий қуввати 26 млн.тонна/йилдан ортиқ. Ҳозирги пайтда бензолнинг бош истеъмолчиси этилбензол ва стирол ишлаб чиқариш корхоналаридир. Этилбензолнинг асосий миқдори бензолни этилен билан алкиллаш орқали олиниб, катализатор сифатида  $AlCl_3$  ишлатилади ва кам миқдорда сув ва этил хлорид ишлатилади ( $HCl$  ҳосил қилиш учун қўшилади):



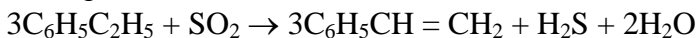
Нисбатан камроқ миқдордаги этилбензол ксилоллар аралашмасини ректификациялаб, ажратиб олинади. Ксилоллар каталитик риформинг жараёни натижасида ҳосил бўлади ва селектив эритувчилар ёрдамида экстракция қилинади. Стирол этилбензолни дегидрирлаб олинади. Катализатор сифатида  $Fe_2O_3$  ( $Cr_2O_3$  ва ишқор билан промоторланган) ишлатилиб, жараён  $600-630^{\circ}C$  ҳароратда олиб борилади:



Этилбензолни оксидлаб – дегидрирлаш усули ҳам ишлаб чиқилган бўлиб, бунда конверсия даражаси ошади ва жараён ҳарорат бир мунча пасаяди.

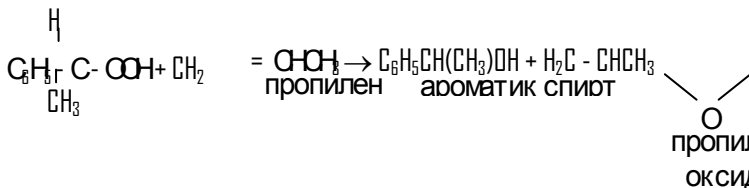
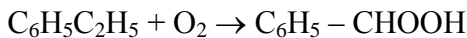


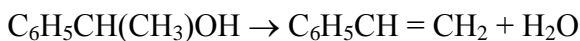
Этилбензолни сульфид ангидриди билан оксидлаб – дегидрирлаш варианты истикболли:



Бунда этилбензолнинг бир ўтишдаги конверсияси 60 дан то 90% гача кўтарилади.

Саноатда стирол билан пропилен оксидини бирга олиш жараёни ишлаб чиқилган:

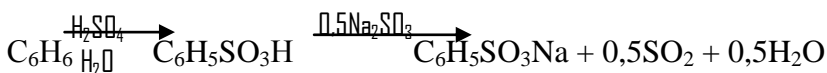




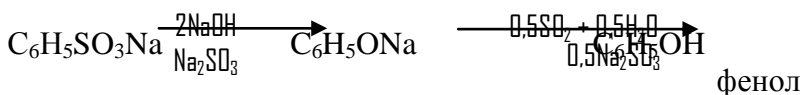
стирол

Стирол куйидаги моддалар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади: полистирол, бутадиеен – стирол синтетик каучук, стирол акрилонитрил ( $CH_2 = CH - C \equiv N$ ), дивинилбензол, N – винил карбазолли сополимерлари, анион алмашинувчи полимерлар.

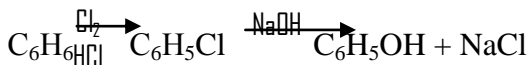
Бензолнинг энг зарур иккинчи истеъмолчиси фенол ишлаб чиқаришдир. Илгари фенол, асосан, куйидаги схема бўйича сульфонат усули билан олинган:



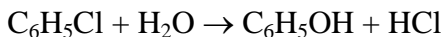
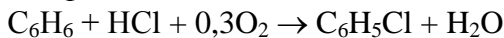
300-350<sup>0</sup>C да ишқор билан бирга натрий сульфонат қўшиб киздирилиб Na феноляти олинган ва ундан эса – фенол:



Саноатда фенол олишнинг хлорли усуллари ҳам қўлланилган – хлорбензолни ишқор ёрдамида:

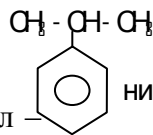


Рашиг усули бўйича (бензолни оксидлаб – хлорлаш ва ҳосил бўлган хлорбензолни буғ фазада сувли гидролизи) ҳам саноатда фенол олинади:

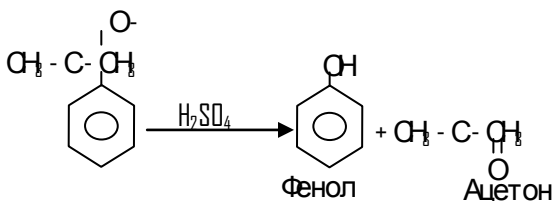
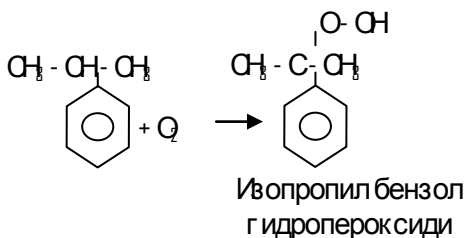
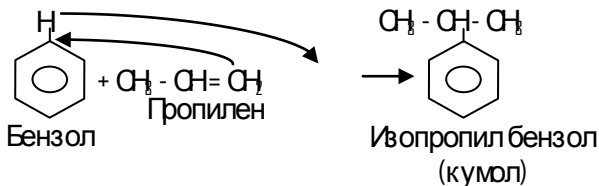


фенол

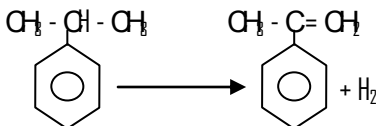
Ҳозирги вақтда сульфонат ва хлорли усуллар қуйидаги юкори иктисодий кўрсаткичли кумол усули билан амалда сиқиб чиқарилган.



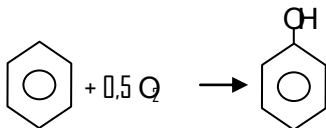
Аввало хом ашё бўлган изопротил бензол ни олиш учун қуйидаги реакция ўтказилади.



Кумолни дегидрирлаб синтетик каучук мономери бўлган  $\alpha$ -метил стирол олинади;

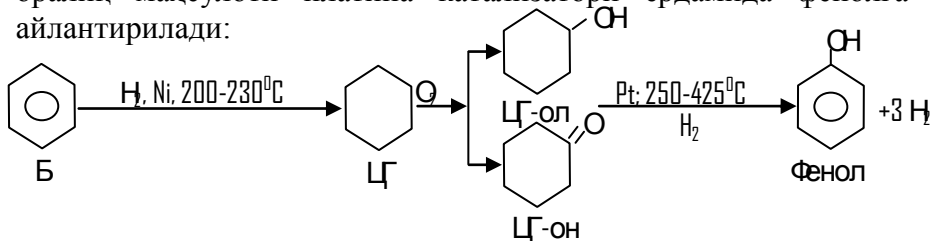


Тўғридан – тўғри бензолни фенолга оксидлаш усули ҳам ишлаб чиқилапти.



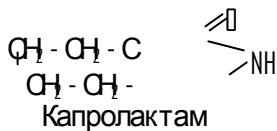
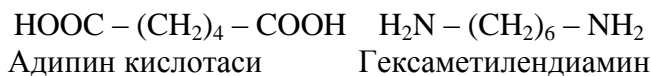
Ушбу усулнинг камчилиги: бензол конверсиясининг пастлиги (5-8%) ва ҳосил бўлган фенол самарадорлигининг кичиклиги [25% (масса бирликлари) га яқин]. Бироқ, гомоген инициаторларнинг қўлланилиши оқибатида конверсия даражасини 20-25% га ва фенолнинг ҳосил бўлишини эса 50-60% гача кўтаришга эришилди.

Фенолни бензолдан олиш жараёни ҳам маълумдир. Циклогексанни оксидлаганда циклогексанон ва циклогексаноллар аралашмаси ҳосил бўлиб, циклогексанон оралиқ маҳсулоти платина катализатори ёрдамида фенолга айлантиради:



Фенолнинг асосий қўлланилиш соҳаси – фенол – альдегид смолалар ишлаб чиқариш, шу жумладан, фенол – формальдегид олигомерларини ишлаб чиқариш, пенопластлар олиш, изоляция материаллари, тез прессланувчи пресс кукунлари олиш учун ишлатилади. Бензолни ишлатиш кўлами бўйича фенол ишлаб чиқаришга баҳслашадиган соҳа циклогексан олишдир.

Циклогексан адепин кислотаси, гексаметилендиамин ва капролактанлар синтези учун ишлатилади:



Хаво ёрдамида бензолни буғ фазада ванадий V оксиди ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) иштирокида  $400-450^\circ\text{C}$  да атмосфера босимида оксидлаб малеин ангидриди олиш мумкин:

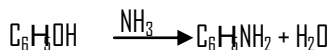


Малеин ангидридининг кўп қисми полиэфир смолалар ишлаб чиқаришга юборилади. Бундан ташқари малеин ангидриди диен синтези реакцияларида, фумар кислотаси ва сурков мойларига присадка (кўшимча) лар олишда ишлатилади.

Бензолни нитрат ва сульфат кислоталари аралашмасида нитролаш реакцияси орқали нитробензол олинади. Уни Зинин реакцияси (1842 й.) орқали қайтариб, анилин олинади:



Саноатда нитробензолни гидрирлаш реакцияси мис катализатори ёрдамида буғ фазада амалга оширилади. Саноатда бошқа жараён ҳам – фенолни буғ фазада аммонолизга учратиб анилин олиш ҳам йўлга қўйилган:

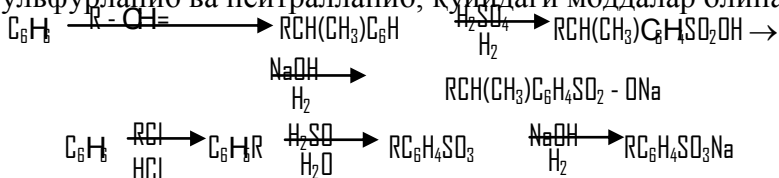


Бироқ ушбу усул хом ашё қиммат бўлганлиги ва анилин билан реакцияга киришмай қолган фенолни ажратиш

мураккаблиги туфайли кенг тарқалмаган (азеотроп аралашма ҳосил бўлади).

Анилиннинг кўп миқдори ҳозирда полиуретан пенопластлар ишлаб чиқаришда, синтетик каучук вулканизациясида тезлатгичлар ишлаб чиқаришда қўлланилади. 10-15% миқдори эса бўёқ, фотоматериаллар ва фармацевтик препаратлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

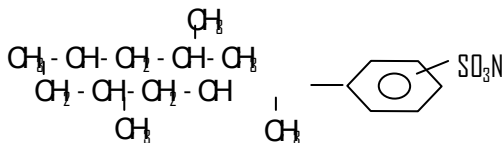
Бензолни алкиларилсульфонатлар олишда, яъни, синтетик ювиш воситалари олишда ҳам қўлланилишини кўрсатиб ўтиш керак. Ушбу моддалар айрим қўшимчалар қўшилгач сульфонулар деб ҳам аталади. Бензол хлор алканлар ёки  $C_{10}$  –  $C_{16}$  1-алкенлар ёрдамида алкилланиб, сўнг алкилат сульфурланиб ва нейтралланиб, қуйидаги моддалар олинади.



### Алкиларилсульфонат

Илгари бензолни алкиллашда пропиленни тетрамери ишлатилган:

$4CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_3CH=CHCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)C$   
 $H_3$  ва ундан қуйидаги таркибли алкил бензол сульфонат олинган:



### Алкилбензолсульфонат

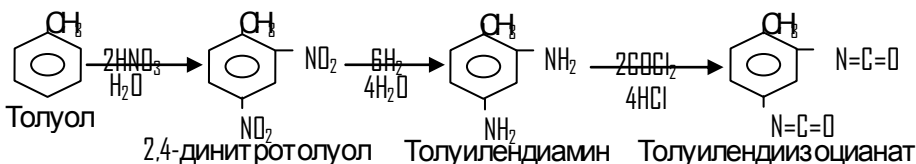
Бироқ олинган алкиларилсульфонатларнинг биокимёвий ёмон парчаланиши оқибатида кўпчилик давлатлар ушбу моддани ишлаб чиқаришдан воз кечганлар. Ҳозир алкилбензолсульфонат-лар асосан чизиқли тузилишга эга бўлган



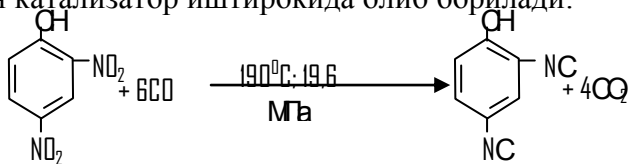
1 – алкенлар (1-децен) ёрдамида олинади. Ушбу сульфонатлар юкори биопарчаланиш хусусиятига эга бўлиб, сув хавзаларини ифлослантирмайди, ундан ташқари юкори ювиш хусусиятига эгадирлар.

Ҳозирги пайтда толуол бензолга нисбатан камрок қўлланилмоқда. У асосда толуилендиизоционатни 2,4 – динитротолуол орқали олиш мумкин:

Олинган маҳсулот полиуретанлар ишлаб чиқаришда асосий мономердир.

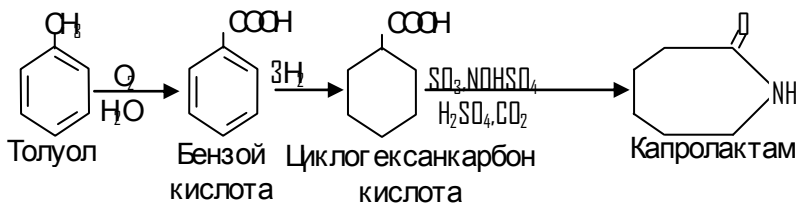


Толуилендиизоцианатни 2,4-динитротолуолдан олиш истикболли жараён дир. Бунда жараён толуилендиамин босқичисиз амалга оширилади. Бу жараён (карбониллаш жараёни) суюқ фазада металл комплекс бирикмаси асосидаги гомоген катализатор иштирокида олиб борилади:



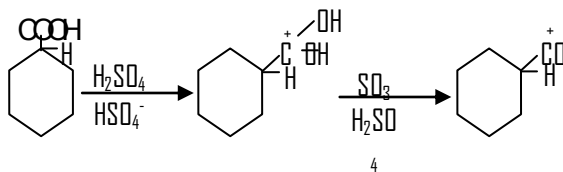
Қатор синтезларда бензол ўрнида толуол ишлатилиши мумкин. Ҳозирда саноатда толуолдан капролактама ишлаб чиқариш жараёни қўлланила бошлаган. Ушбу жараён қуйидаги босқичлардан иборат: толуолни оксидлаш, бензой кислотасини

гидрирлаш ва циклогексан кислотасини капролактамага нитрозиллаш:



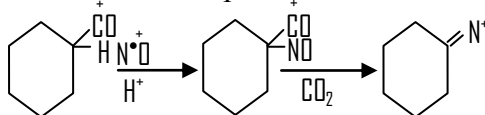
Чирчиқ шахрида толуолдан капролактама олиш корхонаси мавжуд бўлиб, у 1 йилда 90.000 т. капролактама ишлаб чиқариши мумкин.

1. Капролактамини циклогексанкарбон кислотасидан ҳосил бўлиши олеум ва нитрозил сульфат кислоталарини кетма – кет таъсири оқибатида бўлиб, бу жараёнларни қуйидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:

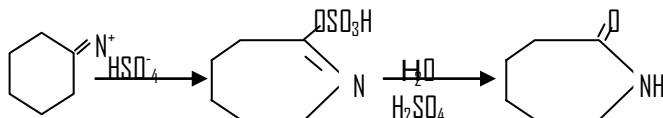


Бу реакциянинг умумий номи циклогексанкарбон кислотасини протонланиши ва  $\text{SO}_3$  билан активланиши деб аталади.

2. Нитрозиллаш ва декарбоксиллаш.



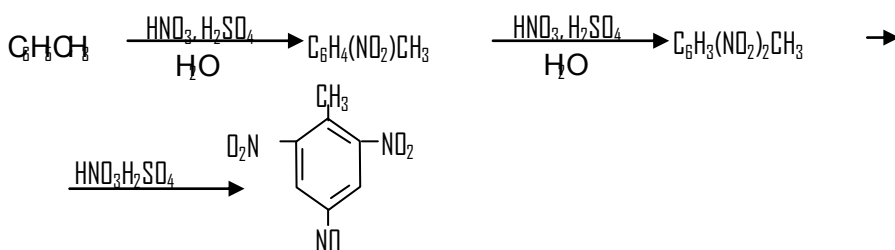
3. Қайта гуруҳланиш ва гидролиз.



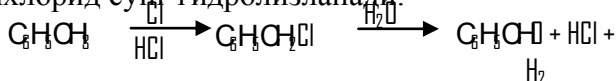
Саноат миқёсида хом ашё сифатида толуол хизмат қилувчи фенол ишлаб чиқариш жараёни амалга оширилган.

Бензой кислотасини оксидлаш суяқ фазада сув буғлари билан 230<sup>0</sup>С да мис ва магний бензоатлари иштирокида амалга оширилади. Иқтисодий кўрсаткичлар бўйича ушбу усул сульфонат, хлорбензол ва циклогексан орқали фенол ишлаб чиқаришдан афзалроқ бўлиб, кумол усулидан кейин туради. Кумол усулига аналогик ҳолда крезол изомерларини цимол гидропероксидлари орқали олиш мумкин. Паракрезол антиоксидловчилар олишда, (масалан, ионол – 4 – метил, 2,6 – третбутилфенол), бундан ташқари крезоллар гербицидлар, крезол – альдегид смолалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

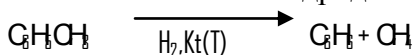
Толуолни сульфат, нитрат кислоталари аралашмаси ёрдамида нитролашда реакция одатда 3 босқичда кетиб, портловчи модда ҳосил бўлади (2,4,6 – тринитротолуол):



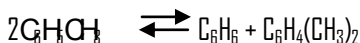
Толуолни оксидлаб бензальдегид олинади. Бўёқ синтези ва парфюмерияда қўлланилади. Бензальдегид толуолни метил гуруҳи бўйича хлорлаб ҳам олинishi мумкин. Ҳосил бўлган бензилхлорид сўнг гидролизланади:



Толуолнинг кўп қисми бензол ишлаб чиқаришда ишлатилиб, термик ёки каталитик гидродеалкиллаш жараёни кетади.

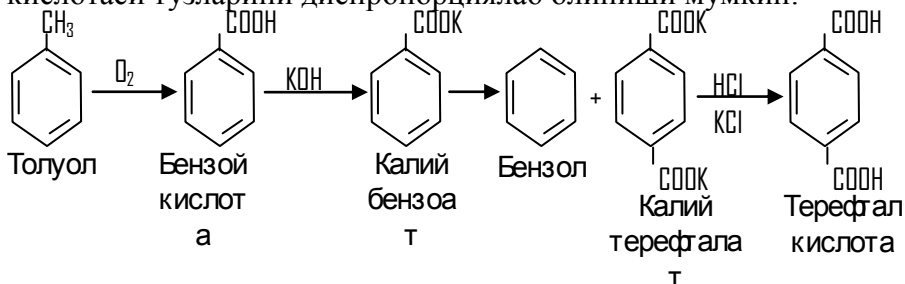


Гидродеалкиллаш жараёни билан бошқа саноат жараёни – толуолни диспропорциялаш (трансалкиллаш) жараёни ўзаро рақобат қилади:



Суюқ фазада нисбатан қуйи ҳарорат ( $\approx 300^{\circ}C$ ) да, 4,4 МПа босимда диспропорцияланиш жараёнини юқори активликка эга бўлган цеолит катализаторларида олиб борилади.

Толуол асосида – терефтал кислотасини олишни турли жараёнлари ишлаб чиқилган. Терефтал кислота бензой кислотаси тузларини диспропорциялаб олиниши мумкин:



Диспропорцияланиш реакциясини  $CO_2$  атмосферасида  $350 - 450^{\circ}C$  да ва  $1 \div 10$  МПа босимда кадмий ёки руҳ катализатори иштирокида олиб борилади.

#### 1.4. Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар

##### 1.4.1. Умумий маълумотлар

Хом нефть ва табиий газларда тўйинмаган бирикмалар (алкенлар, ди-, три- ва полиенлар, алкинлар) бўлмайди. Улар нефтни қайта ишлаш жараёнларида ҳосил бўлади. Тўйинмаган

бирикмалар – асосий органик ва нефткимёвий синтезда энг зарур хом ашёлардан биридир.

Тўйинмаган бирикмаларни олишнинг икки гуруҳи мавжуддир:

1. Тўйинмаган бирикмалар – ёнаки маҳсулот бўлган жараёнлар.
2. Уларни максимал ишлаб чиқаришга йўналтирилган махсус жараёнлар.

Биринчи гуруҳ жараёнларига термик ва каталитик крекинг, нефть қолдиқларини кокслаш жараёнлари бўлиб, уларнинг асосий мақсади – ёқилғи ва нефть кокси ишлаб чиқаришдир.

Иккинчи гуруҳ жараёнлари пиролиз, қуйи молекуляр алкенларнинг полимеризацияси, алканларни дегидрирлаш ва металл – органик катализаторлар иштирокида алкенлар синтезларини ўз ичига олади.

Суюқ фазадаги термик крекинг газида (470 – 520<sup>0</sup>С; 2 – 5 МПа) тахминан 20 % (ҳажмий), буғ фазадаги термик крекинг газида (530-600<sup>0</sup>С; 0,1÷0,5 МПа) ва пиролиз (670-900<sup>0</sup>С; 0,1 МПа) газларида 30 – 50% (ҳажмий) миқдорда тўйинмаган бирикмалар мавжуддир. Нефть хом ашёсини термик ишланганда ҳосил бўладиган газларнинг таркиби қуйидаги жадвалда берилган.

12-жадвал

Нефть хом ашёсини термик ва термокаталитик қайта ишланганда ҳосил бўладиган газларнинг таркиби, % (ҳажмий).

| Компонентлар                  | Термик крекинг | Кокслаш | Пиролиз | Каталитик крекинг |
|-------------------------------|----------------|---------|---------|-------------------|
| 1                             | 2              | 3       | 4       | 5                 |
| H <sub>2</sub>                | 0,4            | 1-2     | 10      | 1,0-1,5           |
| <b>Алканлар</b>               |                |         |         |                   |
| CH <sub>4</sub>               | 16-20          | 20-30   | 40-45   | 8-12              |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 19-20          | 15-20   | 6-10    | 8-10              |

| 1                 | 2     | 3     | 4     | 5     |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_3H_8$          | 25-28 | 5-10  | 1-2   | 10-15 |
| Изо – $C_4H_{10}$ | 5-7   | 3-5   | 1-2   | 20-25 |
| $C_4H_{10}$       | 9-10  | 10-15 | 1-2   | 8-12  |
| <b>Алкенлар</b>   |       |       |       |       |
| $C_2H_4$          | 2-3   | 10-15 | 20-30 | 2-3   |
| $C_3H_6$          | 9-10  | 20-25 | 12-15 | 10-15 |
| $C_4H_8$          | 9-10  | 10-15 | 1-2   | 15-20 |
| $C_4H_6$          | 1-5   | -     | 3-10  | -     |

Жадвал маълумотидан кўриниб турибдики, термик жараён алкенлари ичида этилен ва пропиленлар кўпроқдир. Бутилен ва бутадиең бирмунча сезиларли микдорда мавжуддир. Каталитик крекинг газларида алкенларнинг микдори 25% (ҳажм.) ва ундан ортиқдир. Алканлар изобутанни (25% ҳажмийгача) юқори микдордалиги билан фаркланадилар.

Тўйинмаган углеводородлар нефтни термик ва каталитик қайта ишлаш суюқ маҳсулотлари таркибида ҳам мавжуддир. Масалан, суюқ фазадаги термик крекинг бензинида 30-35% (массавий), бензиннинг буғ фазадаги крекигида 40-45% ва каталитик крекинг бензинида 10% га яқин микдорда тўйинмаган углеводородлар бўлади.

#### 1.4.2. Тўйинмаган углеводородларнинг хоссалари

Оддий шароитларда қуйи алкенлар  $C_2 - C_4$  газ,  $C_5 - C_{17}$  – суюқлик, ундан юқори молекуляр алкенлар эса қаттиқ моддалардир.

Қуйи алкенларнинг айрим хоссалари 13-жадвалда келтирилган.

Критик ҳарорат маълумотларидан кўриниб турибдики, қуйи ҳарорат ва юқори босимда этиленни суюқ ҳолатга ўтказиш мумкин. Бошқа алкенлар эса босим остида сув билан совитиш орқали суюладилар. Нефтни қайта ишлаш саноат жараёнларида алкенлар алканлар билан аралашма ҳолида олинадилар.

Уларнинг хоссалари сезиларли фарқланади ва шу боис, индивидуал бирикмаларни ажратишда ва ажратиб олишда ишлатилади. Нормал тузилишли 1 – алкенлар мос алканларга нисбатан пастроқ қайнаш ва эриш ҳароратларига эга, бироқ пентан ва

13-жадвал

Қуйи алкенларнинг хоссалари

| Углеводородлар | $t_{\text{критик}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{қайн}}, ^\circ\text{C}$ | $P_{\text{критик}}, \text{МПа}$ | Ҳаво билан портлаш хавфи бор концентрация чегараси, % (ҳажм.) |
|----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---|
| Этилен         | 9,9                                 | -103,7                            | 5,05                            | 3,0 – 31  |
| Пропилен       | 91,8                                | -47,7                             | 4,56                            | 2,2 – 10,3  |
| 1-Бутен        | 146,2                               | -6,3                              | 3,97                            | 1,6 – 9,4   |
| Цис-2-бутен    | 157,0                               | 3,7                               | 4,10                            | 1,6 – 9,4   |
| Транс-2-бутен  | -                                   | 0,9                               | -                               | 1,6 – 9,4   |
| Изобутилен     | 144,7                               | -7,0                              | 3,95                            | 1,8 – 9,6   |

1 – пентенлар мисолида (14-жадвалга қаранг) юқорироқ зичлик ва синдириш кўрсаткичига эгадирлар.

14-жадвал

Турли тузилишга эга бўлган алкенларнинг физик хоссалари

| Углеводородлар          | $\rho, \text{кг/м}^3$ | $t_{\text{эриш}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{қайн.}}, ^\circ\text{C}$ |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Пентан                  | 626,0                 | -129                              | 36                                 |
| 1 – Пентен              | 641,0                 | -165                              | 30                                 |
| 2,3 – Диметил – 2-бутен | 708,8                 | -75                               | 73                                 |
| 1 – Гексен              | 674,0                 | -140                              | 63                                 |

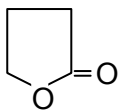
Турли тузилишга эга бўлган алкенларнинг хоссаларини таққослаш куйидаги хулосага олиб келади:

Симметрик тузилишга эга бўлган тармоқланган алкенлар бошқа изомерларга нисбатан (жадвалга қаранг) юқорирок қайнаш ва эриш ҳароратларига, ҳамда юқорирок зичликка эгадир.

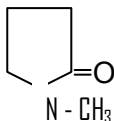
Алкенларнинг цис – изомерлари транс – изомерларига нисбатан юқорирок қайнаш ҳарорат билан характерланадилар.

### 1.4.3. Алкенларни ажратиб олиш

Ушбу босқич кўпинча аввалдан этан – этилен ва пропан – пропилен фракциялари ажратиб олингандан сўнг амалга оширилади. Ацетилен ва метилацетиленни селектив эритувчилар ёрдамида абсорбциялаб ҳам ажратиб олиш мумкин. Селектив абсорбентлар сифатида метанол, ацетон,  $\gamma$  - бутиролактон, диметилформаид (( $\text{CH}_3$ ) $_2$ NCHO), N – метилпирролидонлар ишлатилади.



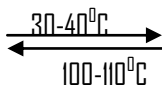
$\gamma$  - бутиролактон



N – метилпирролидон

Пиролиз маҳсулотларини ажратиш куйидаги асосий босқичлардан иборат:

1. Пиролиз газининг компрессияси ва ундан  $\text{C}_5$  – ва ундан юқори углеводородларни ажратиш. Кўп босқичли компрессорларда газни 3,5 – 4 МПа босимгача сиқиб ва босқичлараро пиролиз газларини сепарациялаб асосий массадан конденсирланувчи юқори углеводородларни ва сувни ажратиб оладилар.
2. Пиролиз газини  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  ва олтингугурт – органик бирикмалардан тозалаш. Пиролиз газлари  $\text{H}_2\text{S}$  дан этаноламиннинг сувли эритмасида абсорбциялаб,

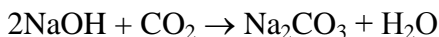
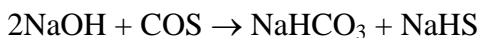
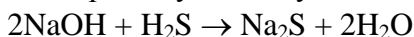




тозаланадилар. Бунда ушбу жараён қуйидаги тузнинг ҳосил бўлиши билан кетади:



Пиролиз хом ашёсида олтингугурт миқдори 0,1% (массавий) дан кам бўлса, газларни  $\text{H}_2\text{S}$  дан ва  $\text{CO}_2$  дан тозалаш жараёнини ишқорнинг сувли эритмаси билан ювиш орқали амалга ошириш мумкин. Бунда  $\text{COS}$  ҳам қисман йўқотилади:



3. Пиролиз газларини қуриштиш. Ушбу жараёнда диэтиленгликол ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ёрдамида сув абсорбцияланади ва сўнгра қолдиқ – намлик  $\text{NaA}$  цеолитида қуриштилади.
4. Ацетилен ва унинг ҳосилаларини йўқотиш палладийли ёки никелькобальтхромли катализатор иштирокида селектив гидрирлаш орқали амалга оширилади.
5.  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  фракцияларини ажратиш ва концентрланган алкенларни олиш. Пиролиз газларини тор углеводород фракцияларига ажратиш ва улардан концентрланган алкенларни ажратиш олиш ректефикация йўли билан амалга оширилади. Газ ажратишнинг тахминий шароитлари ва калит жуфт компонентларининг ўртача нисбий учувчанлик коэффициенти  $\alpha_{\text{ўр}}$  қуйидаги жадвалда келтирилган.

15-жадвал

Калит жуфт компонентларнинг ўртача нисбий учувчанлик коэффициенти

| Калит<br>компонентлар | P, МПа | $t^0$ , С | $\alpha_{\text{ўртача}}$ |
|-----------------------|--------|-----------|--------------------------|
|-----------------------|--------|-----------|--------------------------|

| Енгил                          | оғир                               |      | конден-<br>саторда | қайтар-<br>гичда |      |
|--------------------------------|------------------------------------|------|--------------------|------------------|------|
| CH <sub>4</sub>                | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>      | 3,43 | -92,8              | -7,8             | 5,3  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>      | 2,06 | -27,8              | -5,6             | 1,48 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>      | 2,06 | -5,6               | 55,6             | 3,0  |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>      | 1,54 | 37,8               | 43,3             | 1,15 |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 1,37 | 37,8               | 82,2             | 2,06 |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | изо-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 0,36 | 37,8               | 71,1             | 2,20 |

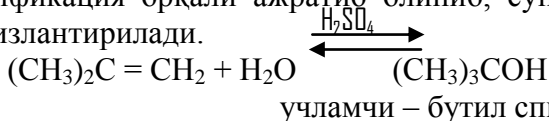
Пиролизни тозаланган газидан водород ва метанни ажратиб олиш замонавий қурилмаларида қуйи босим остидаги, қуйи ҳароратли ректификация жараёни ишлатилади. Жадвал маълумотларидан кўришиб турибдики, метан – этилен калит қўшалок компоненти учун нисбий учувчанлик коэффициенти етарли юқоридир. Уларни ажратиш учун метан колоннаси тахминан 30 ликопчага эгадир. Деэтанзация – этан – этилен фракциясини ажратиш (калит компонентлар этан ва пропилен) ҳам нисбатан осон амалга оширилади. Бунда колонна тахминан 40 ликопчага эга бўлади. Этиленни этан – этилен фракциясидан ажратиб олиш мураккаброқ вазифа. Ректификация жараёни 110 – 120 ликопчали колоннада флегма сони  $4,5 \div 5,5$  га тенг бўлганда яхши кетади. Тоза пропилен ажратиб олиш учун 200 ликопчага эга флегма сони 10 га яқин бўлган эффективрок колонналар талаб қилинади.

Пропиленни ажратиб олишнинг бошқа қатор усуллари ҳам таклиф қилинган: экстрактив ректификация, силикагел ва алюмогелларда адсорбция, қутбланган эритувчилардаги мис (I) тузлари эритмаси билан хемосорбция. Пропиленни микробиологик тозалаш ҳам мумкин: пропан – пропилен фракцияси ва ҳаво микробиологик эритма орқали ўтказилади. Бунда пропан микроорганизмлар учун озуқа манбаи бўлиб хизмат қилади. Эритмада биомасса йиғилиб боради, пропилен эса тозаланган ҳолда чиқади. Бироқ пропиленни ушбу усул бўйича ажратиб олиш саноат кўламига чиқа олмади. Ҳозирча энг иқтисодий жараён – ректификация бўлиб қолмоқда.

C<sub>4</sub> – фракциясини одатдаги ректификация билан индивидуал углеводородларга ажратиш мумкин эмас, чунки компонентларни қайнаш ҳароратлари ўзаро яқин ва азеотроп аралашмалар ҳосил бўлади. Бутанни дегидрирлаш маҳсулотларидан бутиленларни ажратиб олиш учун экстрактив ректификация қўлланилади ва селектив эритувчилар бўлмиш ацетонитрил, диметилформаид, диметилацетаид, N – метилпирролидонлар ишлатилади. Ҳозирда кўпчилик хориж қурилмаларда (шу жумладан, Ўзбекистонда ҳам) ушбу эритувчилар кичик селективликка эга бўлган фурфурол ва ацетон ўрнида ишлатилаяпти.

C<sub>4</sub> – фракциядан изобутиленни ажратиб олиш усуллари уни нормал бутиленларга нисбатан юқорироқ реакцион қобилиятига асосланган бўлиб, 6 C-H – боғларини кўшбоғ билан ўзаро таъсирлашуви орқали тушунтириш мумкин. Изобутиленни 60% ли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> даги абсорбция тезлиги 2 – бутенниқига нисбатан 150 – 200 баробар юқори, 1 – бутенниқига нисбатан эса тахминан 300 баробар кўп.

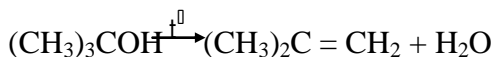
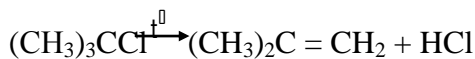
Жараённинг 40 – 45% ли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> қўллангандаги модификацияси юқорироқ селективликка эга бўлиб, полимерларнинг камроқ ҳосил бўлишига олиб келади. Бунда изобутилен гидратланиб учламчи – бутил спиртига айланади ва ректификация орқали ажратиб олиниб, сўнг бошқа аппаратда сувсизлантирилади.



Саноатда изобутиленни ажратиб олишнинг бошқа усули ҳам қўлланилиб, у HCl билан (металл хлориди иштирокида) ўзаро таъсирига асосланган.



Учламчи – бутилхлорид ва учламчи – бутил спирти аралашмаси ҳосил бўлади, улар ажратилади ва 85 – 120<sup>0</sup>С гача иситилиб, тоза изобутилен ажратиб олинади:



Изобутиленни иқтисодий энг яхши ажратиб олиш усули – бутиленни цеолитлардаги адсорбциясидир. Ушбу усул орқали олинган изобутилен 99,9% тозалikka ва конверсия даражаси 99% (ҳажмий) дан ортиқ бўлади.

#### 1.4.4. Алкенларнинг кимёвий хоссалари

Алкенлар реакцияга ўта қобилиятли бирикмалардир. Қуйида уларнинг энг зарур реакцияларини кўриб ўтамиз.

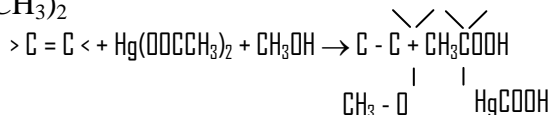
##### 1.4.4.1. Водородни бириктириб олиш



Ўта майдаланган платина ёки палладий иштирокида хона хароратида водород алкенларга бирикади. Реакция аналитик аҳамиятга эга. Ушбу шароитларда арен углеводородлар гидрирланмайдилар. Шундай қилиб, алкенларнинг миқдорини ушбу йўл билан аниқлаш мумкин. Масалан, крекинг бензинларида.

Алкенларнинг симоб (II) ацетати ва олтингугурт (I) хлорид  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  билан реакциялари ҳам аналитик аҳамиятга эга.

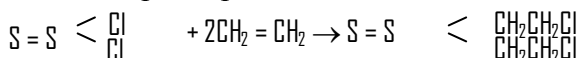
А) Симоб ацетатининг бирикиши:



Метоксиэтан - симоб ацетати

Ушбу усул бўйича алкенларни бошқа углеводородлардан ажратиш ва уларни тоза ҳолда ажратиб олиш мумкин.

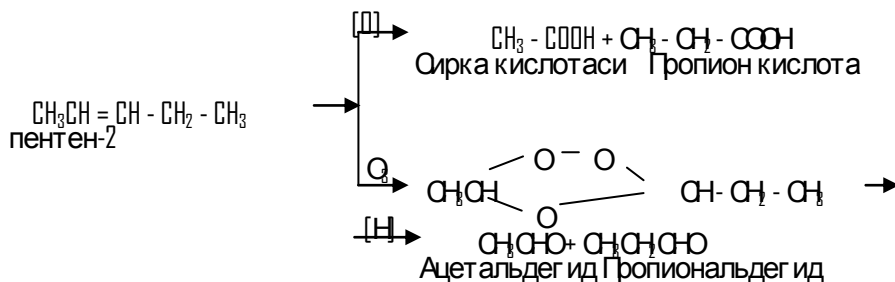
Б)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ни бириктириш:



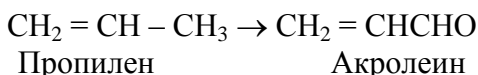
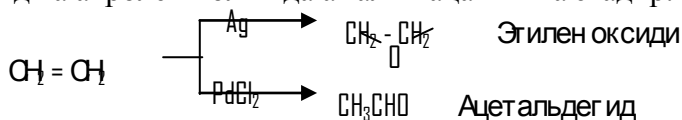
Ушбу реакция ҳам алкенларни нефть маҳсулотларидан микдоран ажратиб олишга хизмат қилади.

### 1.4.4.2. Алкенларни оксидлаш ва озонлаш

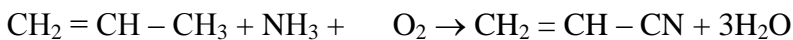
Ушбу реакциялар олефинлардаги қўшбоғнинг ўрнини ҳосил бўлаётган маҳсулотлар таркиби бўйича белгилашга ёрдам беради.



Бундан ташқари оксидлаш реакциялари этилен оксиди, ацетальдегид ва акролеин олишда амалий аҳамиятга эгадир.

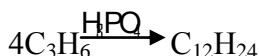


Пропилен ва аммиак аралашмаси оксидланганда (оксидлаб аммонолиз қилиш) акрилонитрил ҳосил бўлади ва у синтетик каучук ва кимёвий тола олишда зарур мономер ҳисобланади.

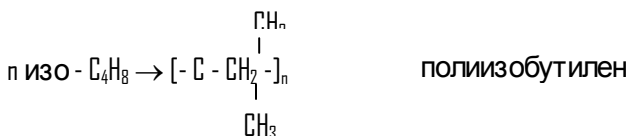
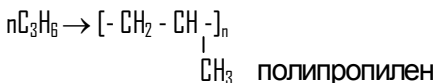
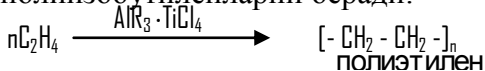


Акрилонитрил

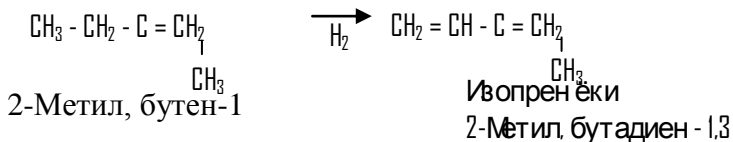
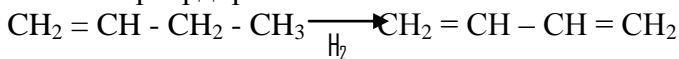
Алкенларни қайта ишлаш саноат жараёнларидан полимеризация, дегидрирлаш, хлорлаш ва гидро – хлорлаш, гидратация, алкиллаш, оксосинтезларни кўрсатиб ўтиш мумкин. C<sub>6</sub> – C<sub>15</sub> алкенларни саноат миқёсида ишлаб чиқариш ҳамда юқори октан сонли бензин компонентларини олишда қуйи молекуляр олигомерлар (димерлар, тримерлар, тетрамерлар) алкенларни полимерлаб олинади:



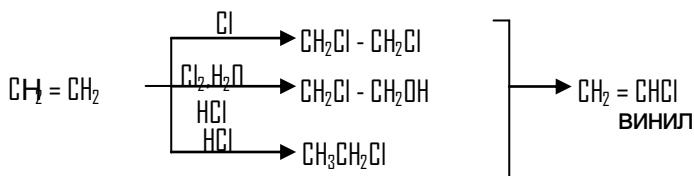
Алкенларни юқори молекуляр полимерларгача полимерлаш қимматбаҳо полимер материаллари – полиэтилен, полипропилен ва полиизобутиленларни беради:



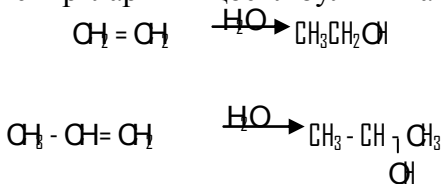
Бутилен ва изоамиленларни дегидрирлаганда 1,3 – бутадиеи ва изопренлар ҳосил бўлиб, каучуклар синтезида улар асосий мономерлардир.



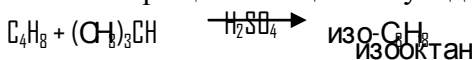
Этилен ва пропиленларни хлорлаш ва гидрохлорлаш айрим эритувчи ва оралиқ маҳсулотларни олишда аҳамиятли усуллардир:



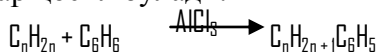
Нордон катализаторлар иштирокида алкенларнинг гидратацияси спиртларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



Алкенларни тармоқланган алканлар билан алкиллаганда юқори октанли мотор ёқилғиси ҳосил бўлади:

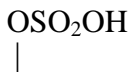


Моноциклик аренларни алкенлар билан алкиллаганда алкилбензоллар ҳосил бўлади:



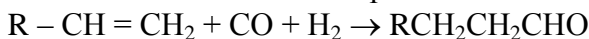
Алкилбензоллар асосий органик синтез саноатининг қимматли хом ашёсидир.

Юқори алкенларга сульфат кислота бириктирилганда (сульфурлаш реакцияси)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нинг нордон эфирлари ҳосил бўлади ва ушбу алкилсульфатлар синтетик ювиш воситаларини олишда қўлланилади.





Кобальт катализатори иштирокида алкенларнинг углерод оксиди ва водород билан реакцияси (оксосинтез) альдегидлар ишлаб чиқаришда катта ахамиятга эгадир:

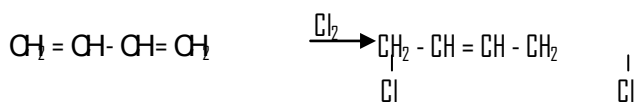


Альдегидларнинг кейинги босқичда қайтарилиши натижасида мос равишда бирламчи спиртларни олиш имкониятини беради.

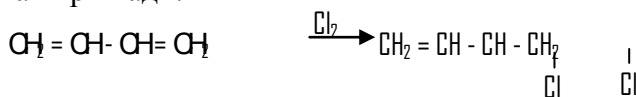
### 1.4.5. Алкадиенларнинг кимёвий хоссалари

Буғ фазадаги крекинг ва пиролиз маҳсулотларида 5 – 10% (масс.) гача алкадиенлар мавжуд. Ушбу конъюгирланган (ўзаро таъсирлашган) боғли алкадиенлар асосан қуйидагилардир:

1,3 – бутадиен, 1,3 – пентадиен (пиперилен), циклопентадиен. Ўзаро таъсирлашган боғли бирикмаларнинг энг асосий хусусиятлари – алоҳида қўшбоғли бирикмаларга нисбатан уларнинг юқорироқ реакцияга киришувчанлик қобилиятидир. Ўзаро таъсирлашган икки қўшбоғли моддалар айрим ҳолларда яхлит бир тўйинмаган система каби ўзини тутади. Масалан, ўзаро таъсирлашган боғли моддаларга бирикиш реакциялари чеккалардаги 1,4 – углеродларга кетиб, 2,3 ҳолатдаги углеродларда эса янги қўшбоғ вужудга келади:

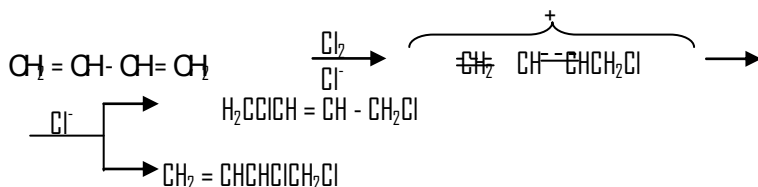


Фақат оз миқдордаги бутадиенгина алкенларга ўхшаб реакцияга киришади.



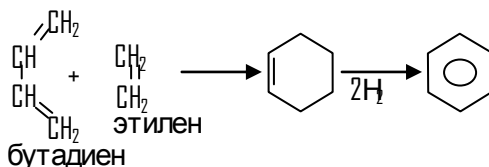


Реакция икки босқичда бориб, оралиқ маҳсулот аллил иони ҳосил бўлиши билан кетади:

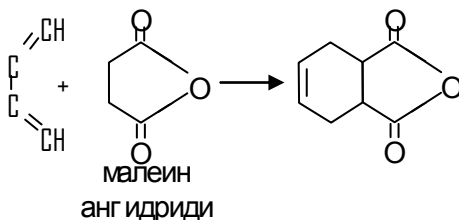


Ўзаро таъсирлашган боғли алкадиенлар ўзига хос реакцияси диен – синтези (Дильс – Альдер реакцияси) дир.

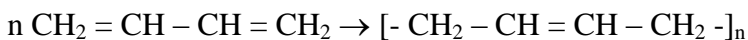
Алканларни термик қайта ишлашда аренларнинг ҳосил бўлиши ушбу реакция асосидадир, деб ҳисоблайдилар:



Нефть таркибидаги алкадиенларни миқдоран аниқлашда диенларнинг малеин ангидриди билан конденсация реакцияси ишлатилади:



Ўзаро таъсирлашган боғли диен углеводородларнинг жуда зарур хусусиятларидан бири – уларнинг полимеризация реакцияларига ўта осон киришишидир. Айрим диенларнинг полимерланишида жуда катта занжирлар ҳосил бўлади.



Ушбу типдаги реакциялар синтетик каучук олиш асосида ётади. Энг кўп саноат аҳамиятига эга бўлган икки алкадиен: 1,3 – бутадиен ва уни гомологи 2 – метил 1,3 – бутадиенлардир.

### 1.4.6. Ацетиленнинг хоссалари

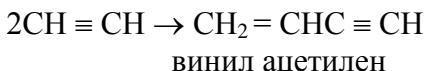
Ацетилен табиий шароитда газ,  $- 83,8^{\circ}\text{C}$  ҳамда 0,1 МПа босимда конденсириланади. Критик ҳарорати  $35,5^{\circ}\text{C}$  ва критик босими 6,2 МПа га тенг. Бошқа углеводород газлари каби ацетилен ҳаво ва кислород билан портлаш хавфи бор аралашма ҳосил қилади. Ушбу чегара концентрацияси жуда кенг бўлиб, ҳажмий нисбатлар ҳаво:  $\text{C}_2\text{H}_2 = 1:2,0$  дан то 1:81 гача. Ацетиленнинг портлаш хавфи унинг айрим металллар (Cu, Ag) билан портлашга хавfli бирикмалар – ацетиленидларни ҳосил қилиши билан чуқурлашади. Масалан,  $\text{CuC} \equiv \text{CCu}$  бирикмаси.

Ацетиленнинг бошқа техник зарурий хоссаларидан бири бўлиб унинг сувдаги ва органик моддалардаги эрувчанлиги хизмат қилади. Ушбу хусусияти уни олишда, сақлашда ҳамда кам концентрацияли газлар аралашмасидан, айниқса, уни ажратиб олишда аҳамият касб этади.

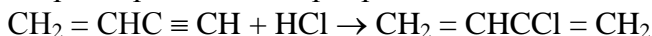
Алкинлар ўзларининг юқори реакция қобилиятларига кўра кўпчилик кимёвий реакцияларга - полимеризация, бирикиш, конденсация ва бошқа жуда кўп реакцияларга киришадилар.

Ацетиленнинг полимеризацияси реакцияни олиб бориш шароитига боғлиқ ҳолда турлича кетади.

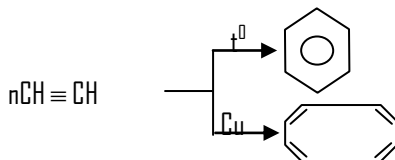
Ацетилен  $\text{CuCl}$  ва  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ларни хлорид кислотадаги эритмалари орқали  $80^{\circ}\text{C}$  ҳароратда ўтказилса, винил ацетилен ҳосил қилади:



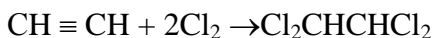
Ушбу реакция амалий аҳамиятга эга. Винил ацетилен  $\text{HCl}$  ни осонгина бириктириб олиб хлоропренга айланади.



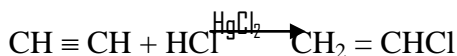
Ацетилен циклик бирикма (бензол, циклооктатетраен ва бошқалар) ҳосил қилиб полимерланиши мумкин:



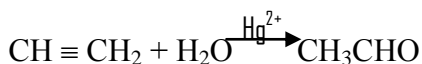
Қатор эритувчилар синтезида ацетиленга галогенларнинг бирикиш реакцияси ишлатилади.



Саноатда ацетиленни гидрохлорлаш орқали, пластмассалар тайёрлашда ҳам ашё бўлиб хизмат қилувчи, винилхлорид олинади:



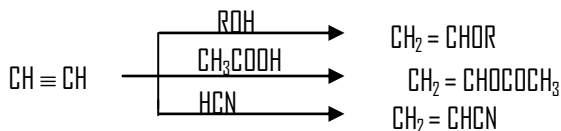
Ацетиленнинг гидратациясида ацетальдегид ҳосил бўлади. Реакция симоб тузларини каталитик таъсири остида ўтади. Ушбу реакция Кучеров томонидан очилган бўлиб, одатда унинг номи билан аталади.



Ацетальдегид – сирка кислотаси, унинг эфирлари ва бошқа қимматли маҳсулотлар ишлаб чиқаришда ҳам ашёдир.

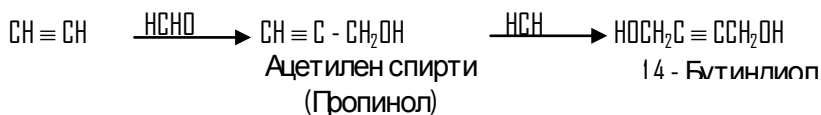
Ацетиленга ҳаракатчан водород атомли бирикмаларни бириктириш реакциялари (виниллаш) винилли эфирлар, винилацетат, акрилонитрилларни олиш усули сифатида қўлланилади:

Реакция маҳсулотларида винил гуруҳининг бўлиши уларга полимеризацияланиш қобилиятини беради ва шу сабабли улар

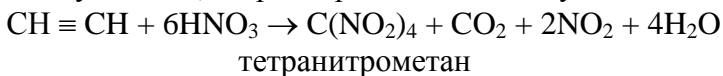


пластмассалар ишлаб чиқаришда мономер сифатида ишлатилади. Энг кўп аҳамият касб этганлари – оддий винил эфирлар  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ , винилацетат  $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ , акрилонитрил  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  лардир.

Карбонил бирикмалар билан конденсация реакциялари алкин спиртлар ва гликоллаarning ҳосил бўлишига олиб келади. Шундай йўл билан ацетилен ва формальдегидлардан пропаргил спирти ва 1,4 – бутиндиоллар олинади:



Ацетиленни нитрат кислота билан нитролаганда уч боғ узилиши кузатилиб, тетранитрометан ҳосил бўлади.



Нефткимё саноати учун ҳозирда энг кўп аҳамиятга эга бўлган углеводородлар: этилен, пропилен, бутадиен ва бензоллардир. Улар асосида жуда кўп нефткимёвий маҳсулотлар олинади.

## 1.5. Нефтнинг гетероатомли бирикмалари

Ҳамма нефтлар таркибида углеводородлардан ташқари анчагина миқдорда гетероатомли бирикмалар мавжуддир. Ушбу бирикмалар ўз молекулаларида олтингугурт, кислород, азот сақлаши мумкин. Кўрсатиб ўтилган элементларнинг миқдори нефтнинг ёшига ва келиб чиқишига боғлиқдир.

Олтингугурт миқдори 0,02 дан 7 % (масс.) гача бўлиши мумкин ва ушбу кўрсаткич бўйича олтингугурт бирикмаларининг нефтдаги миқдори тахминан  $0,2 \div 70\%$  га тўғри келади.

### Айрим нефтларнинг тавсифи ва элемент таркиби

| Нефть       | М   | $\rho_4^{20}$ | Таркиби, % (масс.) |       |      |      |      |                          |                   |
|-------------|-----|---------------|--------------------|-------|------|------|------|--------------------------|-------------------|
|             |     |               | С                  | Н     | S    | О    | N    | Силикагелл<br>и смолалар | Асфаль-<br>тенлар |
| Туймазин    | 235 | 0,8560        | 85,56              | 12,70 | 1,44 | 0,15 | 0,14 | 9,60                     | 3,40              |
| Ромашкин    | 232 | 0,8620        | 85,13              | 13,00 | 1,61 | 0,09 | 0,17 | 10,24                    | 4,00              |
| Кўтуртепа   | 293 | 0,8580        | 86,12              | 13,19 | 0,27 | 0,28 | 0,14 | 6,40                     | 0,73              |
| Уст – балиқ | 284 | 0,8704        | 86,17              | 12,37 | 1,25 | 0,13 | 0,08 | 6,00                     | 2,19              |
| Самотлор    | 194 | 0,8426        | 86,23              | 12,71 | 0,63 | 0,25 | 0,10 | 10,00                    | 1,36              |
| Марков      | -   | 0,7205        | 83,60              | 16,12 | 0,04 | 0,23 | 0,01 | 0,70                     | 0                 |
| Уч қизил    | -   | 0,9620        | -                  | -     | 6,32 | -    | 0,82 | 34,80                    | 3,90              |
| Арлан       | -   | 0,8918        | 84,42              | 12,15 | 3,04 | 0,06 | 0,33 | 16,60                    | 5,80              |
| Муханов     | 215 | 0,8404        | 85,08              | 13,31 | 1,30 | 0,21 | 0,09 | 8,96                     | 3,80              |
| Жирнов      | 245 | 0,8876        | 86,10              | 13,44 | 0,23 | 0,17 | 0,06 | 4,70                     | 0,60              |
| Долин       | 206 | 0,8476        | 84,40              | 14,50 | 0,20 | 0,72 | 0,18 | 14,30                    | 0,64              |
| Прорвин     | 282 | 0,8703        | 86,17              | 12,37 | 1,25 | 0,13 | 0,08 | 6,00                     | 2,19              |

Нефть таркибидаги азот сақловчи бирикмалардаги азотнинг миқдори ундан ҳам кам бўлиб 1,7% (масс.) гача етиши мумкин. Масалан, Ўзбекистоннинг Уч қизил нефтида азотнинг миқдори 0,82% (масс.) ни ташкил қилади.

Айрим нефтларнинг элемент таркиби ва бошқа маълумотлар жадвалда келтирилган.

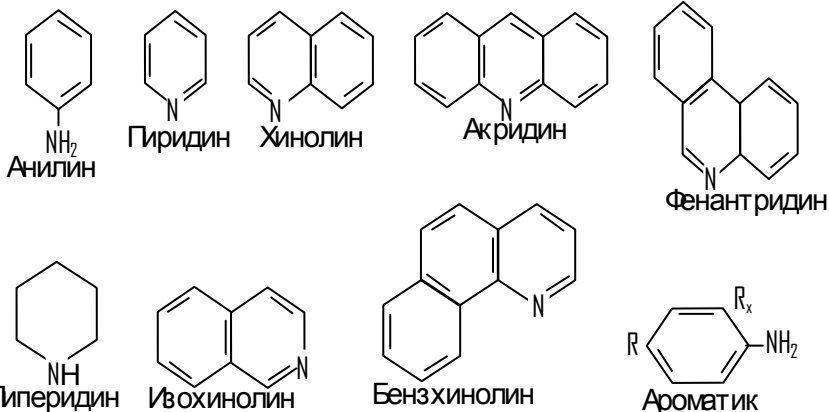
### 1.5.1. Нефтнинг азот сақловчи бирикмалари

Нефть таркибида азот бирикмалари кислородли ва олтингугуртли бирикмаларга нисбатан анчагина кам миқдорда бўлиб, одатда 0,02÷0,56% (массавий) миқдорда бўлади. Улар бошқа гетероатомли бирикмалар каби фракцияларда нотекис тақсимланган бўлиб, кўпинча уларнинг ярмидан кўпи смола – асфальтен қисмида мавжуд.

Нефтнинг азотли бирикмалари ўзларининг кимёвий хоссаларига асосан азотли асосларга ва ажратиш ҳамда идентификация қилиш оғир муаммо бўлган азот – сақловчи нейтрал бирикмаларга бўлинади.

Азотли асос бирикмалар кислоталар ёрдамида нефть таркибидан осонгина ажратиб олинади. Нейтрал азот – сақловчи бирикмаларни эса ажратиб олиш ва уларни идентификация қилиш оғир муаммодир.

Қуйида энг кўп ўрганилган азотли асослар ҳақида маълумот келтирилган.





Карбазол, бензокарбазол ҳосилаларининг миқдори юқори қайнайдиган фракциялар (450-540<sup>0</sup>С) да ортиб бориб, азотли бирикмаларнинг асосий қисмини ташкил қилади. Ундан ташқари, оғир нефть қолдиқларида порфиринлар (метин кўприги орқали боғланган 4 пиррол ҳалқаси) ва кислота амидлари мавжуддир. Бензин фракцияларида азот амалда аниқланмайди. Азотли бирикмалар азотли асосларининг кўпчилик қисми дизель ва кенг газойл фракцияларида йиғилган. Азотли бирикмаларининг асосий массаси 500<sup>0</sup>С гача хайдалувчи фракциядан сўнг қолган қолдиқда кузатилиб, асосан карбазол ва пиррол ҳосилаларидан, яъни, нейтрал азотли бирикмалардан иборат бўлади. Азотли асосларга эса қолдиқдаги азотнинг 1/3 қисми тўғри келади.

### **1.5.2. Нефтнинг олтингугурт сақловчи бирикмалари**

Ҳозирда нефть захираларининг дунё бўйича кўпчилик қисми олтингугуртли ёки юқори олтингугуртли ҳисобланади. Ушбу нефтларни қайта ишлаш ва нефть маҳсулотларини ёқилғи сифатида ишлатиш кўшимча харажатлар билан боғлиқ. Бензин таркибида олтингугурт миқдорининг 0,033% дан 0,15% (массавий) га кўтарилиши моторлар қувватини 10,5% га пасайтиради, ёқилғи сарфини 12% га, двигателларнинг капитал таъмирланишини 2 мартага, ўртача таъмирлаш муддатини эса 2,1 мартага оширади. Ушбу ҳолатларда таъмирлаш давридаги тўхташларни компенсациялаш учун мавжуд машиналар паркини 1,7 мартага ошириш лозим. Худди шундай зарар олтингугуртли дизель ёқилғиларини ишлатилганда ҳам кузатилади. Эксплуатация зараридан ташқари, олтингугуртли ёқилғиларни ишлатиш атмосфера – муҳитга катта зарар етказди; двигателларда уларнинг ёниши оқибатида олтингугурт оксидлари ҳосил бўлиб, ўсимликларга ва одам организмига ўта зиён келтиради. Шу боис 50-йиллардан бошлаб бизда ва чет элда жуда юқори суръат билан нефть маҳсулотларини



олтингургуртли бирикмалардан тозалаш жараёнлари ривожлана бошлади.

Волга – Урал, Ғарбий Сибирь, Жанубий Ўзбекистон ва Қозоғистоннинг айрим нефтлари таркибида 1 – 2% (масс.) олтингургурт мавжуд. Юқоридаги натижаларга биноан нефтнинг олтингургуртли бирикмалари таркибини чуқур ўрганиш ва уларнинг хоссаларини, уларни йўқотиш усулларини ва ишлатилишини ўрганиш ва билиш талаб қилинади.

Худди кислородли бирикмалар каби нефтнинг олтингургуртли бирикмалари ҳам фракцияларга нотекис тарқалган. Қайнаш ҳароратининг ошиши билан олтингургуртли бирикмалар ҳам таркибда ошади. Олтингургуртли бирикмаларнинг 70 – 90% и оғир нефть қолдиқларида мужассамланган бўлиб, айниқса, асфальтенли – смолали қисмида кўпроқ кузатилади.

Нефтнинг олтингургуртли бирикмалари кимёвий таркиби бўйича ўта турли-тумандир. Нефтларда эриган ҳолда ҳам, коллоид ҳолатда ҳам элементар олтингургурт учратилиши мумкин. Шу билан биргаликда эриган водород сульфид, меркаптанлар (тиоспиртлар), полисульфидлар, циклик сульфидлар (тиофан типидagi) ва тиофен ҳосилалари кузатилади (жадвалга қаранг). Бундан ташқари аралаш олтингургурт – кислород сақловчи бирикмалар – сульфонлар, сульфоксидлар ва сульфон кислоталарда мавжуддир. Нефтнинг смолали – асфальтенли қисмида таркибида бир вақтда олтингургурт, азот ва кислород атомлари бўлган мураккаброк бирикмалар ҳам кузатилади. Ҳозирда нефтда 250 дан ортик олтингургурт сақловчи бирикмалар топилган. Уларнинг асосий кўпчилиги енгил ва ўрта дистиллат фракцияларидан ажратиб олинган. Нефтнинг олтингургуртли бирикмаларининг асосий қисми – юқори молекуляр масса ва қайнаш ҳароратига эга бўлиб, уларнинг кўпчилиги (70-90%) мазут ва гудрон таркибида кузатилади.

17-жадвал

Айрим нефтлардаги олтингугурт микдори

| Кон             | Олтингугурт микдори, % | Кон                   | Олтингугурт микдори, % |
|-----------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Сурахан         | 0,02-0,08              | Ромашкин              | 1,62                   |
| Доссор          | 0,11-0,15              | Тюмен (Сибирь)        | 1,5-2,0                |
| Грозный         | 0,20-0,25              | Бавлин (Татаристон)   | 1,22-2,45              |
| Майкоп          | 0,18-0,28              | Ишимбой               | 2,5-2,95               |
| Краснокамск     | 0,58-0,96              | Ставропол             | 2,58                   |
| Марков (Сибирь) | 0,46                   | Арлан                 | 2,79                   |
| Сахалин         | 0,33-1,28              | Бугуруслан            | 2,92                   |
| Ухта            | 1,12-1,24              | Хау-Доғ (Ўзбекистон)  | 3,22                   |
| Туймазин        | 1,47                   | Уч қизил (Ўзбекистон) | 1,82-6,32              |

18-жадвал

Нефтинг идентификацияланган индивидуал олтингугуртли бирикмалари.

| Углеводород синфи, гомологик қатори    | Углерод атомлари сони     | Идентификацияланган бирикмалар сони |
|--|---------------------------|-------------------------------------|
| <b>Меркаптанлар</b>                    |                           |                                     |
| Алифатик $\text{SHC}_n\text{H}_{2n+1}$ | $\text{C}_1 - \text{C}_8$ | 39                                  |
| Циклик $\text{SHC}_n\text{H}_{2n-1}$   | $\text{C}_6$              | 8                                   |

| <b>Сульфидлар</b>                                 |                   |    |
|---|-------------------|----|
| Алифатик $C_nH_{2n+2}S$                           | $C_2 - C_8$       | 46 |
| Циклик $C_nH_{2n}S$                               | $C_4 - C_{14}$    | 48 |
| Циклик $C_nH_{2n-2}S$                             | $C_7 - C_{11}$    | 21 |
| Тиоадамтан $C_nH_{2n-4}S$                         | $C_9$             | 1  |
| Ароматик $C_nH_{2n-6}S$                           | $C_{10}$          | 5  |
| Тиоинданлар $C_nH_{2n-8}S$                        | $C_8 - C_{12}$    | 21 |
| <b>Дисульфидлар ва тионилсульфидлар</b>           |                   |    |
| Алифатик $C_nH_{2n+2}S_2$                         | $C_2 - C_4$       | 3  |
| $C_nH_{2n-4}S_2$                                  | $C_8$             | 1  |
| <b>Тиофенлар</b>                                  |                   |    |
| $C_nH_{2n-4}S$                                    | $C_4 - C_9$       | 19 |
| Циклоалканотиофенлар<br>$C_nH_{2n-2}S$            | $C_7 - C_8$       | 3  |
| Бензо-, дибензо-, нафто-,<br>бензонафтотиофенлар: |                   |    |
| $C_nH_{2n-16}S$                                   | $C_8 - C_{11}$    | 16 |
| $C_nH_{2n-16}S$                                   | $C_{12} - C_{16}$ | 10 |
| $C_nH_{2n-22}S$                                   | $C_{12} - C_{13}$ | 2  |
| <b>Турли циклик структуралар</b>                  |                   |    |
| Тионотиофенлар $C_nH_{2n-8}S_2$                   | $C_7$             | 2  |
| Бензодитиофенлар<br>$C_nH_{2n-14}S_2$             | $C_8 - C_9$       | 2  |
| Аценафтенотиофенлар<br>$C_nH_{2n-18}S$            | $C_{14}$          | 2  |

19-жадвал

Юкори олтингугуртли нефтларда олтингугуртли  
бирикмаларнинг тақсимланиши.

| Регион        | Олтингургурт миқдори, % (масс.) | Олтингургуртнинг унинг умумий миқдорига нисбатан тақсимланиши |            |  |
|---------------|---------------------------------|---|------------|--|
|               |                                 | Меркаптан-лар   | Сульфидлар | Тиофен гомологлари ва юқори молекуляр структуралар |
| Бошқирдистон  | 1,9-4,0                         | 0,10  | 6-40       | 50-94  |
| Татаристон    | 0,9-4,0                         | 0-2,6   | 11-36      | 61-89  |
| Куйбишев обл. | 2,0-3,7                         | 0,09-7,3  | 7,4-24     | 69-92  |
| Оренбург обл. | 2,6-3,2                         | 0,72-2,7  | 73,-20     | 77-92  |
| Пермь обл.    | 1,0-3,1                         | 0-7,2   | 7,6-29     | 63-93  |
| Сибирь        | 0,9-3,0                         | 0-74  | 0-28       | 26-92  |

### Нефтнинг олтингургурт бўйича таснифланиши

а) Мавжуд технологик тасниф (Сергиенко томонидан таклиф этилган) бўйича нефтлар, ундаги олтингургурт миқдорига караб уч синфга бўлинади:

1. Кам олтингургуртли нефть, олтингургурт миқдори 0,5 % дан кам, нефтга нисбатан.
2. Олтингургуртли нефть, олтингургурт миқдори 0,5-2,0 % (масс.).
3. Юқори олтингургуртли нефть, олтингургурт миқдори 2 % (масс.) дан ортиқ.

б) Америка нефть институти таклифига кўра нефтлар олтингургурт миқдори бўйича [нефтга нисбатан % (масс.)] 4 гуруҳга ажратилган:

1. Олтингургуртсиз нефть, олтингургурт миқдори ( $S$ )  $\leq 0,2$  % (масс.).
2. Кам олтингургуртли нефть,  $S$  миқдори 0,2-1 % (масс.).
3. Олтингургуртли нефть,  $S$  миқдори 1-3 % (масс.).

4. Юқори олтингугуртли нефть, S миқдори 3 % (масс.)дан ортик.

20-жадвал

Турли нефтларнинг 200-250<sup>0</sup>С фракциясидаги S миқдори.

| Кон                     | Олтингугурт миқдори, %<br>(масс.) |                                 |                                  |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
|                         | умумий<br>(S <sub>ум</sub> )      | элементар<br>(S <sub>эл</sub> ) | Дисульфид<br>(S <sub>дис</sub> ) |
| Совет (Томск обл.)      | 0,22                              | 0,0001                          | 0,0034                           |
| Медведев (Томск обл.)   | 0,16                              | 0                               | 0,0022                           |
| Правдин (Тюмень обл.)   | 0,02                              | 0,0001                          | 0,004                            |
| Уст-балик (Тюмень обл.) | 0,12                              | 0,0013                          | -                                |
| Марков (Иркутск обл.)   | 0,75                              | 0,0017                          | -                                |

21-жадвал

Пулат коррозиясининг интенсивлиги (Гидротозаланган ёқилги + 0,01% меркаптанли олтингугурт, намлик)

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| Кўшимчасиз             | 1,6 г/м <sup>2</sup>  |
| Децилмеркаптанли       | 2,5 г/м <sup>2</sup>  |
| Циклогексилмеркаптанли | 13,1 г/м <sup>2</sup> |
| Бензилмеркаптанли      | 11,1 г/м <sup>2</sup> |
| n – Тиокрезолли        | 10,4 г/м <sup>2</sup> |
| α - Тионафтолли        | 17,0 г/м <sup>2</sup> |

22-жадвал

Бензин фракциясидаги меркаптанлар

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Этил меркаптан              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH                    |
| Иккиламчи – пропилмеркаптан | CH <sub>3</sub> CH(SH)CH <sub>3</sub>               |
| Иккиламчи – бутилмеркаптан  | CH <sub>3</sub> CH(SH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| Учламчи – бутилмеркаптан    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSH                 |

|   |  |
|---|--|
| $\alpha$ - Метил, пропилмеркаптан             | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{SH}$      |
| Бутилмеркаптан                                | $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$                                    |
| $\alpha$ , $\beta$ - Диметил, пропилмеркаптан | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SH}$ |
| $\alpha$ - Метил, бутилмеркаптан              | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SH}$        |
| Амилмеркаптан                                 | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$                                 |

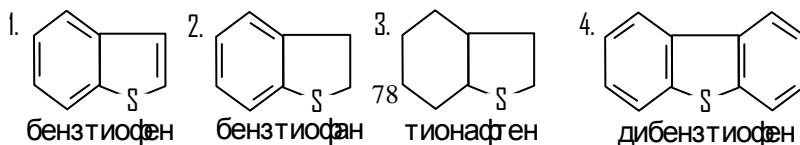
23-жадвал

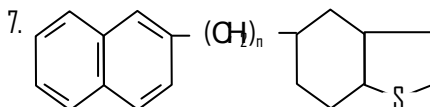
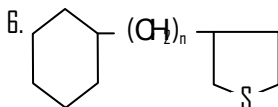
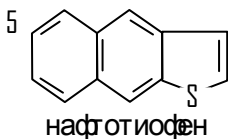
### Бензин фракциясидаги сульфидлар

| Сульфидларнинг номи               | Қайнаш ҳарорати $^{\circ}\text{C}$ |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| Диметилсульфид                    | 37,3 $^{\circ}\text{C}$            |
| Метил, этилсульфид                | 66,6 $^{\circ}\text{C}$            |
| Метил, изопропилсульфид           | 84,8 $^{\circ}\text{C}$            |
| Диэтилсульфид                     | 92,06 $^{\circ}\text{C}$           |
| Метил, пропилсульфид              | 95,5 $^{\circ}\text{C}$            |
| Этил, изопропилсульфид            | 107,4 $^{\circ}\text{C}$           |
| Этил, пропилсульфид               | 118,5 $^{\circ}\text{C}$           |
| Диизопропилсульфид                | 120,0 $^{\circ}\text{C}$           |
| Пропил, изопропилсульфид          | 132,0 $^{\circ}\text{C}$           |
| Этил, иккиламчи –<br>бутилсульфид | 135,65 $^{\circ}\text{C}$          |
| Дипропилсульфид                   | 142,8 $^{\circ}\text{C}$           |
| Пропил, изобутилсульфид           | -                                  |
| Бутил, пропилсульфид              | -                                  |

Диметилсульфид –  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ; Метил, этилсульфид –  
 $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$  ва ҳоказо

### Керосин ва мой фракцияларидаги юқори молекуляр олтингугуртли бирикмалар





6,7 – конденсирланмаган системалар ва унга ўхшашлар

Нефть ҳайдалганда ҳосил бўладиган керосин ва мой фракциялари таркибида юқори молекуляр олтингугуртли бирикмалар бўлади. Улар асосан полициклик тузилишга эгадир.

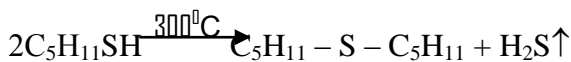
Нефтьдан индивидуал юқори молекуляр олтингугуртли бирикмаларни ажратиб олиш ўта қийин вазифадир.

Энг эҳтимолли кўп юқори молекуляр олтингугуртли бирикмалар типлари куйидагилардан иборат бўлиб, уларнинг асосий тузилиш элементлари: бензтиофен (1), бензтиофан (2), тионафтен (3), дибензтиофен (4), нафтотиофен (5), конденсирланмаган системалар ва унга ўхшашлар (6,7). Нефть таркибида тиофан ёки циклик сульфидлар (полиметиленсульфидлар) топилган бўлиб, тўйинган 5 ёки 6 аъзоли олтингугурт атомли гетероцикллардир. Шу билан биргаликда тиофен ва унинг гомологлари нефтни юқори хароратларда қайта ишлаш маҳсулотларида топилган.

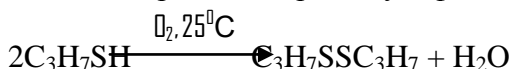
### 1.5.2.1. Меркаптанлар

Меркаптанлар ёки тиоспиртлар, янги номенклатура бўйича эса тиоллар, R – SH тузилишга эга. Метилмеркаптан (ёки метантиол) – CH<sub>3</sub>SH 5,9<sup>0</sup>C қайнаш ҳароратига эга бўлган газ. Этилмеркаптан ва юқорироқ молекуяр гомологлари сувда эримайдиган суюқлик. C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> – меркаптанларнинг қайнаш ҳарорати 35-140<sup>0</sup>C чегарасида. Меркаптанлар ўта ноҳуш ҳидга эга. Қуйи намояндаларида ушбу ҳид ўта интенсив бўлиб, этилмеркаптан учун ушбу кўрсаткич 0,6·10<sup>-4</sup> – 2·10<sup>-6</sup>% концентрацияларда кузатилади. Меркаптанларнинг ушбу хоссаси шаҳарларни газ билан таъминлаш амалиётида газ тизимидаги носозликлардан огоҳлантириш учун қўлланилади. Улар маиший газга одорант сифатида қўшилади. Нефть таркибида меркаптанлар миқдори кўп эмас.

Меркаптанлар 300<sup>0</sup>C гача қиздирилганда H<sub>2</sub>S ажратиб чиқаради ва дисульфид ҳосил бўлади. Юқорироқ ҳароратда эса у H<sub>2</sub>S га ва мос ҳолдаги тўйинмаган углеводородга парчаланadi.



Юмшоқ шароитларда (кучсиз оксидловчилар ва ҳаво ёрдамида) оксидланса, меркаптанлар дисульфидларни ҳосил қилади:

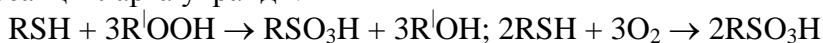


Табиий оксидловчи сифатида ҳаво кислороди, лаборатория шароитида эса – йод хизмат қилади:



Оксидланиш даражаси нафақат молекуланинг углеводород қисми тузилишига, C-H ва S-H боғларининг мустаҳкамлигига ҳам боғлиқдир.

Нефть маҳсулотлари муҳитида меркаптанлар билан гидропероксидлар ва эриган ҳолдаги кислород қуйидаги схемага оид реакцияларга учрайди:

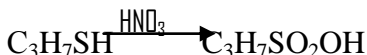






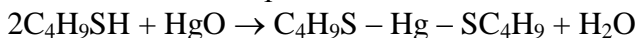
Меркаптанлар осон оксидланишлари эвазига гидропероксидларни парчалайдилар ва углеводородларнинг оксидланишини тормозлайдилар.

Кучли кислота ( $\text{HNO}_3$ ) эса меркаптанларни сульфокислота-ларгача оксидлайди:



Оғир шароитларда, юқори хароратларда каталитик актив металллар иштирокида кучли оксидловчилар ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) таъсирида тиоллар сульфокислоталаргача, хаттоки сульфат кислотагача оксидланиши мумкин.

Кимёвий хоссалари бўйича меркаптанлар спиртларни эслатади. Ишқорлар ва оғир металл оксидлари билан меркаптидларни ҳосил қилади. Меркаптанларнинг оғирлиги қанчалик юқори бўлса, уларнинг меркаптидлари сув билан шунчалик осон гидролизланади ва ишқор ёрдамида тозалаб йўқотишни қийинлаштиради.



Реакцияга киришиш қобилияти ва металлларга коррозиявий таъсири меркаптанлардаги радикалларнинг тузилишига жуда боғлиқдир.

Меркаптанлар ўта реакцион қобилиятга эга бирикмалар бўлиб, уларнинг ушбу хусусиятларидан нефть ва нефть маҳсулотларининг кимёси, технологияси ва химмотологиясида фойдаланиш мумкин.

Товар нефть маҳсулотларда меркаптанли олтингугуртнинг миқдори чегаралаб кўйилган. Масалан: реактив ёқилғиларда 0,001 – 0,005%; дизель ёқилғисиди 0,01%. Йилдан – йилга ушбу талаблар янада оғирлашиб боради.

Меркаптанлар товар маҳсулотларда ўта зарарли қўшимча бўлиб, коррозияни вужудга келтиради (айниқса рангли металлларда); крекинг бензинларда смола ҳосил бўлишига ёрдам беради ва нефть маҳсулотларига ўта кўланса ҳид беради.

Меркаптаннинг ишқор ва металл тузлари (натрий сульфид) билан ўзаро таъсирлашуви – уларни енгил ва ўрта нефть фракцияларидан ажратиб олишда қўлланилади. Бензинлар демеркаптанизация қилинганда уларга ишқор эритмаси билан спирт ва натрий сульфид қўшилади (Солютайзер, Бендер жараёнлари). Мис (I) хлорид ёки кобальтнинг фталоцианинли сульфохосилалари – оксидлаш катализаторлари сифатида ишлатилади.

### 1.5.2.2. Элементар олтингугурт, водород сульфид

Ушбу бирикмалар нефть ва нефть маҳсулотлари таркибида кичик концентрацияларда мавжуд. Одатда элементар олтингугурт ва  $H_2S$  нефть таркибида бўлмайди. Улар асосан олтингугурт – органик бирикмаларнинг парчаланиш иккиламчи маҳсулотлари сифатида ҳосил бўлади (хайдаш жараёнига термик таъсир, деструктив қайта ишлаш, нефть фракцияларини қайта тозалаш). Меркаптанларни оксидлаш жараёнида эса дисульфидлар ҳосил бўлади. Нефть  $180-260^{\circ}C$  да қиздирилганда  $H_2S$  ҳосил бўлиб, ажралиб чиқади. Бунда мавжуд элементар олтингугурт миқдорига қараб қуйидаги реакциялар сабабли ҳосил бўладиган  $H_2S$  миқдори ортиб боради.  $RH + S \rightarrow RSH$ ;  $2RSH \rightarrow RSR + H_2S$

Ушбу реакциялардан кўриниб турибдики, юқори ҳароратларда нефть фракцияларида элементар олтингугурт, меркаптанлар ва  $H_2S$  лар орасида бир – бирига айланиш реакциялари мавжуд экан.  $265-310^{\circ}C$  га углеводород фракциясини қиздирилганда (элементар олтингугурт иштирокида) маҳсулот таркиби жараён ҳароратига бевосита боғлиқ бўлиб қолади. Ушбу жараён концентранган  $H_2SO_4$  (илгаридан олтингугуртдан тозаланган) иштирокида уч соат давомида азот муҳитида олиб борилган.

24-жадвал

265-310<sup>0</sup>С фракция таркибининг қиздириш ҳароратига  
боғлиқ ҳолда ўзгариши

| Кўрсаткичлар                             | Қизди-<br>ришсиз | Ҳарорат, <sup>0</sup> С |                 |                  |                  |                  |
|--|------------------|-------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
|  |                  | 30 <sup>0</sup>         | 60 <sup>0</sup> | 100 <sup>0</sup> | 200 <sup>0</sup> | 250 <sup>0</sup> |
| Олтингугурт<br>миқдори, %<br>да:         | 0,44             | 0,44                    | 0,44            | 0,44             | 0,36             | 0,005            |
| элементар<br>меркаптанли                 | 0                | 0                       | 0               | 0                | 0,007            | 0,024            |
| H <sub>2</sub> S ажралиб<br>чиқиши, % да | 0                | 0                       | 0               | 0                | 0,012            | 0,274            |

Жадвал маълумотларидан кўришиб турибдики, 200<sup>0</sup>С ҳарорат атрофида юқорида келтирилган реакциялар кета бошлар экан. Ҳосил бўлаётган меркаптанлар, элементар олтингугурт, H<sub>2</sub>S нефть маҳсулотларини ишлаб чиқаришда ва қўллашда ишлатиладиган рангли металллардан тайёрланган ёқилғи аппаратуралари деталларини коррозияга учратадилар.

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги элементар олтингугурт, H<sub>2</sub>S ва дисульфидлар, кичик концентрациялари туфайли, кимёвий хом ашё манбаси сифатида амалий аҳамиятга эга эмас.

### 1.5.2.3. Сульфидлар

Ҳозирги вақтда нефть сульфидлари катта аҳамиятга эга. Улар дистиллатлардан ажратиб олиниб, мақсадга мувофиқ маҳсулот, сульфоксидлар олишда оралиқ маҳсулот ва аналитик реагентлар сифатида ишлатилади.

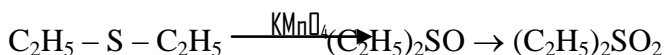
Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибида қуйидаги асосий типдаги сульфидлар мавжуд: алифатик (алканли) – тиаалканлар, тиаалкенлар, тиаалкинлар (I); аренли – диарилсульфидлар (II); циклоалканли – тиациклоалканлар (III); аралаш тузилишли – алкиларилсульфидлар, арилтиаалканлар (IV).



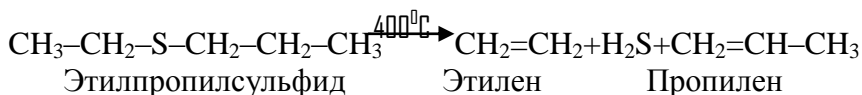
### 1.5.2.3.1. Алифатик сульфидлар.

Алифатик сульфидлар ёки тиоэфирлар, яъни, номенклатура бўйича тиоалканлар  $R - S - R^1$  тузилишига эга. Ушбу моддалар ноҳуш ҳидга эга бўлган суюқ бирикмалардир.  $C_2 - C_7$  сульфидлар юқори бўлмаган қайнаш ҳароратига эга бўлиб, нефтни ҳайдаганда бензин дистиллатлари таркибига ўтади. Алифатик сульфидлар (ҳаммаси бўлиб 24 таси аниқланган) одатда бензин, керосин, дизель ёқилғиси таркибида бўлиб, жами олтингугурт бирикмаларининг  $50 \div 80$  % гача миқдорини ташкил қилади. Сульфидлар кимёвий хоссалари бўйича нейтрал моддалар бўлиб, ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Сульфидлар  $H_2SO_4$  да яхши эрийди. Уларнинг характерли хусусиятларидан бири – кўпчилик бирикмалар билан турғун комплекс бирикмалар ҳосил қилишидир. Ушбу моддаларга водород фторид,  $HBr$ ,  $BF_3$ , симоб хлориди,  $AlBr_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $RSO_2$  ва бошқалар мисол бўлади.

Кучли оксидловчи таъсирида сульфидлар сульфоксид орқали сульфонларгача оксидланадилар.



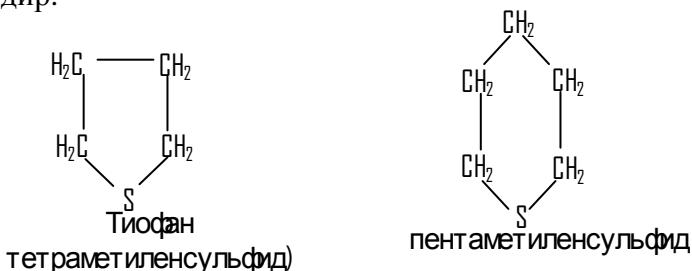
$400^\circ C$  ва ундан юқорида сульфидлар парчаланиб,  $H_2S$  ва тўйинмаган углеводородлар ҳосил қилади.



Айрим нефтларда кўп бўлмаган миқдорда дисульфидлар  $R - S - S - R$  ҳам мавжуд бўлиб, улар қиздирилганда  $S$ ,  $H_2S$  ва меркаптанлар ҳосил қилади.

### 1.5.2.4. Тиофанлар

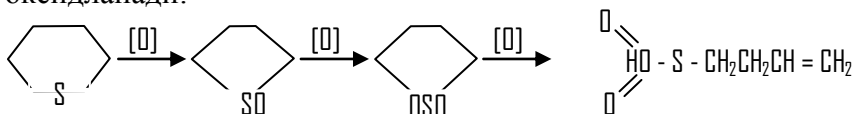
Тиофанлар ёки циклик сульфидлар (полиметилен сульфидлар) нефть таркибида топилган бўлиб, тўйинган 5 – 6 аъзоли олтингугурт атоми билан ҳосил қилинган гетероатомли циклардир.



Тиофан  $121^{\circ}\text{C}$  да қайнайдиган нохуш ҳидли суюқлик.

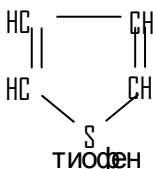
Пентаметиленсульфид  $141,8^{\circ}\text{C}$  да қайнайд. Циклик сульфидлар металллар билан реакцияга киришмайдилар, очик ҳалқали сульфидларга нисбатан анча термик барқарордирлар. Турли нефтлардан 20 га яқин моноциклик сульфидлар ажратиб олинган.

Тиофан – ҳалқани C-S боғи бўйича парчаланиши орқали оксидланади:



### 1.5.2.5. Тиофенлар

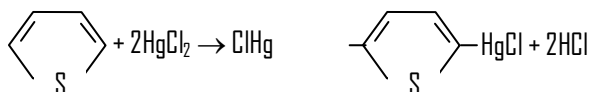
1883 йилда тошкўмир смоласида тиофен топилган. Тиофен ва унинг ҳосилалари нефтнинг юқори қайновчи фракцияларида (керосин, дизель ёқилғиси, мойларда) 50 – 80% гача миқдорда мавжуддир. Кейинчалик улар нефтни юқори ҳароратли қайта ишлаш маҳсулотларида ҳам



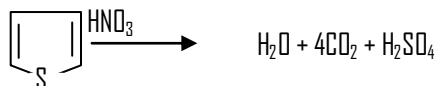
мавжудлиги кўрсатилган. Тиофенларнинг термик ўта барқарорлиги билан олтингугуртли нефтларнинг пиролизи маҳсулотларида мавжудлиги тушунтирилади.

Тиофен ва унинг гомологлари ароматик ҳидли суюқликлардир. Улар ўз физик-кимёвий хоссалари бўйича бензол углеводородларига яқиндир. Тиофен  $H_2SO_4$  да яхши эрийди ва ушбу хоссадан тошкўмир бензолини тиофендан тозалашда фойдаланилади.

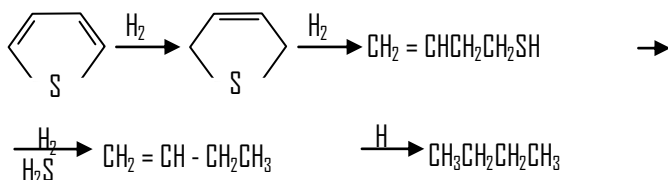
Нефть фракцияларини концентрланган  $H_2SO_4$  билан ишлов берилганда бензол ҳалқаси каби тиофен ҳалқаси ҳам сульфурланади. Симоб II хлорид ( $HgCl_2$ ) билан ишлов берилганда эса тиофеннинг симобли бирикмаси ҳосил бўлади.



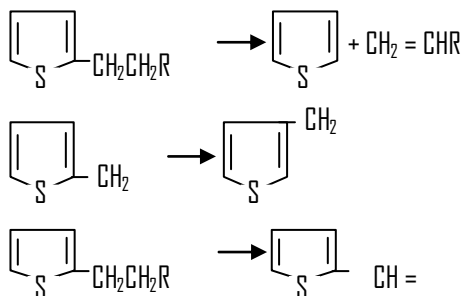
Тиофен ҳалқаси сақловчи бирикмалар концентрланган  $HNO_3$  билан ўзаро таъсирлашганда тиофен ҳалқаси нитроланмай оксидланиб,  $H_2O$ ,  $CO_2$  ва  $H_2SO_4$  ҳосил қилади.



Керосин фракцияси гидротозаланганда сульфидларни углеводородларга тўла гидрогенолизи кузатилади ва тиофен бирикмаларнинг қисман куйидаги реакциялари ҳам кетади:

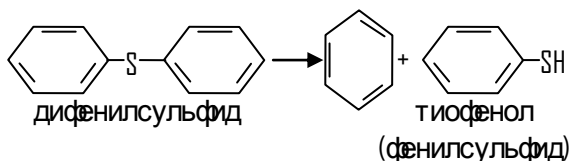


Тиофенлар оксидловчилар таъсирига ўта барқарордир. Алкил тиофенларни кимёвий хом ашё сифатида ишлатилганда улар каталитик деалкилланиши, изомерланиши ва дегидрирланиши куйидаги схема бўйича кетиши мумкин:

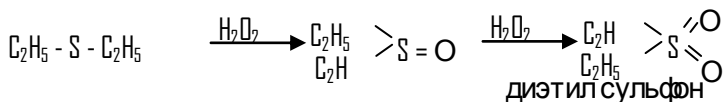


Алифатик сульфидлардан фарqli ўларок термokatалитик жараёнларда моноциклик сульфидлардан фақат водородсульфид ҳосил бўлади, меркаптанлар эса амалда кузатилмайди.

Каталитик крекинг шарoитларида диарил сульфидлар арен ва мос ҳолдаги тиолларга айланадилар:



Кучли оксидловчилар (нитрат кислота,  $\text{KMnO}_4$ , концентранган водород пероксид) сульфидларни аввал сульфоксидларгача, сўнг сулфонларгача оксидлайди:



### 1.5.2.6. Дисульфидлар

Нефть таркибида кўп бўлмаган миқдорда учрайдилар. Уларнинг реакция қобилияти сульфидларга нисбатан юқорироқ бўлиб, кимёвий ҳоссалари бўйича уларга ўхшашдир. Улар қиздирилганда осон парчаланиб меркаптанлар,  $\text{H}_2\text{S}$  ва углеводородлар ҳосил қилади.



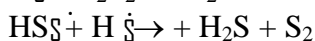
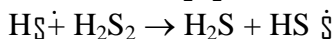
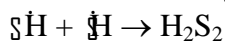
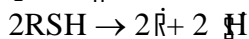
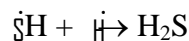
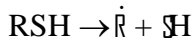
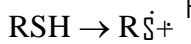
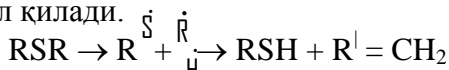
### 1.5.2.7. Нефтдаги сульфидларнинг термохимёвий ўзгаришлари, оксидланиши

Замонавий ёқилғиларнинг аксарият қисми олтингугуртли хом ашёдан олинади.

Нефть сульфидлари кимёвий ўзгаришларга учраши мумкин. Ушбуни ҳамма нефть ва нефть маҳсулотларини қайта ишлаш кимёвий технологиясида ва химмотологиясида ҳисобга олиш лозимдир. Деярли ҳамма замонавий ёқилғилар олтингугуртли хом ашёдан тайёрланади. Олтингугурт – органик бирикмалар ёқилғи сиғимлари ва баклари тубида чўкма ҳолида кўриниб, улар ёқилғи фильтрлари ва ёқилғи агрегатлари ички сиртида кузатилади.

Бир йил давомида самолётнинг ёқилғи агрегатлари (иссиқлик алмаштиргичлар, фильтрлар, насослар) олтингугурт – органик бирикмаларнинг 240 тоннаси билан контактда бўлади. Кислородли бирикмалар учун ушбу рақам 2 – 3 марта, азотли бирикмалар учун эса тахминан 10 марта камдир.

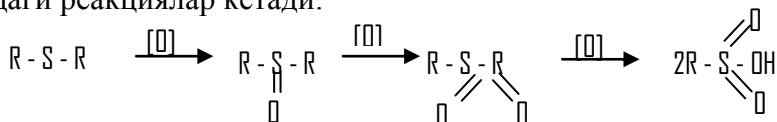
Нефть сульфидлари куйи ҳароратларда термик барқарор бирикмалардир. Улар юқори ҳароратларда эркин  $R\dot{S}$  – радикаллари хосил қилади. Ушбу радикаллар углеводородлардан протонни олиб – меркаптан, алкенлар ва сўнгра  $H_2S$  ва элементар олтингугуртни куйидаги схема бўйича хосил қилади.



Декалиндаги диоктилсульфид гелий атмосферасида  $190^{\circ}C$  да меркаптан хосил қилиб, сўнг хосил бўлган меркаптан  $H_2S$  ва

олтингургуртга айланиши кузатилган. C – S боғининг узилиш энергияси 238 кДж/моль ни ташкил этган. Инерт муҳитда Арлан ва Туймазин нефтларидан 100-120<sup>0</sup>С да меркаптанлар, 220<sup>0</sup>С да эса H<sub>2</sub>S ажралиб чиқади.

Кислород иштирокида 150<sup>0</sup>С да 0,5 ÷ 10 соат давомида алифатик сульфидлар оксидланиб, чуқур оксидланиш маҳсулотлари ҳосил қилади. Жараён кўп босқичли бўлиб қуйидаги реакциялар кетади:



Бутил, иккиламчи – октильсульфидни оксидланиш маҳсулотлари ичида сульфоксидлар, сульфонлар, сульфоокислоталар, тўйинмаган бирикмалар, альдегидлар ва кетонлар кузатилади.

### 1.5.3. Нефтнинг кислород сақловчи бирикмалари

Кислород сақловчи бирикмалар нефть таркибида жуда кам ҳолатда 10% (масс.) дан ортиқ бўлиши мумкин. Нефтнинг ушбу компонентлари: кислоталар, феноллар, кетонлар ва эфирлар бўлиб, камроқ ҳолларда лактонлар, ангидридлар, фуран бирикмалари бўлиши мумкин. Ушбу моддалар кислородли бирикмаларнинг турли синфларига мансуб бўлиб, уларнинг тузилиши нефтнинг ушбу фракциясидаги углеводород тузилишига ҳам жавоб беради. Кислород сақловчи бирикмаларнинг асосий қисми асосан юқори қайновчи фракцияларда бўлиб, керосин фракциясидан бошланади. Добрянский маълумотларига кўра кислород миқдорининг 90-95% и смолалар ва асфальтенларга тўғри келади.

Бестужевнинг умумлаштирилган маълумотларига асосан нефтнинг кислород сақловчи бирикмаларида нормал тузилишга эга бўлган C<sub>1</sub> – C<sub>24</sub> кислоталар, изо тузилишга эга бўлган C<sub>4</sub> – C<sub>7</sub> алифатик кислоталар (1-, 3- метил ҳосилали ва 1-этил ҳосилали),

C<sub>11</sub> – C<sub>15</sub> изопреноид кислоталар, циклопентанкарбон кислоталар ва уларнинг моно-, ди- ва учметил ҳосилали гомологлари, циклогексанкарбон кислота ва унинг моно- ва триметил ҳосилали гомологлари, ҳамда турли циклопентилсирка кислоталар ва циклопентилпропион кислоталар, C<sub>8</sub> – икки асосли алифатик ва ароматик кислоталар, C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub> алифатик ва C<sub>13</sub> – C<sub>15</sub> циклик кетонлар, ҳамма (уч) крезоллардан иборат, турли ксиленоллар ва β - нафтол ҳамда бошқа мураккаброк тузилишли бирикмалардан иборат феноллар мавжуддир.

### **1.5.3.1. Нефть кислоталари**

Ушбу термин охири вақтда кўп қўлланилиб, нефть ва унинг фракцияларига кирувчи ҳамма кислоталар тушунилади.

Ушбу терминни нафтен кислоталардан фарқлаш лозим. Циклопентан– ва циклогексанкарбон кислоталари охири терминга оиддир. Нефтнинг ўрта ва юқори фракцияларида учрайдиган кислоталар асосан нафтен кислоталардан иборатдир.

### **1.5.3.2. Феноллар**

**Феноллар** – кислород сақловчи бирикмалар ичида нефтдаги миқдори бўйича кислоталардан сўнг иккинчи ўринда туради. Нефть таркибида фенолнинг миқдори кўп эмас. Оғирроқ маҳсулотлар ичидан фракция ҳолида полициклик феноллар ажратиб олинган.

### **1.5.3.3. Эфирлар**

Эфирларнинг асосий массаси 370<sup>0</sup>С дан юқорида қайновчи фракцияда мавжуд бўлиб, оғир қолдиқларнинг 1,3% миқдорини ташкил қилади. Эфирлар тўйинган характерга эга.

**Кетонлар, лактонлар, фуран бирикмалар нефть таркибида жуда оз бўлади.**

## **1.6. Нефтнинг смолали – асфальтенли моддалари**

Нефтнинг энг юқори молекуляр гетероорганик моддалари таркибига бир вақтда кирган углерод, водород, кислород, олтингугурт ва кўпинча азот, металллар смоласимон – асфальтенли моддалар дейилади.

Уларнинг учувчанлиги юқори эмас. Шу боис нефть ҳайдалганда улар асосан қолдиқ нефть маҳсулотларида йиғилиб қолади. Бензин дистиллати таркибида бўлмайди. Фракциянинг қайнаш чегараси юқори бўлгани сари улар билан шунча кўп смолалар ҳайдалиб ўтади. Бироқ уларнинг улуши нефтнинг умумий миқдорига нисбатан 15 % дан ошмайди. Смоласимон моддалар термик ва кимёвий беқарор бўлиб, улар нисбатан осон оксидланади, конденсирланади. Қиздирилганда эса парчланади. Олимларнинг фикрича смолалар – нефтнинг олтингугуртли ва азотли бирикмалари парчаланганда ҳосил бўладиган бўлакчалардир. Уларни индивидуал компонентларга ажратиш ҳозирча бутунлай бажариб бўлмайдиган вазифадир. Кимёвий белгилари (хусусиятлари) бўйича смолалар массасидан фақат бир оз асфальтоген кислоталар деб номланувчи нормал хусусиятга эга бўлган моддаларни ажратиш олиш мумкин. Табiiй асфальтларда уларнинг миқдори 6-7% га етади. Ташқи кўриниши бўйича ушбу смолалар қовушқоқ ва қорамтир рангга эга. Улар спирт, бензол ва хлороформда эрийди. Асфальтоген кислоталар жуда кам ўрганилган. Улар ишқор билан реакцияга киришади. Бироқ кўпчилик хоссалари бўйича нафтен кислоталардан фарқланадилар. Уларнинг зичлиги бирдан юқори. Карбоксил гуруҳи билан бир қаторда уларнинг молекуласида гидроксил гуруҳлари ҳам борлиги эҳтимолдан ҳоли эмас. 120<sup>0</sup>С гача қиздирилганда улар ангидридга ўтиб, сўнгра эса ишқорлар билан реакцияга кириша олмайдиган смоласимон моддаларга айланади.

### **1.6.1. Нейтрал смолалар**

Нейтрал смоласимон моддалар классификацияси асосига уларнинг турли эритувчиларга нисбатан муносабати олинган. Бундай хусусият бўйича ушбу моддалар куйидаги гуруҳларга ажратилган:

1-гуруҳ: Нейтрал смолалар – енгил бензин (петролеин эфири), пентан, гександа эрийди.

2-гуруҳ: Асфальтенлар – петролеин эфирида эримайди, бироқ, кайноқ бензолда эрийди.

3-гуруҳ: Карбенлар – фақат пиридин ва  $CS_2$  да қисман эрийди.

4-гуруҳ: Карбоидлар – амалда ҳеч нарсада эримайдиган моддалар.

Ҳамма гетероорганик юқори молекуляр моддаларнинг асосий қисми нейтрал смолаларга мансубдир. Нейтрал смолаларга нисбатан асфальтенлар нефтда анчагина камрокдир. Карбенлар ва карбоидлар ҳам нефтда деярли йўқ. Улар нефть фракцияларини термокаталитик қайта ишлашда ҳосил бўладиган қолдиқ маҳсулотларни характерлайди. Турли нефтлардаги смоласимон – асфальтенли моддалар умумий миқдори кенг ораликда, 1-2 дан 40-45% гача ўзгариб туради. Дунё бўйича нефтни қазиб чиқаришда юқори смоласимон нефтларнинг улуши кескин ўсди.

25-жадвал

Смола ва асфальтенларнинг айрим нефтлардаги миқдори

| <b>Нефть конлари</b>    | <b>Асфальтенлар</b> | <b>Нейтрал смолалар</b> | <b>Жами</b> |
|-------------------------|---------------------|-------------------------|-------------|
| Беной (Грозний)         | 0                   | 2,0                     | 2,0         |
| Сурахан (Боку)          | 0                   | 4,0                     | 4,0         |
| Туймазин (Бошқирдистон) | 2,8                 | 16,8                    | 19,6        |
| Небитдоғ (Туркменистон) | 1,3                 | 17,7                    | 19,0        |
| Уч қизил (Ўзбекистон)   | 3,9                 | 34,8                    | 38,7        |
| Хау-доғ (Ўзбекистон)    | 8,2                 | 33,0                    | 41,2        |

|                           |     |      |      |
|---------------------------|-----|------|------|
| Қизил тумшук (Ўзбекистон) | 5,7 | 38,7 | 44,4 |
|---------------------------|-----|------|------|

Смоласимон – асфальтен моддаларни ўрганиш ва миқдоран аниқлашда биринчи навбатда асфальтенлар ажратилади. Бунда енгил бензинда эритмадан улар чўкмага тушадилар. Нейтрал смолаларни ажратиб олиш учун ўрганилаётган намуна адсорбент (силикагель) билан аралаштирилади. Юқорироқ сирт – актив модда сифатида смолалар адсорбент юзасида бошқа компонентларга нисбатан мустаҳкамроқ ушланиб қолади.

Нейтрал смолалар – енгил бензин, нефть мойлари, ҳамда бензол, эфир ва хлороформда яхши эрийди.

Нефть дистиллатларидан ажратиб олинган смолалар суюқ ва ярим суюқ ҳолатда бўлади. Уларнинг нисбий зичлиги 0,99-1,08 гача бўлади. Гетероатомлар (O, S, N) миқдори 3-12% гача ўзгариб туради. Смолалар кучли бўяш хусусиятига эгадир, хом нефть ва дистиллатларнинг тўқ ранглари асосан улардаги нейтрал смолалари билан боғлиқдир.

Нейтрал смолаларнинг характерли хусусияти – уларнинг маълум факторлар таъсирида асфальтенларга зичланиш қобилиятидир. Ушбу факторлар қуйидагилардир: қиздириш, адсорбентлар билан ишлов бериш, сульфат кислота билан ишлов бериш.

Ушбу жараён ҳаво оқимида қиздириш натижасида осон кетади. Ҳавосиз юқори ҳароратларгача қиздирилган нейтрал смолалар эса кокс ҳосил қилади.

### 1.6.2. Асфальтенлар

Асфальтенлар нефтнинг энг юқори молекуляр гетероорганик бирикмаларидир. Ташқи кўриниши бўйича кулранг ёки қора рангли кукунсимон моддалар, уларнинг нисбий зичлиги бирдан юқори, молекуляр оғирлиги 2000 атрофида. Асфальтенлар элемент таркиби бўйича нейтрал смолалардан водороднинг миқдори камлиги билан (1-2% га) ва

мос ҳолда углерод ва гетероатомларнинг кўпроқ миқдори билан фарқланадилар.

Асфальтенлар бензол,  $CS_2$ , хлороформ, юқори молекуляр ароматик углеводородлар ва смолаларда эрийди. Енгил бензин, спирт, диэтилэфирда эрмайди.

Асфальтенлар қиздирилганда юмшайди, бироқ эриб кетмайди.  $300^{\circ}C$  дан юқори ҳароратда кокс ва газ ҳосил қилади. Ҳаво оқимида гудрон қиздирилганда сульфат кислота таъсирида асфальтенлар углерод ва кислородга бойиган юқорироқ молекуляр моддаларга зичлашиб, карбенларга айланади. Асфальтенлар ўз кимёвий тузилишларига кўра кучли конденсирланган полициклик ароматик системалар бўлиб, халқалари 5 ва 6 аъзоли гетероцикллар билан боғлангандир.

Ҳамма смоласимон моддалар ва айниқса асфальтенлар (карбенлар ва карбоидлар) сурков материаллари сифатига ўта салбий таъсир кўрсатадилар. Улар мойларнинг рангини ёмонлаштиради, қурум ҳосил бўлишини кўпайтиради, мойлаш қобилятини пасайтиради ва шу кабилар. Шу сабабли, мойли дистиллатларни тайёрлашда энг асосий вазифалардан бири – смоласимон – асфальтенли моддаларни таркибдан йўқотишдир. Шу билан биргаликда смоласимон моддалар қатор қимматли техник хоссаларга ҳам эга бўлиб, нефть битумлари таркибига кирган ҳолда уларга халқ хўжалигида турлича қўлланилишга эга бўлган қолдиқ маҳсулотларнинг кенг ишлатилишига сабаб бўлади.

Энг асосий ишлатиш йўналишлари: йўлни қоплаш, қурилиш ишида гидроизоляция материаллари, тўл ишлаб чиқариш.

## **1.7. Нефть минерал компонентлари**

Нефть минерал компонентларига нефтда мавжуд бўлган металллар ва кислоталардан ҳосил бўлган тузлар, металл комплекслари ҳамда коллоид-диспергирланган минерал моддалар киради. Ушбу моддалар таркибига кирган элементлар

кўпинча микроэлементлар деб аталади. Уларнинг умумий миқдори 0,02-0,03% (массавий) дан ошмайди.

Ҳозирги пайтда нефтларда 40 дан ортиқ турли элементлар (26– жадвалга қаранг) топилган бўлиб, уларни 3 гуруҳга ажратиш мумкин:

- 1) ўзгарувчан валентли металллар (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti);
- 2) ишқорий ва ишқорий-ер металлари (Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg);
- 3) галогенлар ва бошқа элементлар (Cl, Br, J, Si, Al, Zn ва бошқалар).

26-жадвал

Ҳар хил нефть кулларидаги турли элементларнинг миқдори, нефтга нисбатан % (масс.) да

| Элемент | Нефть                                |                                       |                      |                             |                      |                                |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------------------|
|         | Тажи-<br>гали,<br>0,95%<br>(масс.) S | Караар-<br>нин,<br>2,75%<br>(масс.) S | Узен                 | Атов,<br>0,04%<br>(масс.) S | Повар-<br>ков        | Белозер,<br>1,8 %<br>(масс.) S |
| 1       | 2                                    | 3                                     | 4                    | 5                           | 6                    | 7                              |
| Na      | -                                    | $5,3 \times 10^{-3}$                  | -                    | -                           | -                    | $2,2 \times 10^{-4}$           |
| Fe      | $1,3 \times 10^{-3}$                 | $5,4 \times 10^{-3}$                  | $3,6 \times 10^{-3}$ | $4,8 \times 10^{-3}$        | $2,6 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-3}$           |
| 1       | 2                                    | 3                                     | 4                    | 5                           | 6                    | 7                              |
| Mg      | $1,7 \times 10^{-4}$                 | $1,3 \times 10^{-3}$                  | $2,1 \times 10^{-3}$ | $4,0 \times 10^{-3}$        | $7,8 \times 10^{-4}$ | $9,2 \times 10^{-5}$           |
| Ca      | $2,6 \times 10^{-3}$                 | $3,2 \times 10^{-3}$                  | $4,5 \times 10^{-3}$ | $1,7 \times 10^{-3}$        | $4,2 \times 10^{-8}$ | $1,7 \times 10^{-4}$           |
| V       | $4,8 \times 10^{-6}$                 | $3,2 \times 10^{-3}$                  | $1,6 \times 10^{-4}$ | $3,8 \times 10^{-3}$        | $8,7 \times 10^{-6}$ | $2,0 \times 10^{-3}$           |
| Ni      | $3,2 \times 10^{-5}$                 | $1,2 \times 10^{-3}$                  | $2,5 \times 10^{-3}$ | $8,1 \times 10^{-4}$        | $4,8 \times 10^{-5}$ | $5,0 \times 10^{-4}$           |
| Si      | $2,9 \times 10^{-3}$                 | $1,5 \times 10^{-3}$                  | -                    | $3,2 \times 10^{-3}$        | -                    | $2,2 \times 10^{-4}$           |
| Al      | $7,9 \times 10^{-4}$                 | $1,5 \times 10^{-3}$                  | -                    | $2,2 \times 10^{-4}$        | -                    | $2,2 \times 10^{-4}$           |
| Zn      | $1,0 \times 10^{-4}$                 | -                                     | -                    | $7,2 \times 10^{-4}$        | -                    | $1,0 \times 10^{-4}$           |
| Co      | $3,0 \times 10^{-6}$                 | $1,5 \times 10^{-4}$                  | -                    | $2,9 \times 10^{-5}$        | -                    | $4,3 \times 10^{-5}$           |
| Sr      | $1,0 \times 10^{-5}$                 | $2,5 \times 10^{-3}$                  | -                    | $1,0 \times 10^{-5}$        | -                    | $3,0 \times 10^{-7}$           |



|    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Pb | $2,4 \times 10^{-5}$ | $1,5 \times 10^{-4}$ | -                    | $6,6 \times 10^{-5}$ | Излари               | -                    |
| Sn | -                    | $1,5 \times 10^{-5}$ | -                    | $1,8 \times 10^{-5}$ | >>                   | $1,2 \times 10^{-6}$ |
| Mn | $2,0 \times 10^{-5}$ | $3,0 \times 10^{-5}$ | $3,8 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-4}$ | $1,4 \times 10^{-5}$ |
| Cu | $4,3 \times 10^{-5}$ | $1,8 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-5}$ | $1,9 \times 10^{-5}$ | $2,3 \times 10^{-5}$ | $3,6 \times 10^{-5}$ |
| Ti | $2,5 \times 10^{-5}$ | $1,5 \times 10^{-5}$ | -                    | $2,0 \times 10^{-5}$ | $3,5 \times 10^{-4}$ | $2,1 \times 10^{-5}$ |
| Cr | $6,0 \times 10^{-6}$ | $2,5 \times 10^{-5}$ | $1,0 \times 10^{-5}$ | $2,0 \times 10^{-6}$ | -                    | $9,7 \times 10^{-7}$ |

Ушбу элементларнинг қуйи концентрациялари ва уларни концентрлаш усуллари йўқлиги – аниқлашни ҳамда таркибига кирган бирикмаларни идентификациялашни амалда қилиб бўлмайдиган этиб қўяди. Порфиринлар бундан мустаснодир.

Микроэлементлар таркибини ва концентрацияларини аниқлаш энг асосан нефтни ёки унинг оғир қолдиқларини ёкиб, ҳосил бўлган кулни спектрал таҳлил қилишга асосланган. Сўнгги вақтда микроэлементларни аниқлаш усуллари спектрал таҳлилнинг турли вариантлари, полярографик ва фотометрик таҳлил усуллари ҳисобига бирмунча кенгайтирилди.

Нефтда бошқа элементларга нисбатан таққослаганда сезиларли кўпроқ миқдорларда ванадий ва никель (27-жадвал) мавжуддир.

27-жадвал

Нефть таркибидаги ванадий ва никель миқдори [нефтга нисбатан % (масс.)]

| Нефть              | Ванадий | Никель  |
|--------------------|---------|---------|
| 1                  | 2       | 3       |
| Уст-балик (аралаш) | 0,01200 | -       |
| Ғарбий Сургут      | 0,01700 | 0,00230 |
| 1                  | 2       | 3       |
| Самотлор           | 0,00180 | -       |
| Совет (аралаш)     | 0,00013 | -       |
| Долин              | 0,00035 | -       |
| Битков             | 0,00023 | -       |

|               |          |          |
|---------------|----------|----------|
| Арлан (товар) | 0,01500  | 0,00490  |
| Туймазин      | 0,00180  | 0,00070  |
| Шкапов        | 0,00440  | 0,00300  |
| Утейбаш       | 0,01100  | -        |
| Ножов         | 0,00670  | -        |
| Тажигалин     | 0,000005 | 0,000032 |
| Караарнин     | 0,00320  | 0,00016  |
| Узен          | 0,00016  | 0,00250  |
| Атов          | 0,00380  | 0,00080  |
| Белозер       | 0,00200  | 0,00050  |

Нисбатан кўпроқ ванадий олтингугуртли-, никель эса азотга бой кам олтингугуртли нефтларда бўлиши аниқланган. Ушбу металллар парафинли комплекслар таркибига кириб, нефтнинг смоласимон – асфальтенли қисмидан концентрлаб ва ажратиб олиниши мумкин. Ванадий асосан асфальтенларда концентрланган бўлиб, смолаларда ҳам нефтнинг мой ва ундан энгилроқ фракцияларида порфиринли комплекслар кўринишида топилган. Никель асосан смолаларда, порфиринли комплекслар кўринишида концентрланади. Аммо, порфиринли комплекслар таркибига кирувчи ванадий ва никеллар нефтдаги микдорнинг бор – йўғи 4 – 20 % ини ташкил қилади.

Ушбу металллар нефть компонентлари бўлмиш порфиринлар, нопорфирин типдаги бирикмалар билан турли комплекс бирикмалар ҳосил қилиши мумкин. Бу бирикмалар сирка ва водород бромид кислоталари аралашмасида мос ҳолда энгил ва жуда қийин парчаланадилар. Бестужев маълумотларига кўра, агарда порфиринлар таркибига қўшимча бир ёки икки конденсирланган ароматик ҳалқалар кирса, бундай бирикмалар кислоталар таъсирига инерт бўлади.

Айрим изланувчилар фикрича, ванадий нефтни таркибига смоласимон – асфальтен қисмига кирган олтингугуртли ва конденсирланган ароматик бирикмалар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиши мумкин.

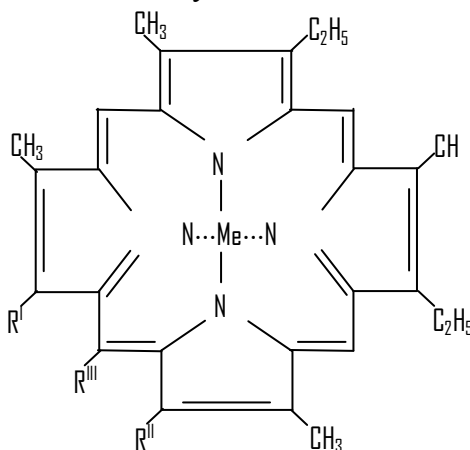
Порфирин скелетидаги радикал ёки металлнинг сони ва табиатига боғлиқ ҳолда ажратиб олинган ва ўрганилган порфиринлар 4 типга: этиопорфирин, филлопорфирин, дезоксофиллоэритроэтиопорфирин (дрер), родопорфиринларга бўлинади. 28–жадвалда ушбу 4 типга бўлинган алкил хосилалари структураси кўрсатилган порфиринлар келтирилган.

28-жадвал

Бестужев маълумотлари бўйича порфиринлар таркибига кирган турли тип радикаллар

| Ҳолати           | Порфирин                      |                                      |                               |  |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--|
|                  | этио-                         | филло-                               | дрер-                         | родо-                                    |
| R <sup>I</sup>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO<br>H |
| R <sup>II</sup>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                                    | CH <sub>3</sub>               | COOH                                     |
| R <sup>III</sup> | H                             | CH <sub>3</sub>                      | CH <sub>3</sub>               | H  |

Порфирин ядроси тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин.



Нефть ёши ва унинг жойлашиш чуқурлиги ошиши билан ванадилпорфиринларнинг йиғма микдорлари камаяди ва улардаги алкилпорфиринлар улуши ортади.

Нефть микроэлементларини ўрганиш - унинг генезиси ҳақида тушунча олишда алоҳида қизиқиш уйғотади. Порфиринларни реликт компонентлардан деб ҳисоблаш қабул қилинган бўлиб, нефть таркибига ўсимлик ва ҳайвонот олаמידан кам ўзгарган кўринишда ўтган. Порфиринга ўхшаш комплекслар хлорофилл ва гем каби биологик модда молекулалари таркибига кириши маълум. Ҳақиқатда ушбу бирикма комплекслари тарки-бига никель ва ванадий эмас, балки магний ва темир киради. Шунинг учун, ванадий ва никель иккиламчи келиб чиқишга эга деб ҳисоблайдилар, бироқ улар нефть таркибига уни бошланғич ҳосил бўлиш босқичларида сув ости чириндилар босқичида ёки «оналик» моддани нефтьга ўтишида кириб қолганлар.

Нефтьда ўсимлик ва ҳайвонларга характерли кўпгина элементларнинг бўлиши ҳам уни генетик қон қариндошлигининг тасдиғидир.

Нефтьда қайси микроэлемент қанча микдорда бўлишини ўрганиш уни қайта ишлаш муаммоларининг қандай ечилишида ҳам аҳамият касб этади. Кўпгина металллар, ва биринчи навбатда, ванадий ҳамда никель катализаторлар учун заҳарлардир. Шу сабабли, катализаторларни тўғри танлаш учун ва уларни заҳарланишдан ҳимоя қилиш учун ушбу элементларнинг хом ашёдаги микдорини билиш лозим. Ундан ташқари, сезиларли микдорда ванадий бўлган қозон ёнилғилари ёнганда ванадий (V) оксиди ҳосил бўлиб, аппаратуранинг коррозиясига сабаб бўлади.

## **2. Нефть ва нефть фракцияларини саноатда қайта ишлаш кимёвий жараёнлари**

Нефтни қайта ишлаш саноатида энг зарур нефть маҳсулотларини олиш учун ва уларнинг сифатини оширишда кимёвий жараёнлар кенг қўлланилади. Кимёвий жараёнларни қўллаш илк нефтдаги миқдоридан 1,5 – 2 марта кўп бўлган миқдорда рангсиз нефть маҳсулотларини олиш билан борадиган нефтни чуқурроқ қайта ишлашни таъминлайди.

Кимёвий жараёнлар кўпинча нефткимёвий ишлаб чиқаришлар учун хом ашё олишга имкон беради. Масалан, тўйинмаган углеводородлар – этилен, пропилен, бутиленлар, бутадиеен; ароматик углеводородлар – бензол, толуол, этилбензол, ксилоллар, изопропилбензол ва бошқалар. Бундай хом ашё базасида пластмассалар, синтетик каучуклар, синтетик толалар, ювиш воситалари ва бошқа қимматли маҳсулотлар ишлаб чиқариш амалга оширилмоқда.

Қатор кимёвий жараёнларни қўллаш рангсиз нефть маҳсулотлари ва мойларнинг сифатини оширишни таъминлайди – олтингугуртсизлантиришга, детонацияга қарши хоссаларни оширишга ва турғунликни оширишга, коксланишни пасайтиришга, рангини яхшилашга ва шу кабиларга олиб келади.

Нефтни қайта ишлашда қўлланилувчи ва кенг тарқалишга эга бўлган асосий кимёвий жараёнларнинг айримларини санаб ўтамыз: каталитик риформинг, каталитик крекинг, изомеризация, гидротозалаш, гидрокрекинг, кокслаш, пиролиз, бензолни алкиллаш, изопарафин углеводородларни алкиллаш, дегидрирлаш, оксидлаш, полимеризация ва бошқалар.

## **2.1. Нефть ва нефть маҳсулотларининг саноат термик жараёнлари**

Нефтни термик қайта ишлаш асосий жараёнлари куйидагилардир:

1. Термик крекинг.
2. Пиролиз.
3. Кокслаш.

Термик жараёнларни олиб бориш шароитига қараб хом ашё турли агрегат ҳолатда бўлиб қолиши мумкин. Пиролиз жараёнида реакциялар газ фазада амалга оширилади, нефть қолдиқларини кокслаш жараёни эса суюқ фазада кетади, оғир хом ашёни термик крекингида эса газ ва суюқ фазалар биргаликда мавжуд бўлиши мумкин.

### **2.1.1. Термик крекинг**

Нефтни қайта ишлаш оғир қолдиқларини термик крекинги куйидаги маҳсулотлар олиш учун амалга оширилади: автомобиль бензини (ҳозирда ушбу жараён эскирган); курум ишлаб чиқариш учун хом ашё бўлган юқори ароматлаштирилган газойл; кокс ишлаб чиқариш учун крекинг қолдиқ; кам ковушқоқликка эга бўлган мазут ёқилғиси.

Жараён 470 – 530<sup>0</sup>С, 2 – 7 МПа босимда олиб борилади. Автомобиль бензинини олиш учун хом ашё сифатида нисбатан енгил нефть фракциялари (200–350<sup>0</sup>С) ишлатилади. Кам ковушқоқликка эга бўлган қозон ёқилғиси ҳамда курум ва кокс олиш хом ашёси сифатида нефть қолдиқлари бўлмиш ярим гудрон ва гудронлар хизмат қилади.

Термик крекингнинг асосий маҳсулотлари куйидагилар: углеводород гази, крекинг – бензин, керосин – газойл фракцияси, термогазойл ва крекинг – қолдиқ.

#### **2.1.1.1. Углеводород гази**

Таркибида кўп миқдорда тўйинмаган углеводород бўлган термик – крекинг гази нефть кимёсида нефтькимё хом ашёси сифатида ишлатилади (жадвалга қаранг).

Термик крекинг жараёнида максимал миқдорда крекинг – қолдиқ (I) ва термогазойл (II) олишда ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг миқдори (% да) куйида келтирилган:

| <b>Маҳсулотлар номи</b> | <b>I</b> | <b>II</b> |
|-------------------------|----------|-----------|
|-------------------------|----------|-----------|

|                            |      |      |
|----------------------------|------|------|
| Углеводород гази           | 2,5  | 9,0  |
| Стабиллаш головкаси        | 3,4  | 3,0  |
| Крекинг – бензин           | 14,2 | 25,0 |
| Керосин – газойл фракцияси | 3,9  | -    |
| Термогазойл                | -    | 22,0 |
| Крекинг – қолдиқ           | 74,4 | 39,0 |
| Йўқотишлар                 | 1,6  | 2,0  |

Хом ашё сифатида гудрон ва каталитик газойл аралашмаси ишлатилади.

### **2.1.1.2. Крекинг – бензин**

Бензин қуйи кимёвий стабиллиги ва юқори бўлмаган октан сони (66 – 68 мотор усули бўйича) билан характерланади.

Крекинг бензинини автомобиль бензини компоненти сифатида ишлатиш учун уни қўшимча стабиллаш лозим.

### **2.1.1.3. Керосин-газойл фракцияси**

Керосин – газойл фракцияси (200-350<sup>0</sup>С) флот мазутининг қимматли компонентиدير. У гидротозалангандан сўнг дизел ёқилғиси компоненти сифатида ҳам қўлланилиши мумкин.

### **2.1.1.4. Термогазойл**

Термогазойл техник углерод ишлаб чиқаришда хом ашёдир.

### **2.1.1.5. Крекинг – қолдиқ**

Крекинг қолдиқ (350<sup>0</sup>С дан юқори фракция) қозон ёқилғиси сифатида ишлатилади. У тўғридан – тўғри ҳайдаб олинган мазутга нисбатан юқорироқ ёниш иссиқлигига ва

куйроқ қотиш ҳароратига ва қовушқоқликка эгаллиги билан характерланади.

### 2.1.2. Пиролиз

Углеводород хом ашёсининг пиролизи жараёни асосан куйи алкенларни олишга бағишланган бўлиб, жараён  $700-1000^{\circ}\text{C}$  ҳароратда ва атмосфера босимида яқин босимда олиб борилади.

Этилен олиш учун оптимал хом ашё этандир. Этиленнинг миқдори ушбу жараёнда 80% (масс.) га етади. Этиленнинг кўп миқдори пропан пиролизида 47% (масс.) ва бутан пиролизида 45% (масс.) олинади. Тармоқланган алканларнинг пиролизида кўпроқ пропилен ҳосил бўлади. Юқори ҳароратда алкен ва метилацетиленлар ҳам ҳосил бўлади. Куйи алкенларнинг миқдори циклоалкан ва аренларнинг пиролизида юқори эмас.

Этилен ишлаб чиқариш саноат шароитларида асосан индивидуал бирикмалар эмас, балки нефть фракциялари ишлатилади. Этилен билан биргаликда  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  алкенлар, кўп миқдорда суюқ маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлиб, таркибида алкенлар, циклоалкенлар,  $\text{C}_5$  ва ундан юқори алкадиенлар ҳамда  $\text{C}_6 - \text{C}_8$  аренлар ва бошқа компонентлар ҳосил бўлади.

Бензинлар пиролизида ҳосил бўладиган маҳсулотлар кенг ораликда ўзгариб туриши 29-жадвалда кўрсатилган (% масс.).

Тўғридан-тўғри ҳайдаб олинган бензин ресурслари етишмаганлиги боис ва нархларнинг узлуксиз ўсиши оқибатида пиролиз хом ашёси сифатида кўпчилик давлатларда керосин – газойл фракцияси ( $170-380^{\circ}\text{C}$ ) қўлланилмоқда.

29-жадвал

Бензин пиролизида ҳосил бўладиган маҳсулотлар



| <b>Маҳсулотлар номи</b>  | <b>Миқдори (%масс.)</b> |
|--------------------------|-------------------------|
| Этилен                   | 22-32                   |
| Пропилен                 | 10-17                   |
| C <sub>4</sub> – фракция | 5-12                    |
| Аренлар                  | 6-13                    |

Газойлларнинг пиролизида ҳосил бўладиган маҳсулотлар миқдори 30-жадвалда келтирилган.

30-жадвал

Газойлнинг пиролизида ҳосил бўладиган маҳсулотлар

| <b>Маҳсулотлар номи</b> | <b>Миқдори (%масс.)</b> |
|-------------------------|-------------------------|
| Этилен                  | 16 – 23                 |
| Пропилен                | 15                      |
| Суюқ маҳсулотлар        | ~50                     |

Ҳозирда пиролиз жараёни учун янада оғирроқ бўлган хом ашёни ишлатиш тенденцияси кузатиляпти.

### **2.1.3. Кокслаш**

Кокслаш жараёнининг мақсади – нефть кокси ва кенг фракцион таркибли дистиллат олишдир.

Нефть коксини олиш учун хом ашё сифатида қуйидагилар ишлатилиши мумкин: бензинсизланган нефть, бирламчи қайта ишлаш қолдиқлари – мазутлар, ярим – гудронлар, гудронлар; иккиламчи келиб чиқиш маҳсулотлари – крекинг қолдиқлар, каталитик крекинг оғир газойллари, пиролиз смолалари ҳамда табиий асфальтлар ва мой ишлаб чиқариш жараёни қолдиқлари (асфальтлар, экстрактлар).

Кокслашнинг саноат жараёнлари 3 типга бўлинади:

1. даврий;
2. ярим узлуксиз;
3. узлуксиз.

Кокслаш даврий усулининг кўлами ва техник расмийлаштирилиши – нефтни қайта ишлаш замонавий талабларига мос келмай қолди.

Коклашнинг узлуксиз усули эса ҳозирча тажриба-саноат босқичида турибди.

Ҳозирда энг кўп тарқалган ярим узлуксиз саноат жараёни – аста – секин кокслаш қурилмаларида амалга оширилади.

Нефть қолдиқларини аста – секин кокслаш 505 – 515<sup>0</sup>С хароратда, 0,2 – 0,3 МПа босимда олиб борилади. Кокслаш натижасида нефть коксидан ташқари газ, бензин, ўрта ва оғир кокс дистиллатлари ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган маҳсулотларнинг миқдори ва сифати хом ашёнинг кимёвий ва фракцион таркибига ва кокслаш шароитларига боғлиқдир.

Нефтнинг бирламчи қайта ишлаш қолдиқларидан олинган кокс миқдори 15 – 25% (масс.) ни, иккиламчи маҳсулотлардан олингани эса 30 – 35% (масс.) ни ташкил қилади.

Кокс билан биргаликда кўп миқдорда қимматли суяқ ва газ ҳолидаги маҳсулотлар ҳосил бўлади. Уларнинг йиғма миқдори хом ашёга нисбатан ҳисоблаганда 70% (масс.) га етади.

Кокслаш жараёнининг энг катта эффективлиги ҳосил бўлаётган ҳамма маҳсулотларни ўз ўрнида тўла ишлатилганда кузатилади.

Углеводород таркиби бўйича аста – секин кокслаш газлари термик крекинг газлариникига яқин бўлиб, нефткимёвий синтез учун хом ашё бўлиб хизмат қилиши мумкин.

Кокслаш бензини қуйи сифат (мотор усули бўйича октан сони 60-67, олтингугурт миқдори 1-2%)ли бўлгани учун унинг ишлатишдан олдин тозаланиши ва бошқа жараёнларни ўташи лозим. Уни гидротозалаш ва каталитик риформингга учратиш лозим. Кокслаш бензини таркибида тўйинмаган углеводородларнинг кўплиги (37-60%) – уни нефткимё ишлаб чиқаришлар (масалан, оксосинтез) да ўта қадрли хом ашё қилиб кўяди.

Керосин – газойл фракцияси газ – турбина ва мотор ёқилғиларининг компоненти сифатида, каталитик крекинг ва курум ишлаб чиқариш хом ашёлари сифатида қўлланилади.

## **2.2. Нефть углеводородлари ва табиий газнинг термокаталитик ўзгаришлари**

### **2.2.1. Каталитик крекинг**

Каталитик крекингда углеводород реакциялари занжирли карбкатион механизми бўйича кетади. Крекинг билан бирга углеводородлар жараён шароитларида алкиллаш, изомеризация, полимеризация, гидрирлаш ва деалкиллаш реакцияларига киришади.

Юқори октанли бензинлар ва юқори концентрацияли пропан – пропилен ҳамда бутан – бутилен фракциялари олиш мақсадида турли типдаги дистиллат ва қолдиқ хом ашёлар каталитик крекинг қилинади.

#### **2.2.1.1. Саноатда каталитик крекинг**

Жараённинг мақсадли вазифаси – 300-500<sup>0</sup>С оралиқда ҳайдаладиган хом ашёдан юқори октанли бензин олишдан иборат. Бензин билан бирга ўртача дистиллат фракциялар – газойллар ва бутан – бутиленни юқори миқдорда сақловчи газ хосил бўлади.

Каталитик крекинг 450-525<sup>0</sup>С атмосфера босимига яқин (0,06-0,14 МПа) босимда алюмосиликат катализатори иштирокида олиб борилади.

Каталитик крекинг маҳсулотларининг миқдори ва сифати қайта ишланаётган хом ашё ва катализаторнинг тавсифига ҳамда жараённинг режимига боғлиқдир. Каталитик крекинг қурилмаларида ёғлиқ газ, ностабил бензин, енгил ва оғир

каталитик газойл олинади. Айрим ҳолларда лигроин ажратиб олиш ҳам кўзда тутилади.

Углеводород гази 80-90 %  $C_3-C_4$  фракциядан иборат бўлиб, ажратиб олингандан сўнг алкиллаш, полимерлаш жараёнларида, этилен, пропилен, бутадиен, изопрен, полиизобутилен, сирт – актив моддалар ва бошқа нефткимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

**Бензин фракцияси** (қайнашнинг бошланиши –  $195^{\circ}C$ ) – автомобиль ва авиация бензини компоненти сифатида қўлланилади. Унинг таркибига аренлар – 20-30 % (масс.), циклоалканлар – 8-15 % (масс.) ва алканлар – 45-50 % (масс.) киради. Фракциянинг октан сони 78-85 (мотор усули бўйича) ни ташкил этади.

**Енгил газойл** (Қ.Б.  $175\div 200^{\circ}C$  – Қ.О.  $320\div 350^{\circ}C$ ) – дизель ёқилғисининг компоненти сифатида, қурум ишлаб чиқаришда ҳам ашё сифатида, ҳамда мазут олишда суюлтирувчи сифатида ҳам қўлланилади. Парафин ҳам ашёсидан олинган енгил каталитик газойлнинг цетан сони 45-56, нафтен – ароматикники эса 25-35.

**Оғир газойл** – каталитик крекинг қолдиқ маҳсулоти. Мазут тайёрлашда ва қурум ишлаб чиқаришда, термик крекингда ва кокслашда ҳам ашё сифатида ишлатилади.

Каталитик крекингнинг термикдан асосий афзалликлари – катализатор иштирокида реакция тезлигининг юқорирак бўлиши ва олинандиган маҳсулотларнинг қадрлилиги.

Қуйида каталитик ва термик крекинг жараёнларини нисбий баҳолаш натижалари берилган.

31-жадвал

Каталитик ва термик крекинг жараёнларини таққослаш

|                     |                       |                          |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| <b>Кўрсаткичлар</b> | <b>Термик крекинг</b> | <b>Каталитик крекинг</b> |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|

|   |  |   |
|---|--|---|
| Жараён шароитлари:<br>харорат, °С<br>босим, МПа           | 470 – 540<br>2,0 – 7,0   | 450 – 525<br>0,06 – 0,14  |
| Маҳсулотлар тавсифи:<br>газ<br>бензин<br><br>енгил газойл | Асосан C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> фракция<br>Анчагина миқдорда<br>нормал тузилишли<br>алканлар, алкенлар ва<br>диенларни ўз ичига<br>олган | Асосан C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> фракция<br>Тармоқланган<br>алканлар ва аренларни<br>ўз ичига олган<br><br>Полициклик аренларга<br>бой |
| Реакциялар механизми                                      | Радикал – занжирли   | Карбкатионли,<br>занжирли   |

### 2.2.2. Каталитик риформинг

Каталитик риформинг жараёнининг илмий асослари XX асрнинг бошида йўлга қўйилган. 1911 йили Зелинский олти аъзоли циклоалканларни аренларга ёнаки реакцияларсиз платинали ва палладийли катализаторларда дегидрирлашни амалга ошириш мумкинлигини кўрсатди. Шу йилнинг ўзида Ипатъев ушбу реакцияни оксидли металл катализаторда амалга оширди. 1936 йили бир вақтнинг ўзида собиқ Иттифокда алканларни аренларга дегидроциклизация реакцияси очилди: Молдавский ва Камушерлар ушбу реакцияни хром оксидида 450-470<sup>0</sup>С да; Казанский ва Платэ – жараённи активланган кўмирдаги платина катализатори ва 304-310<sup>0</sup>С хароратда амалга оширдилар.

#### 2.2.2.1. Саноатда каталитик риформинг

Саноатда риформинг бензин фракцияларининг октан сонини оширишга ва қимматли нефткимёвий синтез хом ашёси бўлган аренларни олишда ишлатилади.

Жараён водород сақловчи газ [70-90% (ҳажмий)  $H_2$ , қолганлари углеводородлар] муҳитида куйидаги шароитларда амалга оширилади:

ҳарорат  $480-540^{\circ}C$ ;

босим 2-4 Мпа;

хом ашёни бериш ҳажмий тезлиги  $1-3c^{-1}$ ;

циркуляция қилинаётган водород – сақловчи газ микдорини хом ашёга нисбати  $600-1800 м^3/м^3$ .

Каталитик риформинг хом ашёси сифатида одатда нефтни бирламчи ҳайдаш бензин фракциялари ишлатилади. Риформинг хом ашёсининг фракцион таркиби жараённинг мақсадга мувофиқ маҳсулоти билан белгиланади. Агар жараённинг мақсади – индивидуал аренлар бўлса, бензол, толуол ва ксилоллар олиш учун, мос ҳолда,  $C_6(62-85^{\circ}C)$ ,  $C_7(85-105^{\circ}C)$  ва  $C_8(105-140^{\circ}C)$  углеводород сақловчи фракциялар ишлатилади. Агар жараён юқори октанли бензин олиш мақсадида амалга оширилса, хом ашё сифатида  $C_7-C_9$  углеводородларга мос келган  $85-180^{\circ}C$  фракция ишлатилади. Риформингнинг бифункционал катализаторида кетадиган реакциялар натижасида бензин таркибида кўпроқ ароматик углеводородлар ҳосил бўлиши ва йиғилиши билан боғлиқ чуқур ўзгаришлар содир бўлади.

Ароматик углеводородлар ҳосил бўлиш реакциялари:

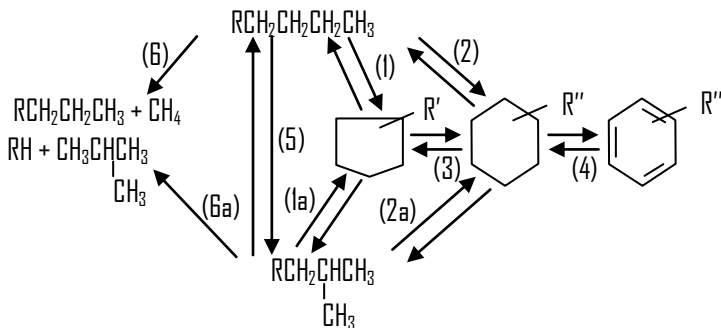
- циклогексан ва унинг гомологларини дегидрирлаш;
- циклопентан гомологларининг изомеризацияси ва сўнг дегидрирланиши;
- парафинларнинг дегидроциклизацияси.

Иккинчи гуруҳ – гидрокрекинг ва изомеризация реакциялари:

- парафинлар ва нафтенларнинг гидрокрекинги;
- парафинларнинг гидрогенолизи;
- парафинларнинг изомеризацияси;

- ароматик углеводородларнинг изомеризацияси;
- бензол гомологлари деалкиллаш.

Риформингнинг асосий реакциялари ва улар орасидаги ўзаро боғлиқлик куйидаги схема бўйича ифодаланиши мумкин:



Биринчи босқич парафинларнинг дегидроциклизацияси – цикли туташтириш ва ё алкилциклопентанлар (1) ёки алкилциклогексанлар (2) ни ҳосил қилишни ўз ичига олади. Алкилциклопентанлар изомеризациясида – ҳалқанинг кенгайиши (3) оқибатида ҳам алкилциклогексанлар ҳосил бўлади. Ўзгаришларнинг охириги фазаси – алкилциклогексанларнинг ароматик углеводород ҳосил қилиб дегидриланишидир.

Нормал парафинлар изомерланади (5) ва изопарафинларнинг кейинги ўзгаришлари нормал парафинларникига ўхшаб аналогик ҳолда амалга ошади. Парафинлар дегидроциклизациясида реакцияга киришган 1 моль хом ашёга нисбатан 4 моль водород ҳосил бўлади.

Парафинлар ўзгаришининг бошқа йўли (6) – нордон марказларда карбоний – ион бўйича афзалроқ пропан ва бутанлар ҳосил қилиб крекинг ва катализаторнинг металл марказларида афзалроқ метан ҳосил қилиб парчаланиш (гидрогенолиз) и дир.

Нафтен ва парафин углеводородлардан ароматик углеводородлар ҳосил бўлишига олиб келувчи риформингнинг энг муҳим реакциялари иссиқлик ютилиши билан кетади. Гидрокрекинг ва гидрогенолиз реакциялари экзотермик, парафин ва нафтенларнинг изомеризациялари 0 га яқин иссиқлик эффектига эга.

32-жадвал

Углеводородларнинг детонацияга турғунлиги

| Углеводородлар                   | Октан сони          |                   |  | 1,6 г/л<br>ТЭҚ ли<br>«бой»<br>аралашма<br>сортлиги |
|----------------------------------|---------------------|-------------------|--|--|
|                                  | Мотор усули         |                   | Изланиш<br>усули, ТЭҚ<br>қўшил-<br>маган |  |
|                                  | ТЭҚ қўшил-<br>маган | 1,6 г/л<br>ТЭҚ ли |  |  |
| <b>1</b>                         | <b>2</b>            | <b>3</b>          | <b>4</b>                                 | <b>5</b>   |
| <b>АЛКАНЛАР</b>                  |                     |                   |  |  |
| Бутан                            | 92                  | -                 | 94                                       | 150  |
| Изобутан<br>(2-метилпропан)      | 99                  | -                 | 101                                      | 160  |
| Пентан                           | 62                  | 83                | 62                                       | 2  |
| Изопентан<br>(2-метилпентан)     | 90                  | -                 | 92                                       | 142  |
| Гексан                           | 25                  | -                 | 25                                       | -100   |
| Изогексан<br>(2,2-диметилбутан)  | 94                  | 110               | 92                                       | 152  |
| 2,3-Диметилбутан                 | 95                  | 110               | 102                                      | 205  |
| 2-Метилпентан                    | 73                  | 91                | 73                                       | 66   |
| Гептан                           | 0                   | 47                | 0  | -200   |
| 2,4-Диметилпентан                | 93                  | 111               | 93                                       | 143  |
| Триптан<br>(2,2,3-триметилбутан) | 102                 | 112               | 106                                      | 255  |
| Октан                            | -20                 | 28                | 0  | -220   |
| Изооктан                         |                     |                   |  |  |



|                            |          |          |          |          |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| (2,2,4-триметилпентан)     | 100      | 112      | 100      | 154      |
| 2,5-Диметилгексан          | 54       | 83       | 55       | 44       |
| <b>АЛКЕНЛАР</b>            |          |          |          |          |
| Пропен                     | 85       | -        | 101      | -        |
| 2-Пентен                   | 80       | -        | 98       | -        |
| 2-Гексен                   | 78       | -        | 89       | -        |
| 2-Метил-2-гексен           | 79       | -        | 90       | -        |
| <b>1</b>                   | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> | <b>5</b> |
| 2,2,4-Триметил-1-пентен    | 86       | -        | 103      | -        |
| 2-Октен                    | 56       | -        | 56       | -        |
| <b>ЦИКЛОАЛКАНЛАР</b>       |          |          |          |          |
| Циклопентан                | 87       | 95       | 100      | 315      |
| Метилциклопентан           | 81       | 93       | 91       | 200      |
| Этилциклопентан            | 61       | 81       | 67       | 115      |
| Циклогексан                | 77       | 87       | 83       | 188      |
| Метилциклогексан           | 72       | 86       | 75       | 120      |
| Декалин                    | 38       | -        | -        | -70      |
| Тетралин                   | 65       | -        | -        | 215      |
| <b>АРЕНЛАР</b>             |          |          |          |          |
| Бензол                     | 107      | -        | 113      | 220      |
| Толуол                     | 101      | 104      | 112      | 250      |
| Этилбензол                 | 97       | 102      | 103      | 250      |
| о-Ксилол                   | 100      | 101      | 100      | -15      |
| м-Ксилол                   | 103      | 105      | 100      | 265      |
| п-Ксилол                   | 103      | 105      | 100      | 265      |
| Кумол<br>(изопропилбензол) | 99       | 102      | 108      | 280      |

Нафтен ва парафин углеводородларнинг ароматик углеводородларга айланиш реакциялари қайтар бўлиб, мувозанатли ўзгаришлар чуқурлиги ҳарорат ва илк углеводородлар молекуляр массаларининг ўсиши билан ортиб боради.

Риформингнинг асосий маҳсулотлари – водород сақловчи газ ва суюқ фракция – юқори октанли риформатдир (32-жадвалга қаранг). Қисман водород циркуляцияланаётган водород сақловчи газдаги йўқотишлар ўрнини тўлатишга ишлатилади. Водороднинг кўпроқ қисми нефть маҳсулотларини гидрокрекинг ва гидротозалаш қурилмаларига йўналтирилади. Платинали катализатордаги риформинг жараёнидаги 90% (ҳажмий) концентрацияли техник водороднинг салмоғи 0,7-1,5% (ҳажмий) ни ташкил этади.

Барқарорлаштириш орқали водород – сақловчи газдан қуруқ газ ( $C_1-C_2$  ёки  $C_1-C_3$ ) ва суюлтирилган газлар ( $C_3-C_4$ ) ҳам ажратиб олинади.

Риформат – автомобиль бензинларининг юқори октанли компоненти (мотор усули бўйича октан сони 85 ёки изланиш бўйича 95) дир.

Каталитик риформинг бензини 50-60 % (массавий) аренлар, 30% (масс.) га яқин алканлар, 10-15% (масс.) циклоалканлар ва 2% (масс.) дан камроқ тўйинмаган бирикмалардан иборат. Алканлар асосан  $C_5-C_6$  фракцияда мавжуд бўлиб, изотузилишнинг нормалга бўлган юқори нисбатларида ўз аксини топган. Аренлардан  $C_7-C_9$  лар кўпчиликни ташкил этади. Каталитик риформинг бензинларини юқорироқ қурум ҳосил қилувчи аренларининг юқори миқдорлари туфайли уларни тоза ҳолда автомобиль ёқилғилари сифатида ишлатиб бўлмайди ва шу боис компаундлашга жўнатилади.

Каталитик риформинг бензинларидан органик синтезда ишлатилувчи индивидуал аренлар: бензол, толуол, этилбензол, ксилолнинг ҳамма изомерлари, нафталин, псевдокумол ва айрим бошқа маҳсулотларни ажратиб олиш мумкин. Нефткимёвий маҳсулот сифатида энг аҳамиятли аренлар сифатида бензол, o – ва n – ксиллолар ишлаб чиқарилиши маълум; толуол ва m – ксиллолар эса мавжуд эҳтиёжлардан ҳам анча ортиқ миқдорда ишлаб чиқарилмоқда. Шунинг учун ҳозирги вақтда толуол ва m – ксиллолар асосида қимматли маҳсулотлар ишлаб чиқаришга

уринишлар билан биргаликда уларни деалкиллаш, диспропорциялаш ва изомеризациялаш жараёнлари муваффақиятли ривожланыпти.

### **2.2.3. Изомеризация**

Нормал углеводородларни изомеризацияси алкиллашда қўлланиладиган изобутанни олишда, синтетик каучук хом ашёси ва бензинни юқори октанли компоненти бўлган изопентанни олишда ишлатилади. Изомеризация катализатори бўлиб алюминий хлорид хизмат қилади. Жараён  $120-150^{\circ}\text{C}$  ҳарорат ва  $0,1\text{ МПа}$  гача босимда олиб борилади. Хом ашё сифатида пентан, бутан ва бензин фракциялари ишлатилади.

### **2.2.4. Ёқилги юқори октанли компонентларнинг синтези**

Тўйинмаган углеводородлар билан изопарафинларни алкиллаш юқори октанли бензин компонентларини олиш мақсадида амалга оширилади. Тўйинмаган углеводородлар сифатида пропилен, бутиленлар, амиленлар; изопарафин углеводородлар сифатида эса – изобутан ёки изопентанлар ишлатилади. Масалан, изобутанни бутиленлар билан алкиллаб изооктан олинади.

Алкиллаш реакцияси катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилса  $0$  дан  $-10^{\circ}\text{C}$  гача ҳароратда ёки водород фторид иштирокида бўлса  $25-30^{\circ}\text{C}$  да амалга оширилади.

### **2.2.5. Бензолни алкиллаш**

Бензолни тўйинмаган углеводородлар (этилен, пропилен) билан алкиллашда катализатор сифатида фосфат – ёки сульфат кислоталар, алюминий хлорид, алюмосиликатлар ва бошқалар хизмат қилади. Жараён қайси катализатор ишлатилишига боғлиқ ҳолда  $50$  дан  $450^{\circ}\text{C}$  гача ҳарорат ва  $1$  дан то  $3\text{ МПа}$  гача

босимда кетади. Бензолни алкиллаш маҳсулотлари синтетик ва катор кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

### **2.2.6. Дегидрирлаш**

Дегидрирлаш – тўйинган углеводородлардан водород молекуласи тортиб олинаши билан тўйинмаган углеводородларнинг ҳосил бўлиш жараёнидир. Масалан, бутандан – бутилен, бутилендан – бутадиен, изопентандан – изоамилен, изоамилендан – изопренлар. Жараён хромалюминийли катализаторларда 530-600<sup>0</sup>С ҳарорат ва атмосфера босими ёки ундан пастроқ босимда кетади. Дегидрирлаш натижада этилбензолдан стирол, изопропилбензолдан эса  $\alpha$  - метилстирол олинади.

### **2.2.7. Полимеризация**

Қуйи молекуляр моддалар – мономерларнинг ўзаро таъсири натижасида юқоримолекуляр моддалар – полимерлар олиш жараёни – полимеризациядир. Ушбу жараён пластмассалар, синтетик каучуклар, мойлар ва бошқа маҳсулотлар олишда ишлатилади. Масалан, фосфат кислота катализатори иштирокида пропиленни полимерлаб, ювиш воситаси ишлаб чиқаришда қўлланиладиган пропиленни тетрамери олинади.

Пропиленни полимерлаб юқори сифатли пластмасса – полипропилен олинади.

Изобутиленни полимерлаб қаттиқ полиизобутилен (молекуляр массаси 200000 га яқин) ёки суяқ полиизобутилен (молекуляр массаси 10000 га яқин) олинади.

## **2.3. Нефть ва нефть маҳсулотлари углеводородларини оксидлаш**

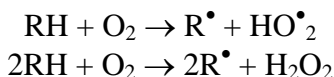
### **2.3.1. Оксидлаш реакцияси механизми**

Бахнинг оксидлаш жараёнларнинг пероксид назарияси матбуотда эълон қилинган вақтдан сўнг Семенов, Эмануэль ҳамда кўпчилик бошқа изланувчиларнинг ишлари асосида углеводородлар (RH) ни ва бошқа органик бирикмаларни оксидлаш реакциялари принципиал механизми белгиланган.

Схема қуйидаги элементар босқичларни ўз ичига олган: занжирнинг пайдо бўлиши, давом этиши, тармоқланиши, узилиши ҳамда гидропероксиднинг турли – туман оксидлаш маҳсулотлари ҳосил қилиб молекуляр парчаланиши.

### 2.3.1.1. Занжирнинг пайдо бўлиши.

Катализни вужудга келтирувчи қўшимчалар бўлмаган пайтда занжирнинг пайдо бўлиши углеводород молекуласига кислородга атака қилганда қуйида келтирилган реакциялар кетади:



|

Бирикманинг табиатига боғлиқ ҳолда – С – Н боғининг

|

узилиш энергияси 290 дан 420 кДж/моль гача ўзгаради.

|

Агар – С – Н боғининг узилиш энергияси 380 кДж/моль дан кам

|

бўлса, учмолекуляр реакция орқали занжирнинг пайдо бўлиши энергетик афзалроқдир.

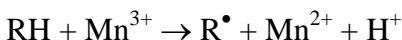
Масалан, декан, тетралин, циклогексанлар оксидланганда занжирнинг пайдо бўлиши учмолекуляр реакция орқали амалга ошади.

Метилэтилкетон ва этил спиртини 145 ÷ 200<sup>0</sup>С ва 5 МПа босимда оксидлаш жараёнида занжирнинг пайдо бўлиши бимолекуляр реакция бўйича юзага келади.

Айрим ҳолларда эса занжирнинг пайдо бўлиш жараёни гетероген бўлиб, реакция идиш деворида кетади.

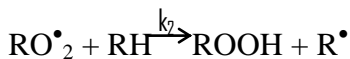
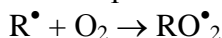
Эркин радикаллар (инициирлаш) системага энергиянинг ташқаридан таъсир қилиши (фотокимёвий инициирлаш, ионловчи нурланиш таъсири, фотосенсибилизаторларни қўллаш) оқибатида ҳосил бўлиши мумкин.

Углеводородларни оксидлаш реакцияларида инициаторлар сифатида ўзгарувчан валентли металл бирикмалари, масалан, марганец иони  $Mn^{3+}$  ишлатилиши мумкин:



### 2.3.1.2. Занжирнинг давом этиши

Занжирнинг давом этиши элементар реакцияларда системада ҳосил бўлган эркин радикал  $R^{\bullet}$  оксидланиш реакциялари занжирини бошлаб беради:



Радикал  $R^{\bullet}$  нинг кислородга бирикиши жуда тез, амалда активланиш энергиясиз [реакция тезлик доимийси  $10^7-10^8$  л/(мол·с)] амалга ошади. Сўнгра  $RO_2^{\bullet}$  радикалини углеводород билан ўзаро таъсири натижасида гидропероксид ҳосил бўлади. Ушбу реакциянинг активланиш энергияси 17 – 68 кДж/моль диапазолида ўзгариб туради.

Пероксид радикалининг эркин валентлиги молекуладан ёки радикалнинг ўзидан Н атоми узилиб чиқиши ҳисобига тўйиниши мумкин. Шу билан бирга гидропероксид гуруҳи ва бошқа углерод атомида эркин валентлиги бўлган ички молекуляр изомеризацияга

|

учраган радикал ҳосил бўлади. – С – Н боғи β - ва γ - ҳолатда

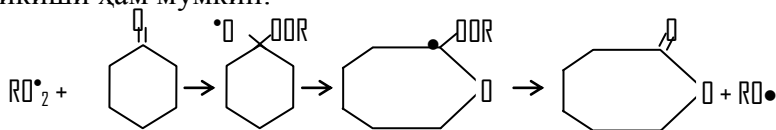
|

бўлган пероксид радикали реакцияси, фазовий қийинчиликларга эга бўлмагани боис, нисбатан осон кетиши лозим.

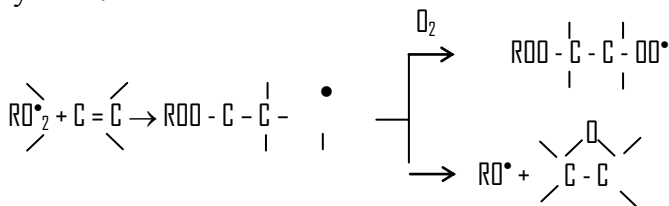
Реакция маҳсулотлари йиғила бошлаши туфайли  $RO^\bullet$  радикаллари нафақат илк моддалар билан, унинг реакцияга фаол маҳсулотлари бўлмиш гидропероксидлар, спиртлар, кетонлар, мураккаб эфирлар билан ҳам реакцияга киришадилар.

Декан, децил гидропероксиди ва 2-деканолни  $RO_2^\bullet$  пероксид радикали билан ўзаро таъсир тезлик доимийлари нисбати 1:13:6,3 га тенгдир.

Пероксид радикали нафақат водород атомини кето-ҳосилалардан тортиб олиши мумкин, карбонил гуруҳи бўйича бирикиши ҳам мумкин:



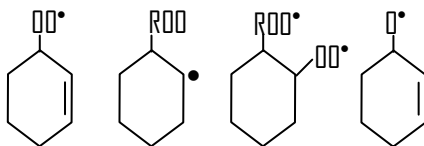
Пероксид радикали тўйинмаган бирикмаларнинг қўш боғи ҳисобига бирикиб полимерли пероксид ва алкен оксиди ҳосил қилиши мумкин:



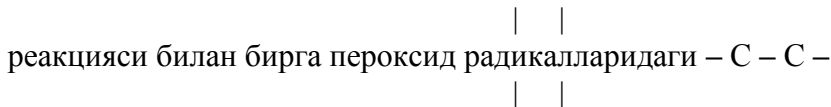
Циклоалкенларнинг сарф бўлиши икки параллел йўналишда

амалга ошиб, бунда  $-C-H$ ,  $>C=C$  боғлари ва қуйидаги

турли актив марказлар иштирок этади:



Суюқ фазада оксидлашда занжирнинг давом этиш асосий



боғининг узилиши билан изомерланиш реакцияси ҳам кетиб, карбонил бирикма ва алкоксил радикаллар ҳосил бўлади:



Бошланғич моментда углеводородларнинг оксидланиш тезлиги ( $W_{\text{окс.}}$ ) қуйидаги тенгламага бўйсунди:

$$W_{\text{окс.}} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \cdot C_{\text{RH}} \cdot \sqrt{W_i}$$

бу ерда:  $k_2$  – занжирнинг давом этиши тезлик доимийси, л/(мол·с);

$k_6$  – занжирнинг узилиши тезлик доимийси, л/(мол·с);

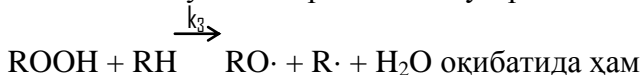
$C_{\text{RH}}$  – субстрат концентрацияси, мол/л;

$W_i$  – инициирлаш тезлиги, мол/(л·с).

Ҳосил бўлган оксидлаш маҳсулотларининг жараёнга таъсири боис чуқур оксидлаш босқичлари учун юқорида келтирилган формула яроқсиз бўлиб қолади.

### 2.3.1.3. Занжирларнинг тармоқланиши

Оксидлаш жараёни давомида радикалларнинг ҳосил бўлиши гидропероксидлар иштирокида занжирнинг тармоқланиши реакциялари бўйича кетади. Гидропероксид нафақат мономолекуляр реакция  $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^{\bullet} + \cdot\text{OH}$  бўйича, гидропероксиднинг илк углеводород билан ўзаро бимолекуляр таъсири



парчаланеди.

Занжирларнинг тармоқланиш механизми реакциянинг чуқур босқичларида мураккаброкдир, чунки оксидланиш маҳсулотлари (спиртлар, кетонлар, кислоталар) радикалларнинг



оралиқ комплекслар ҳосил бўлиш босқичи орқали ҳосил бўлишида иштирок этадилар:

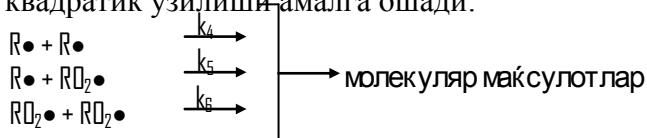


Масалан, циклогексан учламчи – бутил гидропероксидининг радикалларга парчаланишини 7-10 марта тезлатади. Циклогексаннинг  $\alpha$  - кетогидропероксиди циклогексанонга қайтар реакция бўйича бирикиб, циклогексанонда хлорбензол (инерт эритувчи) дагига нисбатан 27 марта тезроқ парчланади.

Гидропероксидларнинг радикал парчаланиши билан бир қаторда жараённинг тормозланишига олиб келувчи уларнинг молекуляр парчаланиши ( $\text{ROOH} \rightarrow$  оксидлаш молекуляр маҳсулотлари) ҳам кетиши мумкин.

### 2.3.1.4. Занжирнинг узилиши

Эркин радикаллар реактор девори билан тўқнашганда ва квадратик узилишда ҳалок бўладилар. Суюқ фазада муҳитнинг юқори қовушқоқлиги оқибатида радикалларнинг деворга диффузияси қийинлашади. Суюқ фазали жараёнларда асосан занжирнинг квадратик узилиши амалга ошади:



Ушбу реакциялар 4-8 кДж/мол активланиш энергияси билан кетади. Занжирнинг чизикли узилиши ингибиторлар (феноллар, аминлар, олтингугуртли бирикмалар ва бошқалар) таъсирида характерлидир.

### 2.3.1.5. Катализатор иштирокидаги суюқ фазали оксидлаш

Катализаторлар иштирокидаги суяқ фазали оксидлаш схемаси нокаталитик оксидлаш схемаларидан анчагина фарк қилади.

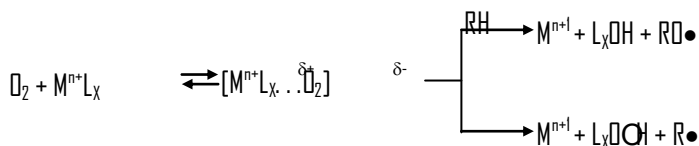
Оксидлашнинг бошланғич босқичларида ўзгарувчан валентли металл бирикмалари (ML) да занжир реакцияни инициирлаш катализатор билан углеводороднинг ўзаро таъсири оқибатида юзага келиши мумкин:



Жараённинг чегараловчи босқичи сифатида C – H боғининг

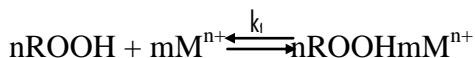
узилиши эмас, балки электрон узатилишини айтиш мумкин.

Кислород иштирокида занжирнинг ҳосил бўлиши куйидаги схема бўйича кетади:

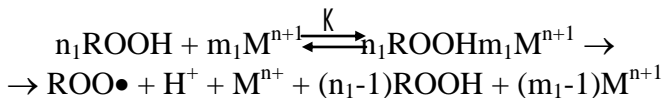


Каталитик оксидлаш реакциясида гидропероксид ўта муҳим роль ўйнайди. Доимий ёки ўзгарувчан валентли металл билан гидропероксиднинг ўзаро таъсири ё – оксидланиш тезлашувига (аксарият ҳолатларда), ёки тормозланишга олиб келиши мумкин.

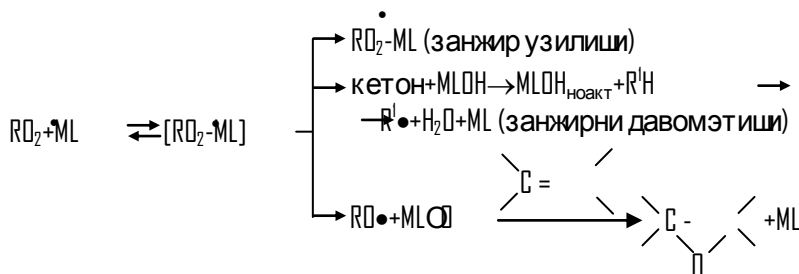
Кўпчилик ҳолларда гидропероксид концентрациясининг ўсиши билан реакциянинг тартиби 0 га интилади, бу эса оралик комплекс ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:



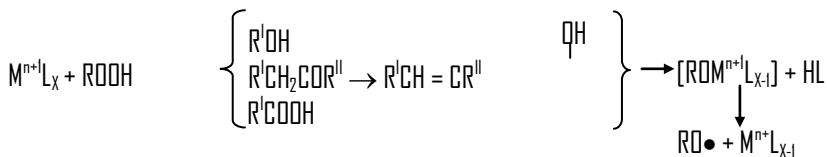
Ҳосил бўлаётган комплекс беқарор бўлиб, реакциянинг охириги маҳсулотларига парчаланеди:



Ўзгарувчан валентли металл бирикмалари занжирининг давом этиши ва узилиш реакцияларида иштирок этишини куйидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:



Оксидлашнинг чуқур босқичларида спиртлар, кетонлар, кислоталар йиғилади. Улар катализатор билан ўзаро таъсирлашиб, эркин радикаллар (занжир тармоқланиши) нинг кўшимча манбаи бўлиб хизмат қилади:



## 2.4. Нефтни қайта ишлашдаги гидрогенизация жараёнлари

### 2.4.1. Жараёнларнинг синфланиши

Гидрогенизацион жараёнлар нефтни қайта ишлашда ва нефть кимёсида кенг қўлланилади. Улар юқори октанли барқарор бензинлар олишда, дизель ва қозон ёқилғиларини ҳамда сурков мойларининг сифатини яхшилашда ишлатилади.

Нефтькимё саноатида гидрирлаш реакциялари ёрдамида циклогексан ва унинг ҳосилалари, кўпгина аминлар, спиртлар ва қатор бошқа мономерлар олинади.

Охирги пайтдаги гидрогенизацион жараёнларнинг тез ривожига товар – нефть маҳсулотлари сифатига қўйилган талабларни ошиши, водород ишлаб чиқариш нархининг анча пасайиши ва юқори самарали катализаторларнинг пайдо бўлиши билан боғлиқдир.

Нефтни қайта ишлашда гидрогенизацион жараёнлар икки йўналиш бўйича ривожланапти: нефть фракцияларини гидротозалаш ва оғир дистиллатлар ҳамда нефть қолдиқларини деструктив гидрирлаш (гидрокрекинг, гидродеалкиллаш).

Гидротозалашда хом ашёдаги гетероатомли бирикмаларнинг деструкцияси амалга оширилиб, парчаланган маҳсулотлари водород ёрдамида тўйинтирилади ва водород сульфид, аммиак ва сув ажралиб чиқади.

Гидрокрекингда хом ашё компонентлари парчаланиб, ҳосил бўлган углеводород бўлақчалари водород билан тўйинтирилади.

Гидродеалкиллаш – алкил ҳосилалари аренлар ён занжирларининг узилиши ҳисобига борадиган жараён бўлиб, алканлар ва ён занжирсиз аренлар ҳосил бўлади.

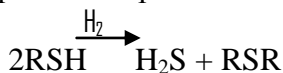
#### **2.4.2. Олтингугурт сақловчи органик бирикмаларни гидрирлаш**

Олтингугурт сақловчи бирикмаларни гидрирлаш жараёни нефть маҳсулотларини гидротозалаш жараёни деб ҳам аталиб, бунда S–C боғи узилади, чунки бу боғ энергияси C–C боғиникига нисбатан 1,5 баробар кам. Бундан ташқари, катализатор комплексида  $MoS_2$  юзасида S–C боғи энергияси

23кЖ/мол га тенг бўлиб, ушбу комплексдаги С–С боғи энергиясидан 10 марта камдир.

Тиофен ҳосилалари энг кийин гидрирланади. Тиофен, сульфидлар ва меркаптанлар анча енгил гидрирланадилар. Одатда жараён Al–Co–Mo, Al–Ni–Mo катализаторларида 340–420<sup>0</sup>С ва 2,5–6 МПа босимда олиб борилади. Турли тип олтингугуртли бирикмалардаги гидрогенизация реакциялари механизмини қуйидагича тушунтириш мумкин:

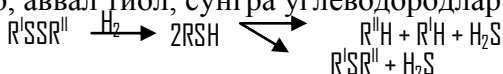
Юмшоқ шароитларда, қуйи босимда меркаптанлар сульфидларгача дегидрирланадилар.



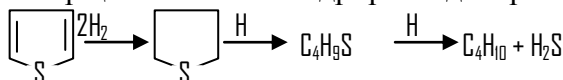
Қаттиқроқ шароитларда гидрогенизация жараёни углеводородлар ҳосил бўлишигача боради:



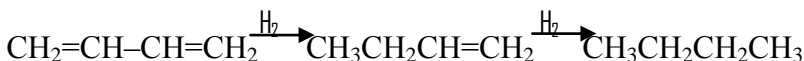
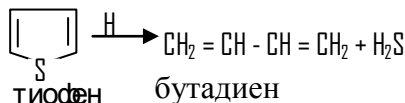
Ўз навбатида сульфидлар ва дисульфидлар тўла гидрирланиб, аввал тиол, сўнгра углеводородлар ҳосил қилади:



Тиофенлар ҳам кетма-кет гидрирланадилар.



Кейинги пайтларда гидрирлаш реакцияси S – С боғи ҳисобига кетиши изланишлар натижасида тўлиқ тасдиқланган бўлиб, бутадиен ҳосил бўлади ва у ўз навбатида гидрирланиб бутилен ва сўнгра н-бутан ҳосил қилади:



бутадиен

бутен – 1

н-бутан

Бензиндан ташқари гидротозалашга дизель ва реактив ёқилғилари ҳамда айрим мой турлари ҳам жалб қилинади. Ушбу ҳолда оралиқ маҳсулот бўлган алкенларни гидрирлаш ҳаттоки исталган жараёндир. Ҳозирги вақтда деярли ҳамма нефтни қайта ишлаш заводлари олинаётган нефть маҳсулотларини олтингугуртли бирикмалардан гидротозалаш қурилмаларига эгадир.

### 2.4.3. Гидрокрекинг

Юқори қайнайдиган дистиллат фракцияларнинг гидрокрекинг рангсиз нефть маҳсулотларини кўшимча миқдорда олиш учун қўлланилади. Жараён  $370-420^{\circ}\text{C}$  ҳарорат ва  $14-20$  МПа босимда амалга оширилади.

Юқори олтингугуртли мазутларни гидрокрекинг қилиш йўли билан ҳаво атмосферасининг  $\text{SO}_2$  билан ифлосланишини камайтириш мақсадида қозон ёқилғисидаги олтингугурт миқдори анчагина пасайишини таъминлаш мумкин.

Гидрокрекинг – юқори босим ва ҳароратларни қўллаш билан характерланувчи водород босими остида нефть хом ашёсини деструктив қайта ишлаш каталитик жараёндир. Углеводород хом ашёни чуқур парчалаш ва ҳосил бўлган майда бўлакчаларни гидрирлашдан иборат.

Одатда гидрокрекинг хом ашёси сифатида оғир нефть дистиллатлари ( $t_{\text{кайн.}} 350-500^{\circ}\text{C}$ ) ва қолдиқ фракциялар – яриммазут, мазут, гудронлар хизмат қилади.

Гидрокрекинг (деструктив гидрирлаш, гидродеалкиллаш) ҳамда гидротозалаш жараёнлари одатда – ҳам гидрирлаш, ҳам крекинг реакцияларида фаол бўлган бифункционал катализаторлар ёрдамида амалга оширилади. Катализаторларнинг крекинглаш функциясини кислота характерли бирикмалар (алюминий оксиди, алюмосиликатлар, цеолитлар) бажариб, реакцияни карбкатион механизми бўйича

йўналтиради, гидрирлаш функциясини эса асосан VIII гуруҳ металлари (Fe, Co, Ni, Pt, Pd ва бошқалар) таъминлайди.

#### **2.4.3.1. Гидрокрекинг маҳсулотлари**

Гидрокрекинг маҳсулотлари каталитик крекинг маҳсулотларига анчагина ўхшашдир. Улар кўп бўлмаган миқдорда метан ва этан сақлайди; C<sub>4</sub> – фракция изобутанга бой, суюқ маҳсулотларда тармоқланган углеводородлар кўпдир.

Каталитик крекингдан фарқли ўларок, гидрокрекинг маҳсулотлари тўйинган характерга эга. C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> фракцияси – пропан ва изобутанлар билан ифодаланган. Ҳосил бўлган бензин ҳам амалда алкенлар сақламайди. Гидрокрекинг газойллари, бутандан ташқари, каталитик крекинг газойлларига нисбатан камроқ ароматлашган. Гидрокрекингда, бир вақтнинг ўзида, нефть фракцияларини олтингугуртдан ва бошқа гетероатомлардан тозалаш ҳам кетади. Шундай қилиб, гидрокрекинг бамисоли ўзида каталитик крекинг, гидрирлаш ва гидротозалашларни мужассамлаштирган.

Гидрокрекингни нефтни қайта ишлаш схемаларига киритиш орқали корхоналар эксплуатациясида тез ўзгарувчанликни таъминланади. Жараён технологик режимини ва суюқ маҳсулотларни ректификация қилиш шароитларини ўзгартириб, бир қурилманинг ўзида қуйида зикр қилинган маҳсулотлар – бензин, реактив ёки дизель ёқилғисининг исталганини олиш мумкин.

#### **2.4.4. Гидротозалаш**

Гидротозалаш нефть фракцияларини олтингугуртсизлантириш ҳамда иккиламчи қайта ишлаш маҳсулотларида мавжуд бўлган тўйинмаган углеводородларни водород билан тўйинтириш учун қўлланилади. Ушбу жараён мойлар ва парафинларни якуний тозалаш учун ҳам ишлатилади.

Жараён 300-420<sup>0</sup>С ҳарорат ва 3-4 МПа босимда амалга оширилади.

#### 2.4.4.1. Каталитик гидротозалаш жараёни

Гидротозалаш жараёни натижасида олинган бензинда  $1,2 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-6}\%$  (масс.), реактив ёқилғида  $0,002 \div 0,005\%$  (масс.), дизель ёқилғисида  $0,02 \div 0,06\%$  (масс.) миқдорда олтингурут бўлиши лозим.

Гидротозалаш жараёни шароитлари:

t: 340 – 420<sup>0</sup>С

p: 2,5 – 6,0 МПа

$V_{х.т.}$ : 1 ÷ 10 соат<sup>-1</sup> (ҳажмий тезлик)

H<sub>2</sub> сарфи 0,1 ÷ 1,3% (масс.)

Катализатор – Al–Ni–Mo, Al–Co–Mo ва бошқалар

#### 2.4.4.2. Дистиллятларни гидротозалаш жараёни

Каталитик гидротозалаш жараёни нефть маҳсулотларини яхшилаш ва барқарорлигини ошириш мақсадида уларни олтингурутли, азотли, кислородли ва металл – органик бирикмалардан тозалашда қўлланилади. Шу билан биргаликда тўйинмаган ароматик углеводородлар ҳам қисман тўйинадилар. Гидротозалаш учун деярли ҳамма нефть ёқилғилари жалб қилинади. Бу тўғридан-тўғри ҳайдаб ва иккиламчи келиб чиқишга эга бўлган бензин, керосин, реактив ва дизель ёқилғиси, мазут ва вакуум – газойллардир. Жараён сурков мойлари ва парафин компонентларини ҳидсизлантириш учун ҳам қўлланилади.

Юқорида келтирилган энг аҳамиятли кимёвий жараёнларнинг қисқача тавсифидан кўриниб турибдики, нефтни қайта ишлаш ва нефткимёвий саноатдаги кимёвий реакциялар режими (босим – атмосфера босимидан то 200 МПа гача,



харорат – 100 дан 700<sup>0</sup>С гача) ва ишлатилган катализаторлар билан бир – бирдан анчагина фарқ қилар экан.

### Адабиётлар

1. Бык С.Ш., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: ВИНТИ, 1970.
2. Добрянский А.Ф. Химия нефти. – Л.: Гостоптехиздат, 1961.
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. Мартыненко А.Г. Производство и применение жидких парафинов. – М.: Химия, 1978.
6. Петров А.А. Химия алканов. – М.: Наука, 1974.
7. Ходжаев Г.Х., Рябова Н.Д., Дмитриев П.П. – В кн.: Нефти Узбекистана. – Т.: Фан, 1958.
8. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. – М.: Химия, 1966.

9. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1977.
10. Нефти СССР. Справочник. – М.: Химия. Т. 1, 1971; Т. 2, 1972; Т. 3, 1973; Т. 4, 1974; дополнит. том, 1975.
11. Петров А.А. Химия нафтенов. – М.: Наука. 1971.
12. Соколов В.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – М.: Недра, 1970.
13. Достижения и тенденции развития нефтехимической промышленности за рубежом. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974.
14. Окерблум Н.Э. Инженер-нефтяник, 1972, №1, С. 83; 1972, №2, С. 102; 1972, №4, С. 102.
15. Сулимов А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1975.
16. Баранова В.Г., Панков А.Г., Логинова Н.К. Методы анализа в производстве мономеров для синтетических каучуков. – Л.: Химия, 1975.
17. Калечиц И.В. Современное состояние и перспективы технического процесса нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976.
18. Павлов С.Ю. и др. Процессы выделения и очистки изопрена. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972.
19. Павлов С.Ю. и др. Процессы выделения и очистки бутадиена. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971.
20. Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975.
21. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: МИНХ и ГП, 1976.
22. Черный И.Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1973.
23. [http://chemnet.ru/rus/elibrary/edu\\_organic.html](http://chemnet.ru/rus/elibrary/edu_organic.html)
24. <http://books-5.jobber.ru>
25. <http://www.chem.msu.su.ru>
26. <http://www.books.29.ru>

27. <http://book-shop.ru>
28. Караулова Е.Н. Химия сульфидов нефти. – М.: Наука, 1970.
29. Поконова Ю.В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978.
30. Посадов И.А., Поконова Ю.В. Структура нефтяных асфальтенов. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977.
31. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Химия, 1964.
32. Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – М.: Недра, 1972.
33. Чертков Я.Б., Спиркин В.Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. – М.: Химия, 1971.
34. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. –Л.: Химия, 1966.
35. <http://aing-atr.boom.ru>
36. <http://old.gubkin.ru.chem>
37. <http://www.agtu.ru.instit>
38. <http://old.gubkin.ru.scie>
39. <http://www.ngv.ru>
40. <http://www.chem.msu.su.ru>
41. <http://www.colibri.ru>
42. <http://book.vsem.ru>
43. <http://www.books.econprofi.ru>
44. <http://umk.utmn.ru>
45. <http://him.gubkin.ru/method.htm>
46. <http://books.epokupka.ru>
47. Гориславец С.П. Пиролиз углеводородного сырья. – Киев, Наукова думка, 1977.
48. Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. – М.: Химия, 1973.
49. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: Химия, 1976.
50. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: МИНХ и ГП, 1976.

51. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. – М.: Химия, 1980.
52. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. – М.: Химия, 1973.
53. Курганов В.М., Васейко А.И., Финелонов В.П. Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовом катализаторе. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975.
54. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1971.
55. Сулимов А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1975.
56. Ярослав Т.Я. Проблемы сокращения содержания серы в мазуте. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973.
57. Глазов Г.И., Фукс И.Г. Производство масел. – М.: Химия, 1976.
58. Гольдберг Д.О., Крейн С.Э. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений. – М.: Химия, 1972.
59. Гурвич В.Л., Сосновский Н.П. Избирательные растворители в переработке нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1953.
60. Коуль А.П., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. – М.: Недра, 1968. 396 с.
61. Крейн С.Э., Казакова Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978.
62. Мартыненко А.Г. Производство и применение жидких парафинов. – М.: Химия, 1978.
63. Очистка технологических газов/Под ред. Т.А. Семеновской и И.Л. Лейтеса. – М.: Химия, 1977.
64. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рошин Ю.Н. Производство парафинов. – М.: Химия, 1973.
65. Усачев В.В. Карбамидная депарафинизация. – М.: Химия, 1967.
66. Фукс И.Г. Очистка нефтепродуктов/Под ред. И.П. Лукашевича. – М.: МИНХ и ГП, 1974.

67. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти. Ч. 3. – М.: Химия, 1978.
68. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел. – М.: Гостоптехиздат, 1953.
69. Соколов Р.С. Химическая технология. Т. 1. – М.: Владос, 2000.
70. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швеиц В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза, – М.: Химия, 1984.
71. Соколов Р.С. Химическая технология, Т. 2. – М.: Владос, 2000.
72. Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. Учебник – М.: Химия, 1973.
73. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, – М.: Химия, 1981.
74. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1976.
75. Паушкин Я.М., Вишнякова Т.П., Белов П.С. Практикум по нефтехимическому синтезу – М.: Химия, 1965.
76. Лебедев Н.Н. Химия и технологич основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 1988.
77. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза – М.: Химия., 1985, 599с.
78. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова, в 2<sup>х</sup> т. – М.: Химия, 1978, Т. 1, 496с, Т. 2, 592с.
79. Скорченко В.К. Дегидрирование углеводов. – Киев. Наукова думка, 1981, 328с.
80. Основы химической технологии: Учеб. под ред. Мухленова И.П. Теоретические основы, 4-е изд – М.: Выс. шк. 1991. 463с.
81. Общая химическая технология. Под ред. Мухленова И.П. Теоретические основы, 3е изд. – М.: Выс. шк. 1-ч. 1977. 288с. 2-ч. 1977. 285с.
82. Сулимов А.Д. Производство ароматических углеводов из нефтяного сырья – М.: Химия, 1988.

83. Химия нефти и газа. Под ред. В.А. Проскуракова и А.Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1981, 359с.
84. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп-бизнес». – М.: 2001. 244с.
85. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416с.
86. Страны мира, цифры и факты. Справочник, 2000. 206с.
87. Щелкачев В.Н. Отечественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. – М.: Недра 2002. 132с.
88. <http://www.muotr.ru/newht>
89. <http://www.softline.ua.pr>
90. <http://www.chem.msu.su.ru>
91. <http://chem.kstu.ru/butlerov>
92. <http://goodgoods.ru/shop/book.html>
93. <http://knorus.ru/cgi-bin/book>
94. <http://www.u-g.ru>
95. <http://www.gubkin.ru>
96. <http://www.samgtu.ru>
97. <http://www.muotr.ru>
98. <http://grid.ecoinfo.ru>
100. <http://old.gubkin.ru/chem>

## Мундарижа

|          |   |    |
|----------|---|----|
|          | Кириш   | 3  |
| 1.       | Нефть таркиби   | 3  |
| 1.1.     | Нефть алканлари   | 3  |
| 1.1.1.   | Газ ҳолатидаги парафин углеводородлар                             | 4  |
| 1.1.2.   | Суюқ парафин углеводородлар                                       | 5  |
| 1.1.3.   | Қаттиқ парафин углеводородлар                                     | 7  |
| 1.1.4.   | Алканларнинг физик хоссалари                                      | 8  |
| 1.1.5.   | Углеводород газларининг сув билан ҳосил қилган клатрат бирикмалар | 9  |
| 1.1.6.   | Мочевина комплекслари   | 11 |
| 1.1.7.   | Алканларнинг асосий реакциялари                                   | 13 |
| 1.1.7.1. | Оксидлаш  | 13 |
| 1.1.7.2. | Сув буғи билан конверсиялаш                                       | 13 |
| 1.1.7.3. | Алканларни крекинг  | 14 |
| 1.1.7.4. | Нитролаш  | 14 |
| 1.1.7.5. | Галогенлаш  | 15 |
| 1.1.7.6. | Сульфурлаш  | 16 |
| 1.1.7.7. | Сульфохлорлаш   | 16 |
| 1.1.7.8. | Сульфооксидлаш  | 16 |
| 1.2.     | Нефть циклоалканлари  | 17 |
| 1.2.1.   | Газ конденсати ва қуйи фракциялардаги                             |    |

|            |  |    |
|------------|--|----|
|            | циклоалканларнинг физик хоссалари                              | 18 |
| 1.2.2.     | Циклоалканларнинг асосий реакциялари                           | 20 |
| 1.2.2.1.   | Нитрат кислотанинг таъсири                                     | 20 |
| 1.2.2.2.   | Оксидлаш   | 22 |
| 1.2.2.3.   | Пербромлаш   | 23 |
| 1.2.2.4.   | Ўрин алмашилиш   | 23 |
| 1.2.2.5.   | Термик таъсир  | 24 |
| 1.3.       | Нефтдаги аренлар ва гибрид бирикмалар                          | 25 |
| 1.3.1.     | Умумий маълумот  | 25 |
| 1.3.2.     | Аренларнинг физик хоссалари                                    | 27 |
| 1.3.3.     | Аренларнинг кимёвий хоссалари                                  | 29 |
| 1.3.4.     | Конденсирланган аренларнинг кимёвий хоссалари                  | 33 |
| 1.3.5.     | Гибрид циклоалкан – аренлар                                    | 36 |
| 1.3.6.     | Аренларнинг нефткимёвий синтезда ишлатилиши                    | 36 |
| 1.4.       | Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар | 46 |
| 1.4.1.     | Умумий маълумотлар   | 46 |
| 1.4.2.     | Тўйинмаган углеводородларнинг хоссалари                        | 47 |
| 1.4.3.     | Алкенларни ажратиш олиш  | 48 |
| 1.4.4.     | Алкенларнинг кимёвий хоссалари                                 | 52 |
| 1.4.4.1.   | Водородни бириктириш олиш                                      | 52 |
| 1.4.4.2.   | Алкенларни оксидлаш ва озонлаш                                 | 53 |
| 1.4.5.     | Алкадиенларнинг кимёвий хоссалари                              | 55 |
| 1.4.6.     | Ацетиленнинг хоссалари   | 57 |
| 1.5.       | Нефтнинг гетероатомли бирикмалари                              | 59 |
| 1.5.1.     | Нефтнинг азот сақловчи бирикмалари                             | 61 |
| 1.5.1.1.   | Нефтнинг нейтрал азот органик бирикмалари                      | 62 |
| 1.5.2.     | Нефтнинг олтингугурт сақловчи бирикмалари                      | 63 |
| 1.5.2.1.   | Меркаптанлар   | 69 |
| 1.5.2.2.   | Элементар олтингугурт, водород сульфид                         | 71 |
| 1.5.2.3.   | Сульфидлар   | 72 |
| 1.5.2.3.1. | Алифатик сульфидлар  | 73 |
| 1.5.2.4.   | Тиофанлар  | 74 |



|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 1.5.2.5. | Тиофенлар  | 75  |
| 1.5.2.6. | Дисульфидлар   | 77  |
| 1.5.2.7. | Нефтдаги сульфидларнинг термокимёвий ўзгаришлари, оксидланиши        | 77  |
| 1.5.3.   | Нефтнинг кислород – сақловчи бирикмалари                             | 78  |
| 1.5.3.1. | Нефть кислоталари  | 79  |
| 1.5.3.2. | Феноллар   | 79  |
| 1.5.3.3. | Эфирлар  | 79  |
| 1.6.     | Нефтни смолали – асфальтенли моддалари                               | 80  |
| 1.6.1.   | Нейтрал смолалар   | 80  |
| 1.6.2.   | Асфальтенлар   | 82  |
| 1.7.     | Нефть минерал компонентлари  | 83  |
| 2.       | Нефть ва нефть фракцияларини саноатда қайта ишлаш кимёвий жараёнлари | 87  |
| 2.1.     | Нефть ва нефть маҳсулотларининг саноат термик жараёнлари             | 88  |
| 2.1.1.   | Термик крекинг   | 88  |
| 2.1.1.1. | Углеводород газини   | 89  |
| 2.1.1.2. | Крекинг – бензин   | 89  |
| 2.1.1.3. | Керосин – газойл фракцияси   | 89  |
| 2.1.1.4. | Термогазойл  | 90  |
| 2.1.1.5. | Крекинг – қолдик   | 90  |
| 2.1.2.   | Пиролиз  | 90  |
| 2.1.3.   | Кокслаш  | 91  |
| 2.2.     | Нефть углеводородлари ва табиий газнинг термokatалитик ўзгаришлари   | 93  |
| 2.2.1.   | Каталитик крекинг  | 93  |
| 2.2.1.1. | Саноатда каталитик крекинг   | 93  |
| 2.2.2.   | Каталитик риформинг  | 94  |
| 2.2.2.1. | Саноатда каталитик риформинг   | 95  |
| 2.2.3.   | Изомеризация   | 99  |
| 2.2.4.   | Ёқилғи юқори октанли компонентларининг синтези                       | 99  |
| 2.2.5.   | Бензолни алкиллаш  | 100 |
| 2.2.6.   | Дегидрирлаш  | 100 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 2.2.7.   | Полимеризация                                    | 100 |
| 2.3.     | Нефть ва нефть маҳсулотлари                      |     |
|          | углеводородларини оксидлаш                       | 101 |
| 2.3.1.   | Оксидлаш реакцияси механизми                     | 101 |
| 2.3.1.1. | Занжирнинг пайдо бўлиши                          | 101 |
| 2.3.1.2. | Занжирнинг давом этиши                           | 102 |
| 2.3.1.3. | Занжирнинг тармоқланиши                          | 104 |
| 2.3.1.4. | Занжирни узилиши                                 | 105 |
| 2.3.1.5. | Катализаторлар иштирокидаги суяк фазали оксидлаш | 105 |
| 2.4.     | Нефтни қайта ишлашдаги гидрогенизация жараёнлари | 107 |
| 2.4.1.   | Жараёнларнинг синфланиши                         | 107 |
| 2.4.2.   | Олтингугурт – органик бирикмаларни гидрирлаш     | 107 |
| 2.4.3.   | Гидрокрекинг                                     | 109 |
| 2.4.3.1. | Гидрокрекинг маҳсулотлари                        | 109 |
| 2.4.4.   | Гидротозалаш.                                    | 110 |
| 2.4.4.1. | Каталитик гидротозалаш жараёни                   | 110 |
| 2.4.4.2. | Дистиллатларни гидротозалаш жараёни              | 111 |
|          | Адабиётлар                                       | 112 |

Муҳаррир Ботирбекова М.М.