

KIRISH

"Kimyoning maxsus boblari" fani organik kimyo, neft va gaz kimyosi fanlari uchrashgan joyda mavjud bo`lib, quyidagi qismlarni o`z ichiga oladi:

1. Neft alkanlari, 2. Neft sikloalkanlari, 3. Neft arenlari va gibrid birikmalari, 4. Neftni qayta ishlashda hosil bo`luvchi to`yinmagan uglevodorodlar, 5. Neft tarkibidagi geteroatomli birikmalar va mineral komponentlar: a) kislorod saqllovchi birikmalar; b) oltingugurt saqllovchi birikmalar; d) azot saqllovchi birikmalar; e) smolasimon - asfalten birikmalar, f) mineral komponentlar; 6. Neftni qayta ishlashdagi termik jarayonlar. 7. Neftni qayta ishlashdagi termokatalitik jarayonlar. 8. Neft va uning mahsulotlarini oksidlash. 9. Neftni qayta ishlashdagi gidrogenizatsiya jarayonlari. O`zbekiston tabiiy gaz, gaz kondensati va neft konlariga boy bo`lib, 5 ta regionga ajratilgan:

1. Ustyurt;
2. Buxoro - Xiva;
3. Janubi g`arbiy Hisor;
4. Surxondaryo;
5. Farg`ona.

1. Neft tarkibi

1.1. Neft alkanlari

Ko`pincha neft o`z tarkibida to`yingan uglevodorodlar (alkanlar, metan uglevodorodlari yoki parafin uglevodorodlar deb ham ataladi), sikloalkanlar (naften uglevodorodlar) va aromatik uglevodorodlar (arenlar) ni saqlaydi.

Neft qaysi kondan qazib chiqarilganligiga qarab tarkibi turlicha bo`ladi. Masalan, Volgograd oblastidagi va Farg`ona vodiysidagi neftlar. Ayrim hollarda 1 regiondan qazib olingan 2 xil neft o`zaro keskin farq qilishi mumkin.

C_nH_{2n+2} qatoridagi uglevodorodlar hamma neft tarkibida mavjud bo`lib, uning fraksiyalarining asosiy tarkibiga kiradi. Metan uglevodorodlar fraksiyalarga bir tekis taqsimlanmaydi. Ular asosan neft gazlari va benzin, kerosin fraksiyalarida konsentrlangan bo`ladi. Moy fraksiyalarida esa ularning miqdori keskin kamayadi. Ayrim neftlarning yuqori fraksiyalarida amalda parafinlar bo`lmaydi.

1.1.1. Gaz holatidagi parafin uglevodorodlar

$C_1 - C_4$ uglevodorodlar: metan, etan, propan, butan, izobutan, hamda 2,2 - dimetilpropan (C_5H_{12}) - neopentan normal sharoitda gaz holida bo`ladi. Bularning hammasi tabiiy va neft gazlari tarkibiga kiradi. Gaz konlari uch xil tipda bo`lishi mumkin.

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

Birinchi tipdagi gaz konlari tabiiy gaz konlari deb atalib, asosan metandan tashkil topgan bo`ladi. Metanga qo`shimcha sifatida oz miqdorda etan, propan, butan, pentanning bug`lari hamda nouglevodorod birikmalar: CO_2 , N_2 va ayrim hollarda H_2S bo`lishi mumkin. Respublikamizning Sho`rtan gaz konidagi xom gazning tarkibi quyidagicha (mol.% da):

Sho`rtan gaz koni xom gazining tarkibi (% mol.)

Azot	1,584
CO ₂	2,307
Metan	90,52
Etan	3,537
Propan	1,06
i – Butan	0,209
n - Butan	0,260
i – Pentan	0,110
Geksan	0,119
Geptan	0,112
H ₂ S	0,08
n - Pentan	0,093

Gazning tarkibida metan juda ko`pchilikni tashkil qilsa, bunday gaz "quruq gaz" deyiladi. Gaz kondensati konlaridan chiqadigan gaz, odatdagi gazdan farq qilib, metandan tashqari ko`p miqdorda (2-5% va undan ortiq) C₅ va undan yuqori gomologlari mavjud bo`ladi. Gaz qazib olinayotganda bosimning tushishi oqibatida ular kondensatga (suyuqlikka) aylanadilar. Gaz kondensati konlaridan ajralib chiqqan gazning tarkibi, kondensatlar ajratib olingandan keyin, "quruq gaz" tarkibiga yaqin bo`ladi. Neft konlaridan ajratib olinadigan gazlar yo`ldosh neft gazlari deyiladi. Ushbu gazlar neftda erigan bo`ladi va ular kondan chiqarib olingandan so`ng ajralib qoladi. Yo`ldosh neft gazlari tarkibi "quruq gazlar" dan keskin farq qilib etan, propan, butanlar va yuqori uglevodorodlar ham bo`ladi.

1.1.2. Suyuq parafin uglevodorodlar

C₅ - C₁₅ uglevodorodlar normal sharoitda suyuq holatda bo`ladi. O`z qaynash haroratlari bo`yicha pentan, geksan, geptan, oktan, nonan, dekan va ularning ko`pchilik izomerlari neftni haydashda ajratib olinadigan benzin distillatlari tarkibiga kiradi. Odatda tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlarning qaynash harorati mos ravishdagi normal parafinlarnikidan past bo`ladi. C₅-C₁₀ uglevodorodlarning izomerlari soni quyidagicha.

C₅-C₁₀ uglevodorodlar izomerlarining soni

C ₅ H ₁₂	3
C ₆ H ₁₄	5
C ₇ H ₁₆	9
C ₈ H ₁₈	18
C ₉ H ₂₀	35
C ₁₀ H ₂₂	75

Neft fraksiyalarida alkanlar miqdori turlicha bo`lib, dunyo neftlari bo`yicha o`rtacha ko`rsatkichi quyidagicha:

3-jadval

**Ayrim neft fraksiyalarida alkanlar miqdori
(% mass.)**

Uglevodorodlar	Σ alkanlar, % da
1	2
60 – 95⁰C fraksiya	
Geksan	29,5
2 - Metil pentan	14,4
3 - Metil pentan	12,0
1	2
2,2 - Dimetil pentan	2,4
2,4 - Dimetil pentan	3,8
3,3 - Dimetil pentan	0,8
2,3 - Dimetil pentan	5,7
2 - Metil geksan	17,0
3 - Metil geksan	12,7
3 - Etil pentan	1,7
95 - 122⁰C (Xorij neftlari uchun)	
Geptan	49,2
2,2 – Dimetilgeksan	5,7
2,4 – Dimetilgeksan	5,1
2,3 – Dimetilgeksan	11,8
2 - Metil geptan	-
3 - Metil geptan	-
4 - Metil geptan	28,2

Parafin uglevodorodlarning neftdagi miqdori turlicha bo`ladi, rangsiz fraksiyalarda ularning miqdori 10-70 % bo`lishi mumkin. Metan uglevodorodlari kimyoviy nuqtai nazardan nisbatan yuqori mustahkamlikka egadir (oddiy haroratda ko`pchilik kuchli ta'sir qiluvchi reagentlar ta'siri uchun). Ular oksidlanmaydilar, sulfat va nitrat kislota bilan reaksiyalarga kirishmaydilar. Ularning xlor va boshqa galogenlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatlari ma'lum. Maxsus sharoitlarda (400⁰C, ko`p miqdorda metan) metandan metilxlorid, metilenxlorid, xloroform va to`rt xlor uglerodlar hosil bo`ladi. Yuqori harorat hamda maxsus katalizatorlar ishtirokida parafin uglevodorodlar Konovalov reaksiyasiga (nitrolash reaksiyasi), to`yinmagan uglevodorodlar bilan alkilash reaksiyalariga, oksidlash reaksiyalariga kirishishi mumkin. Hamma ushbu reaksiyalar sanoat ahamiyatiga ega. Yuqori haroratlarda alkanlar termik parchalanadi.

1.1.3. Qattiq parafin uglevodorodlar

C_{16} va undan yuqori parafin uglevodorodlar normal sharoitda qattiq holatda bo`ladi. Geksadekan ($C_{16}N_{34}$) $18,1^{\circ}C$ da eriydi, texnik nomi setan. Ayrim qattiq parafin uglevodorodlarning fizik xossalari quyidagi jadvalda berilgan.

4-jadval

Ayrim qattiq parafin uglevodorodlarning fizik xossalari

Uglevodorodlar	Harorat, $^{\circ}C$		ρ^{20} , kg/m ³
	t_{erish}	t_{qayn}	
Geksadekan (setan)	18,2	287,5	773,0
Geptadekan	22,5	203,5	758,0 ⁵⁰
Oktadekan	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰
Nonadekan	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰
Eykozan	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰
Geneykozan	40,4	356,0	775,0 ⁵⁰
Dokozan	44,4	368,0	778,0 ^{44,4}
Trikozan	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸
Tetrakozan	50,9	389,2	-
Pentakozan	54,0	405,0	779,0
Geksakozan	60,0	418,0	779,0
Geptakozan	59,5	423,0	779,6 ^{59,5}
Oktakozan	65,0	446,0	779,0
Nonakozan	63,6	480,0	-
Triakontan	70,0	461,0	-
Pentatriakontan	74,7	500	782 ⁷⁴
Pentakontan	93,0	607	-

Qattiq parafinlar hamma neft tarkibida mavjud bo`lib, odatda kam miqdorda (0,1-5 %), parafinli neftlarda esa 7-12 % gacha bo`lishi mumkin. Qattiq parafinlar neft tarkibida erigan holda yoki muallaq kristall holatda bo`ladi. Nisbatan quyi parafin uglevodorodlarni (chizikli strukturali) parafinlar deyiladi. Yuqori molekulyar qattiq parafin uglevodorodlarni esa serezinlar deyiladi. Sanoatda turli moylar va yoqilg`ilar tarkibidagi parafin uglevodorodlar deparafinlash jarayonida ajratib olinadi.

1.1.4. Alkanlarning fizik xossalari

5-jadval

Alkanlarning fizik xossalari

Uglevodorodlar	$\rho_{20}^0, \text{g/cm}^3$ °C	T_{qay} °C		n_D^{20}
1	2	3	4	5
Metan	- 182,6	- 161,6	0,3020 ⁻ 100	-
Etan	- 183,6	-88,6	0,5612 ⁻ 100	-
Propan	- 187,7	-42,3	0,5794 ⁻ 40	-
Butan	- 138,3	-0,5	0,5789	-
Izobutan	- 159,6	-11,7	0,5593	-
Pentan	- 129,7	36,08	626,2	1,357 7
2 - Metilbutan	- 159,6	28,0	620	1,357 9
2,2 - Dimetilpropan	-16,6	9,5	592	1,351 3
Geksan	95,3	68,7	664,7	1,375 0
2 - Metil pentan	- 153,7	60,2	654,2	1,371 5
3 - Metil pentan	-118	63,2	664,7	1,376 5
2,3 - Dimetilbutan	- 128,4	58,0	661,8	1,378 3
Geptan	90,6	98,4	683,7	1,387 6
2 - Metil geksan	- 118,9	90,1	677,5	1,387 7
3 - Metil geksan	- 119,4	91,9	687,0	1,388 7
2,2 - Dimetilpentan	- 123,8	79,2	673,0	1,382 1
2,3 - Dimetilpentan	-	89,8	695,4	1,392 0
2,4 - Dimetilpentan	- 119,5	80,5	672,7	1,381 4
3,3 - Dimetilpentan	- 135,0	86,1	693,3	1,390 3
3 - Etilpentan	-93,4	93,5	697,8	1,393 4

2,2,3-Trimetilbutan (triptan)	-25,0	80,9	689,4	1,389 4
Oktan	-56,8	125,6	702,8	1,397 6
2 - Metilgeptan	- 109,5	117,7	696,6	1,394 7
2,2,4 - Trimetilpentan (izooktan)	107,4	99,2	691,8	-
Nonan	-53,7	150,7	717,9	1,405 6
Dekan	-29,8	174,0	730,1	1,412 0
Undekan	-25,7	195,8	740,4	1,419 0
Dodekan	-9,65	216,2	748,9	1,421 8
Tridekan	-6,2	234,0	756,0	-
Tetradekan	5,5	252,5	763,0	-
Pentadekan	10,0	270,5	768,9	-
1	2	3	4	5
Geksadekan (seten)	18,2	287,5	773,0	-
Geptadekan	22,5	303,0	758,0 ⁵⁰	-
Oktadekan	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰	-
Nonadekan	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰	-
Eykozan	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰	-
Geneykozan	40,4	356,0	775,0 ^{40,} 3	-
Dokozan	44,4	368,0	778,0 ^{44,} 4	-
Tirkozan	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸	-
Tetrakozan	50,9	389,2	-	-
Pentakozan	54,0	405,0	779,0	-
Geksakozan	60,0	418,0	779,0	-
Geptakozan	59,5	423,0	779,6 ^{59,} 5	-
Oktakozan	65,0	446,0	779,0	-
Nonakozan	63,6	480,0	-	-
Triakontan	70,0	461,0	-	-
Pentatriakontan	74,7	500	782 ⁷⁴	-
Pentakontan	93,0	607	-	-

6-jadval

Vodorodning termodinamik xossalari

	ΔH_b (298)	$\Delta H_{h.}$ b. (298)	C^0 298	A_0	A_1	A_2	A_3	$A_{\sim 2}$
H_2	0,98 *	0	130, 6	32,8	- 10,4	10,1	-2,2	- 0,15

1.1.5. Uglevodorod gazlarini suv bilan hosil qilgan klatrat birikmalari

Gazli gidratlar yoki suvli klatratlar ilgari ma'lum. 1811-yilda Devi xlorning gazli gidratini ochgan. Biroz keyinroq uglevodorod gazlarning suv bilan klatrat birikmalari izlanishlari o'tkazilgan.

Gazli klatratlar nostexiometrik qo'shma birikma bo'lib, umumiy formulasi $M \cdot nH_2O$
 M – gidrat hosil qiluvchi molekula
 n – 5,67 dan katta yoki teng.

Tashqi ko'rinishi bo'yicha qattiq kristall modda bo'lib, qor yoki g'ovak muzni eslatadi. Biroq gazli gidratning kristallik panjarasi muznikidan $0^{\circ}C$ dan yuqori haroratda stabilligi bilan va ma'lum o'lchamdagi ichki yo'lakchalari bilan farqlanadi. Ushbu yo'lakchalar (g'ovakliklar) va uning o'lchamlari turli birikma molekulari o'lchamlari uchun to'g'ri keladi. Xususan metan, etan, propan, izobutan, etilen, propilen, atsetilenlar uchun. Gazli gidratlarning tuzilishi 1940-50 – yillardagi Shtakelberg izlanishlari natijasida aniqlangan. Gidrat hosil qiluvchi ishtirokida o'zaro vodorod bog'lari bilan bog'langan suv molekulari ikki xil tipdagi kristallik panjara hosil qilishi mumkin: 1 – tip tarkibiga elementar yacheykasi 46 suv molekularidan tashkil topgan o'rtacha diametri 0,52 nanometr bo'lgan dodekaedr formal 2 kichik yo'lkadan va (o'rtacha diametri 0,59 nanometr) 6 tetradekaedr formal katta yo'lkadan iborat bo'ladi.

2 – tip tarkibining elementar yacheykasi 136 suv molekularidan iborat bo'lib, 16 kichik diametri 0,48 nanometr va 8 katta diametri 0,68 nanometr yo'lkalardan tarkib topgandir. Agarda "mehmon" molekulasining maksimal o'lchami 0,48 nm dan kam bo'lsa, ikkinchi tip kristallik struktura hamma yo'lkalari to'lib ketishi mumkin. Ushbu hol gaz gidratlarining umumiy formulasidagi n ning qiymati minimal qiymat 5,67 ga teng deb qabul qilinadi.

Metan va C_2 – uglevodorodlar birinchi tip tuzilishli gazli gidrat hosil qiladi.

Propilen va izobutanlar $M \cdot 17 H_2O$ tarkibli gidratlar hosil qiladi va 2 – tip tarkibining faqat katta g'ovaklarini to'ldiradi. Butan va yuqori gomologlar molekularining o'lchami 0,69 nm dan ortiq bo'lgani uchun ular gidrat hosil qilishi jarayonida qatnashmaydilar. Turli birikmalar molekulasida gidrat hosil qilishda ishtirok etishi va aralash gaz gidratlarini vujudga keltirishi mumkin. Gidratlar hosil bo'lishi bilan quvur va apparaturalar to'lib boradi. Ushbu holat neft qazib chiqarish, gaz va neftkimyo sanoatida va ularning turli jarayonlarida sodir bo'lishi mumkin.

Gidrat hosil bo'lishining oldini olish uchun va hosil bo'lgan gidrat to'siqlarini yo'qotish uchun quyidagi usullarni ishlatish mumkin:

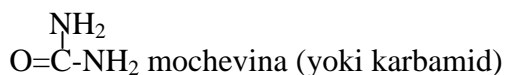
1. Haroratni ko'tarish (gazni issiq suv yoki bug' bilan qizdirish).
2. Bosimni pasaytirish.

3. Gaz tarkibidagi suv miqdorini quritish, muzlatish yoki maxsus qo`shimchalar (glikollar, spirtlar) qo`llab suv bug`ining parsial bosimini pasaytirish.

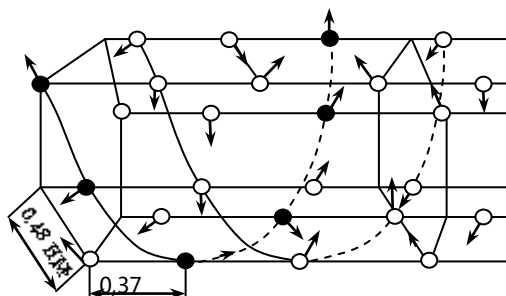
Dengiz yoki okean suvini chuchuklashtirishda gazli gidratlardan foydalanish taklif qilingan. Masalan, dengiz suvi bilan suyuq propan aralashtirilsa, gidratlar hosil bo`ladi, suvda erigan tuzlar esa gidrat panjarasiga kirolmay qoladi.

Gidrat holida tabiiy hamda inert gazlarni saqlash – gazli gidratlarni boshqacha qo`llash imkoniyatlarini ham ko`rsatadi.

1.1.6. Mochevina komplekslari



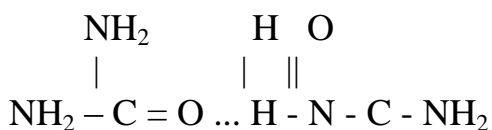
1940 – yilda nemis olimi Bengen tarkibida uglerod soni 6 dan ko`p bo`lgan n – alkanlar mochevina (karbamid) bilan kristall komplekslarni hosil qilishini aniqlagan. Tarmoqlangan alkanlar va siklik uglevodorodlar (sikloalkanlar, arenlar) karbamid bilan odatda kompleks hosil qilmaydi. Kompleksning tuzilishini rentgen – strukturaviy tahlil ko`rsatib berdi. Komplekslar geksagonal tuzilishga ega bo`lib, karbamid molekulari 6 qirrali teng tomonli prizma yon qirralarida spiral bo`yicha joylashgan bo`ladi (1-rasmga qarang).



1-rasm. Karbamid kompleksi kristallik panjarasi sxemasi.

- karbamid molekulasidagi kislorod atomlari;
- bir elementar yacheykadagi kislorod atomlari.

Spiral molekulararo vodorodli bog`lar hisobiga ushlanib turadi:



Spiral o`rami – elementar yacheykalar – 6 karbamid molekulasidan tarkib topgan bo`lib, o`zaro parallel va 0,37 nm masofada joylashgan bo`ladi. Spiral ichida geksagonal

formali kanal mavjud bo`lib, uning effektiv diametri 0,49 nm bo`ladi. Shu sababli, ular ushbu kanallarga yaxshi joylashadilar va Van der Vaals kuchlari hisobiga ushlanib qoladi. Tarmoqlangan alkanlar, sikloalkanlar va arenlar molekularining kritik diametri 0,49 nm dan ortiq. Kanalning effektiv diametri esa 0,49 nm bo`lgani uchun karbamid bilan addukt (kompleks birikma) lar hosil qilmaydi. Qaynash harorati 350⁰C dan yuqori bo`lmagan o`rtacha neft fraksiyalarini deparafinlash eng samaralidir.

Karbamid yordamida deparafinizatsiya jarayoni sovuqqa chidamli qishki nav yoqilg`ilarini, transformator moylarini olishda, hamda oqsil – vitaminli konsentratlar (OVK), sintetik yog` kislotalar va spirtlar, yuvish vositalari ishlab chiqarish uchun xomashyo bo`lgan suyuq normal parafinlar olishda qo`llaniladi.

Karbamidli deparafinizatsiya tahlil maqsadlarida ham o`tkazilishi mumkin. Biroq ushbu usul bilan normal alkanlarni miqdoran ajratib olish mushkul. Ularni to`laroq ajratib olish uchun seolitlar yordamida adsorbsiyani qo`llash kerak.

1.1.7. Alkanlarning asosiy reaksiyalari

Alkanlarning yetarli inertligi organik kimyo kursida o`tilgan. Bu yerda biz faqat neft texnologiyasida ishlatiladigan xossa, reaksiyalarni o`rganib chiqamiz. Bular – oksidlanish, termik va termokatalitik o`zgarishlar.

1.1.7.1. Oksidlash

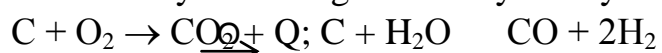
Alkanlar yuqori bo`lmagan haroratlarda (105-140⁰C) K, Mn katalizatorlarini qo`llab, suyuq fazada sintetik yog` kislotalari aralashmasiga aylantiriladi. Ushbu kislotalardan tashqari suvda eruvchi quyi monokarbon, keto – va dikarbon kislotalar hamda gidroksid kislotalar hosil bo`ladi. Parafinlarni oksidlash orqali oliy yog` spirtlari olish texnologiyasi ishlab chiqilgan. Katalizator sifatida bor (B) birikmalari ishlatiladi. Yuqoriroq haroratda gaz fazada alkanlarni kislorod saqlovchi birikmalar – aldegidlar, ketonlar va kislotalar aralashmasiga aylantirish mumkin.

1.1.7.2. Suv bug`i bilan konversiyalash

Yuqori haroratda metan suv bug`i bilan reaksiyaga kirishadi: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 - Q$. Hosil bo`lgan gaz sintez – gaz deb ataladi. Sintez – gaz ($CO + nH_2$) olish reaksiyasi endotermik bo`lib, reaksiyani amalga oshirish uchun kerak bo`lgan issiqlik – metanning bir qismini yoqish natijasida hosil qilinadi:



Eslatma: Sintez - gaz ko`mirni yer ostida gazofikatsiyalash yo`li bilan ham olinadi:



Hosil bo`lgan sintez - gazlar aralashmasi metil spirti olishga, vodorod olishga va gidroformillash reaksiyasi orqali sun'iy benzin olishga va boshqa moddalar olishga ishlatiladi.

1.1.7.3. Alkanlarning krekingi

Yuqori haroratda uglevodorodlarni (alkanlarni) parchalash (tarkibiy qismga) ikki xil nomlanib, o`ta yuqori harorat – 700⁰C va undan yuqori haroratda piroliz jarayoni deyiladi. Undan past haroratda esa kreking jarayoni deyiladi.

Piroliz jarayonida suyuq uglevodorodlar fraksiyasidan to`yingan va to`yinmagan quyi molekulyar uglevodorodlar aralashmasi olinadi.

Sanoat miqyosida piroliz jarayonini ikki xil usulda olib boriladi:

1. Oksidlab piroliz qilish.

2. Elektr toki yordamida piroliz qilish (texnik nomi elektrokreking).

Ushbu jarayonlar uchun kerak bo`lgan issiqlik xom ashyoning bir qismini yoqish orqali amalga oshiriladi. Ikkala jarayon ham metan - tabiiy gazdan atsetilen olishda foydalaniladi.

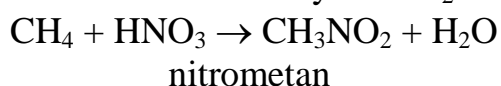
Alkanlarning krekingida: alkanlar vodorod va uglerodga parchalanishida quyidagi haroratlarda termodinamik beqarordirlar (Kelvinda):

metan 900 K; etan 500 K; propan 400 K; butan 350 K; pentan 320 K, geksan va undan yuqori alkanlar uchun esa 300 K harorat (T= t+273).

Alkanlarning termik parchalanishi radikal zanjir mexanizmi bo`yicha ketadi. Odatda neftni qayta ishlashda parafinlarni katalitik degidriqlash hamda neftdan to`g`ridan-to`g`ri haydab olingan distillatlar bug` fazada kreking jarayoni orqali alkenlarga aylantiriladi. Bundan tashqari benzinlarning oktan sonini oshirish uchun butan, pentan va geksanlar izomerizatsiya qilinadi.

1.1.7.4. Nitrolash

Metan nitrat kislota yoki NO₂ ta'sirida taxminan 500⁰C da nitrolanadi:



Nitrometan erituvchi sifatida hamda portlovchi modda sintezida ishlatiladi.

Konovalov usuli bo`yicha alkanlar nitrolansa (140⁰C, HNO₃) uchlamchi C-H bog`idagi vodorod ikkilamchiga nisbatan osonroq almashadi. Ikkilamchisi esa birlamchiga nisbatan osonroq almashadi.

1.1.7.5. Galogenlash

Alkanlarni galogenlash jarayoni radikal zanjir reaksiyasiga mansubdir.

Galogenlashning uch turi mavjud:

1. Termik.

2. Fotokimyoviy.

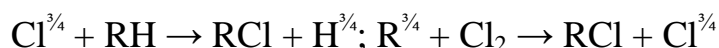
3. Initsirlangan.

Qo`zg`atilgan holatdagi galogen atomi normal alkandagi vodorodni siqib chiqarish hususiyatiga ega.

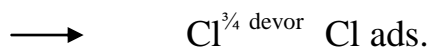
1940 – yilda Dyuma tomonidan ushbu reaksiya ochilgan bo`lib:



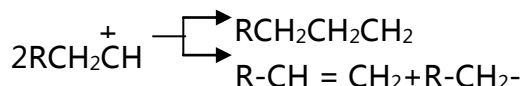
Hosil bo`lgan xlor radikali uglevodorod bilan reaksiyaga kirishib zanjirni davom ettiradi:



Reaksiya zanjirining uzunligi texnik mahsulotni xlrlashda o`nlab yoki yuzlab bo`g`imlarni tashkil qiladi. Gaz fazada xlrlashda zanjir uzilishi nasadkada yoki reaktor devorida ketadi.



Uglevodorodlarni suyuq fazada xlrlashda kvadratik zanjir uzilishi vujudga keladi (erkin radikallarda):



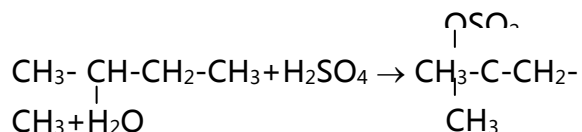
Xlor hosilalari reaksiyalarida uzilish xlor atomida ketib



Metanni xlrlash sanoat miqyosida olib boriladi. Hamma alkanlar xlrlanadi va bromlanadi. Xlrlash mahsulotlari bo`lgan CH_3Cl , metilen xlorid, xloroform, CCl_4 keng ishlatiladi. To`yingan uglevodorodlarni yodlash amalda mumkin emas. Biroq ularni to`g`ridan-to`g`ri ftorlash mumkin.

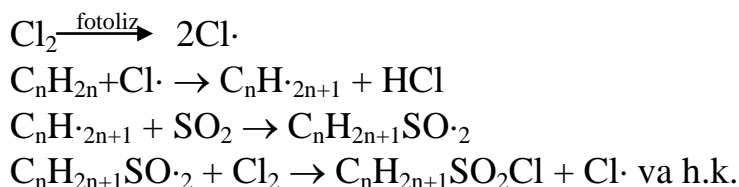
1.1.7.6. Sulfurlash

Parafinlar sekin-asta qizdirilganda sulfurlanib sulfokislota hosil qiladi. Ushbu reaksiya uchlamchi uglerod atomli parafinlarda yaxshi ketadi.



1.1.7.7. Sulfoxlorlash

To`yingan uglevodorodlarni sulfoxlorlash va sulfooksidlash reaksiyalari 1936 – 1940 – yillarda ochilgan bo`lib, sanoatda kogazinni (sintinning yuqori fraksiyasi) sulfoxlorlashda ishlatiladi. Quyida sulfoxlorlash reaksiyasi mexanizmi berilgan.



Kogazindan olingan sulfoxloridlar sintetik yuvish vositalarini olishda ishlatiladi. Buning uchun ular ishqor bilan sulfokislota tuzi $\text{Alk} - \text{SO}_2\text{ONa}$ ga aylantiriladi.

Alifatik sulfoxloridlar spirtlar, fenollar, aminlar bilan reaksiyalarga kirishib, murakkab efirlar va amidlar hosil qiladi.

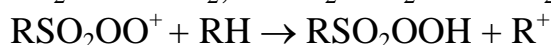
Mahsulot esa plastifikator sifatida oraliq mahsulotlar sifatida ishlatiladi.

1.1.7.8. Sulfooksidlash

Reaksiya qaytmas, ekzotermik. Nur ostida tezlashadi:



Alkanlarni sulfooksidlash mexanizmi bosqichlari:



Reaksiya uchlamchi uglerod atomida tezroq boradi:

ikkilamchi vodorod > birlamchi vodorod > uchlamchi vodorod.

1.2. Neft sikloalkanlari

Molekulasida uglerod atomi 5 – 6 ta bo`lgan monosiklik sikloalkanlar asosan qaynashning boshlanishi (QB) - 125⁰C bo`lgan neft fraksiyasida yig`ilgan bo`ladi. Sikloalkanlar ikki xil guruhga bo`linishi mumkin:

1. Monosiklik sikloalkanlar.

2. Polisiklik sikloalkanlar.

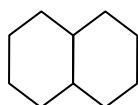
Neftning tarkibida 25 dan to 75% (mass.) gacha sikloalkanlar bo`lishi mumkin.

Neft fraksiyalarga ajratilganda sikloalkanlar distillat tarkibida bo`ladi.

Monosiklik sikloalkanlar asosan siklopentanlar va siklogeksanlardan iborat bo`ladi.

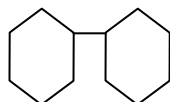
Polisiklik sikloalkanlar quyidagi tip tuzilishlarga ega bo`lishi mumkin:

a) kondensirlangan yadroli

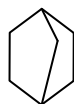


dekalin

b) o`zaro birikkan (bisiklogeksan)



d) o`zaro ko`prik bog` hosil qilgan sikloalkanlar (norbordan)

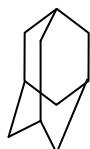


e) spiran birikmalar



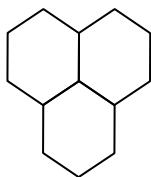
dispiro [5 5 11] tetradekan

f) uchsiklik uglevodorodlar



adamantan (uchsiklo [3.3.1.1] - dekan)

g) pergidro aromatik uglevodorodlar



uchsiklo [7,3,1,0] –

Neft tarkibida bulardan murakkabroq tuzilishga ega bo`lgan sikloalkanlar kuzatilmagan. Sikloalkanlarda esa quyidagi xususiyatlar mujassamlashgan:

- molekullarning geometrik izomeriyasi;
- neftni qayta ishlash jarayonlarida ularning tuzilishining o`zgarishi reaksiyalariga qobiliyati;
- yoqilg`i va moy distillatlarining sifatiga ijobiy ta'siri;
- tuzilishi bilan neft metamorfizmi va genezisi oralig`idagi bog`liqlik.

1.2.1. Gaz kondensati va quyi fraksiyalardagi sikloalkanlarning fizik xossalari

Neft va uning fraksiyalarida sikloalkanlarning tarqalish qonuniyati o`rganilgan. Quyidagi jadvalda gaz kondensati va (neftni) yengil fraksiyalari uglevodorodlarining guruh tarkibi berilgan.

7-jadval

Gaz kondensati va neftning yengil fraksiyalari uglevodorodlarining guruh tarkibi (QB-125⁰C, % da)

Kon	Massa miqdorda chiqishi	Sikloalkanlar	
		5 a'zoli	6 a'zoli
Grozniy	6,8	22,0	20,0
G`arbiy Sibir	5,7	14,5	14,0
Saxalin:			
Pervomay	13,9	31,0	31,0
Exobin	7,0	53,0	27,0
Boku:			
O`zb.Neftyanie Kamni	2,4	25,5	26,5
Kara Dag (gaz kondensati)	40,0	16,0	27,0

Jadvaldagi ma'lumotlardan ko`rinib turibdiki, gaz kondensati fraksiyasida sikloalkanlar bir necha marotaba ko`p ekan. (172 kg/tonna xomashyoga nisbatan). Fraksiyalar qaynash haroratining oshishi bilan ularda bi- va uch sikloalkanlar kuzatila

boshlaydi. Quyida Romashkin neftidan to`g`ridan-to`g`ri haydab olingan benzin uglevodorodlarining massaviy tarkibi keltirilgan, % da:

Sikloalkanlar	27,97
Metilsiklopentan	1,87
Dimetilsiklopentan	1,85
Trimetilsiklopentan	1,50
Siklogeksan	0,63
Metilsiklogeksan	4,34
Dimetilsiklogeksan	2,34
C ₉ sikloalkanlar	5,60
C ₁₀ sikloalkanlar	4,14
C ₁₂ sikloalkanlar	2,30
C ₅ – C ₁₂ alkanlar	58,64
Arenlar	13,39

Sikloalkan tipidagi benzinlar 50-70% gacha, alkan tipidagilar esa 20-30% sikloalkanlar saqlaydi.

Tarkibida sikloalkanlari ko`p bo`lgan gaz kondensatlari va benzinlarni uglevodorod tarkibi keyingi jadvalda keltirilgan.

8-jadval

Turkmaniston gaz kondensati va to`g`ridan - to`g`ri haydab olingan benzinlarning guruh tarkibi

Kon	Sikloalkanlar			Alkanlar nisbati sikloalkanlar
	C ₅	C ₆	C ₅ : C ₆	
Gaz kondensati				
Zeagli Darvoza:				
60-170 ⁰ C fraksiya	14	37	0,38	0,83
58-150 ⁰ C fraksiya	16	30	0,53	1,17
Qizil Qum:				
Q.B.-200 ⁰ C fraksiya				
(I namuna)	10,8	15,2	0,71	-
(II namuna)	12,8	10	1,28	3,25
Benzin	24,1	23	1,05	0,91
Borsa kelmas:				
Qotur Tapa	7,8	19,7	0,90	1,52

Jetiboy	15, 6	13,7	1,14	2,25
Uzen'	13, 3	16, 5	0,81	2,26

1.2.2. Sikloalkanlarning asosiy reaksiyalari

Sikloalkanlar quyidagi asosiy reaksiyalarga kirishadi:

1. Nitrat kislotaning ta'siri.
2. Oksidlash.
3. Perbromlash.
4. O`rin almashinish.
5. Termik ta'sir.

1.2.2.1. Nitrat kislota ta'siri

Sikloalkanlar yon zanjirida metil guruhi bo`lgan taqdirdagina birlamchi nitrobirikmalar hosil qiladi. Nitrolash tezligi uchlamchi uglerod atomida ikkilamchisiga nisbatan yuqori bo`ladi.

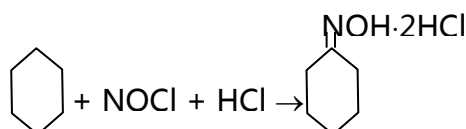
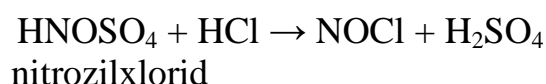
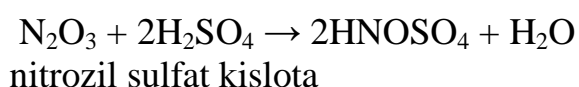
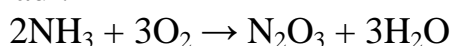
Odatda naften uglevodorodlar tarkibida uchlamchi uglerod atomlari bilan birga ko`p miqdorda ikkilamchilari ham bo`lgani bois nitrolash reaksiyasi mahsulotlari sifatida ikkilamchi- va uchlamchi nitrobirikmalar aralashmasi hosil bo`ladi.

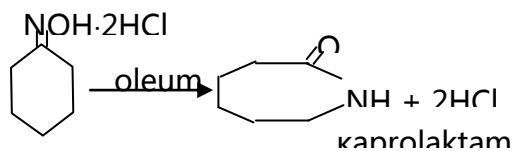
Shu bilan bir vaqtda halqa uzilishi bilan ham bog`liq oksidlanish reaksiyalari ketib, ikki asosli kislotalar hosil bo`ladi.

Monosiklik hosilali sikloalkanlar oksidlash jarayonida yon zanjirlarini yo`qotadilar.

Siklogeksanni nitrolash reaksiyasi sanoat ahamiyatiga ega bo`lib, bunda siklogeksandan nitrosiklogeksan orqali kaprolaktan olish usuli amalga oshiriladi. Siklogeksanni nitrolash reaksiyasi suyuq fazada yuqori bosimda taxminan 200⁰C haroratda va kontakt vaqti 7-8 soatda boradi. Bug` fazada nitrolashda harorat 380-400⁰C gacha oshiriladi, nitrolash vaqti esa 1-2 soniyani tashkil qiladi. Mononitrosiklogeksan salmog`i 60%, dikarbon kislotaniki 20% ni tashkil qiladi.

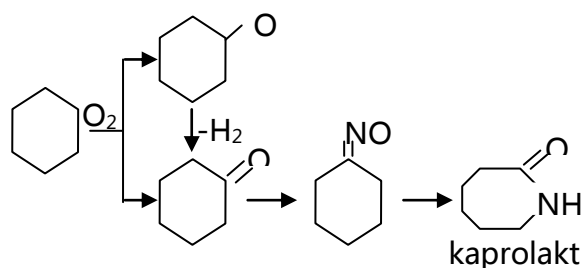
Kaprolaktanni siklogeksandan nitrozil xlorid yordamida fotonitrolash orqali olish usuli ishlab chiqilgan bo`lib, nitrozil sulfat kislota oraliq modda sifatida quyidagi reaksiyalar majmuasida hosil qilinadi.





1.2.2.2. Oksidlash

Siklogeksan havo bilan suyuq fazada oksidlanganda 145-170⁰C haroratda, 0,8-1,2 MPa bosimda, kobalt tuzlari yordamida siklogeksanon va siklogeksanollarga aylantiriladi, bunda turli karbon kislotalar va ularning efirlari yonaki mahsulot sifatida hosil bo`ladi. Yonaki mahsulotlarni kamaytirish uchun xomashyo konversiyasi 4-10% (og`irlikda) bo`lishi kerak. Siklogeksanol va siklogeksanonlar reaksiyon aralashmadan ajratilib, so`ngra siklogeksanol degidriralanib, siklogeksanonga aylantiriladi. Siklogeksanon esa oksimirlanib keyin kaprolaktamga aylantiriladi:

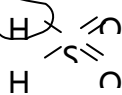
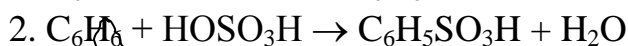
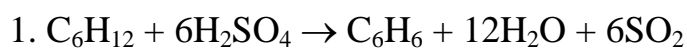


siklogeksanon-
oksim

Monosiklik naftenlarning oksidlovchi (HNO_3 , $KMnO_4$) yordamida yuqoriroq haroratda oksidlanishi yon zanjirlarni CO_2 , H_2O gacha oksidlaydi, halqa esa ikki asosli kislota hosil qilib uziladi. Ushbu reaksiya - siklogeksandan adipin kislotani olishda katta sanoat ahamiyatiga ega.



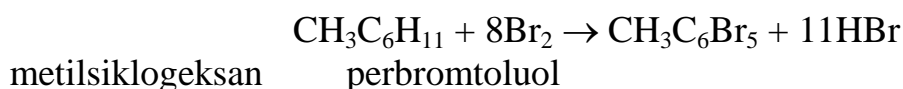
Kapron tolasining sintezida adipin kislota yarim mahsulotdir. Siklogeksan uglevodorodlar tutab turgan H_2SO_4 ishtirokida qizdirilsa, qisman aromatik uglevodorodgacha degidririlanadilar. Natijada aromatik sulfokislotalar hosil bo`ladi.



Keyingi reaksiyada suvning qanday hosil bo`lishi sxematik ravishda ko`rsatilgan.

1.2.2.3. Perbromlash

Perbromlash reaksiyasini Gustavson - Konovalovlar ochgan bo`lib, ushbu reaksiya AlBr_3 ishtirokida olib boriladi va sikloalkanlarni aniqlashda klassik usul hisoblanadi. Bunda sikloalkanlarning murakkab gibridd tarkiblari ham aniqlanadi. O`rganilayotgan fraksiya sulfurlash yo`li bilan avval alken va arenlardan tozalanadi. So`ngra sikloalkanlar va alkanlar aralashmasiga brom bilan ishlov beriladi.



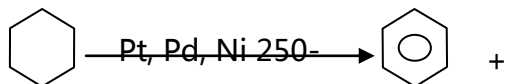
Hamma vodorod atomlari Br ga almashadi va aromatik birikmalarning bromli hosilalari hosil bo`ladi.

1.2.2.4. O`rin almashinish

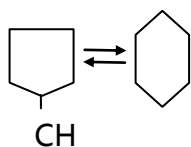
Sikloalkanlar C_5 - sikloalkandan boshlab, nisbatan olganda kuchlanishdan voqifdirlar, shuning uchun ulardagi C - C bog`lari kam reaksiyon qobiliyatga egadir. Ushbu birikmalar o`z xossalari bo`yicha alkanlarga o`xshaydi. Biroq o`rin olish reaksiyalari mumkin: siklopentanni xloriganda reaksiya oddiyroq ketadi. Bu o`rin almashinish reaksiyasida izomer reaksiya mahsulotlarining kamroq ehtimol bilan hosil bo`lishiga bog`liq. Masalan, siklogeksanni xloriganda faqat monohosila, geksanni xloriganda esa monoxlorli hosilaning uchta izomeri hosil bo`ladi.

1.2.2.5. Termik ta'sir

Sikloparafinga termik ta'sir qilinsa, yon zanjirdagi va halqadagi C-C bog`lari uziladi. Destruktiv gidrogenizatsiya va biroz - aromatizatsiya reaksiyalari ketadi. Zelinskiy 1911 - yili sikloalkanlarni katalitik degidirlash reaksiyasini ochgan:



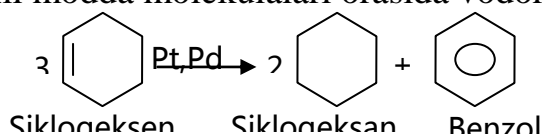
Analogik tarzda metilsiklogeksandan toluol, etilsiklogeksandan etilbenzol, dimetilsiklogeksandan ksilol hosil bo`ladi. Metilsiklopentan esa eng avvalo siklogeksanga izomerlanadi:



Alkilsiklopentanlar va alkilsiklogeksanlarni molekulyar massasining ortishi ularning aromatizatsiyasini osonlashtiradi.

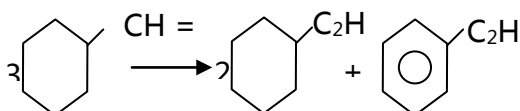
Katalizator va sharoitlarga bog`liq holda quyidagi reaksiyalar ketadi:

a) Bir xil modda molekulari orasida vodorodning qayta taqsimlanishi



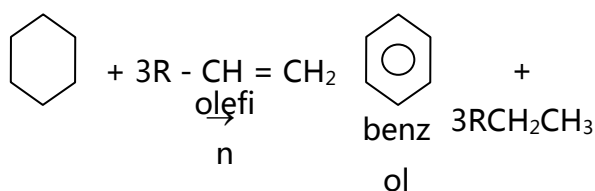
Ushbu reaksiya issiqlik chiqishi bilan ketib, Pt yoki Pd katalizatori ishtirokida xona haroratida ketadi.

Ushbu reaksiyalar sikloalkanlarni degidriqlashda va arenlarni gidriqlashda juda katta rol o`ynaydi. Masalan, vinilsikloheksan - etilsikloheksan va etilbenzol aralashmasini beradi:



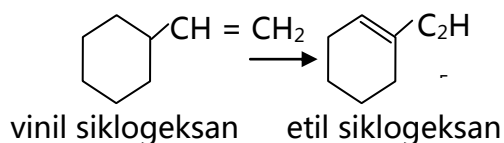
vinilsikloheksan

b) Turli modda molekulari orasida vodorodning qayta taqsimlanishi. Ushbu reaksiyada bir modda molekulari vodorod donori, boshqa molekulari esa akseptori bo`ladi. Donor sifatida sikloalkanlar, akseptor sifatida esa alkanlar va arenlar xizmat qiladi.

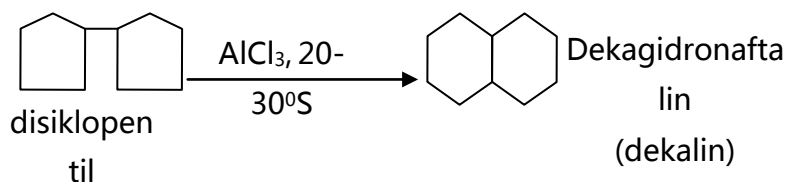


C – C bog`i bo`yicha gidriqlash tipik katalizatorlari - Pt, Pd, Ni, Cu reaksiyalarni tezlatadi. Ushbu reaksiyalar alyumosilikatlar ishtirokidagi katalitik krekningda kuzatiladi.

d) Molekula ichida vodorodning qayta taqsimlanishi. Ushbu reaksiya izomerizatsiya natijasida ketib, kislotaga tipidagi katalizatorlarda emas, balki degidro - gidriqlovchi katalizatorlarda ketadi:



Termokatalizda naften uglevodorodlarning izomerlanish reaksiyasi ketib, eng barqaror izomerlar hosil bo`ladi.



Yetti a'zoli va o`n a'zoli sikllarning izomerizatsiyasi mos ravishdagi barqaror dekalinlarning hosil bo`lishiga olib keladi. Ushbu jarayon mexanizmi sikloalkanlarni katalitik reformingdagi o`zgarishlarida keltiriladi.

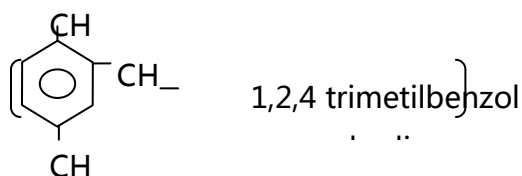
1.3. Neftdagi arenlar va gibrid birikmalar

1.3.1. Umumiy ma'lumot

Arenlar - aromatik uglevodorodlar alkanlar va sikloalkanlarga nisbatan neft tarkibida kamroq miqdorda uchraydi. Turli neftlarda ushbu uglevodorodlarning umumiy miqdori turlicha bo`lib, 10-20% (massaviy) ni tashkil qiladi. Aromatik neftlarda, masalan, Chusov neftida uning miqdori 35 va undan ortiq foizni tashkil qiladi. Ushbu sinf uglevodorodlari neftda benzol va uning gomologlari hamda bi - va polisiklik birikmalar hosilalari hoida mavjud. Neft tarkibida gibrid strukturali uglevodorodlar ham mavjud bo`lib nafaqat aromatik sikllar, alkili sikllar, balki sikloalkanli sikllar ham mavjud. Neft tarkibidagi arenlar boshqa sinf uglevodorodlariga nisbatan yaxshiroq o`rganilgan. Ko`pgina individual arenlar turli usullar bilan neft fraksiyalari tarkibidan ajratib olingan. Bu usullar quyidagilarga asoslangan:

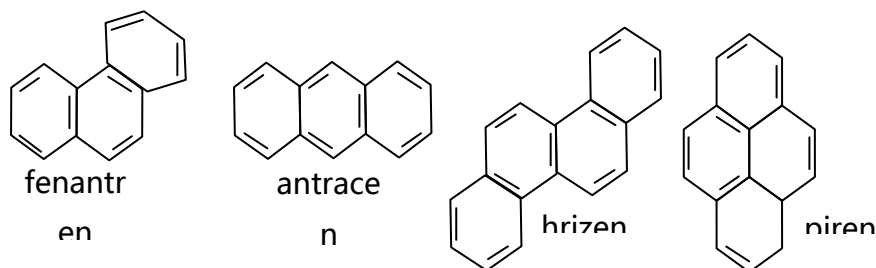
- ularning yuqori reaksiya qobiliyatiga;
- tanlash adsorbsiyasiga;
- ularning poliar erituvchilarda eruvchanligiga;
- ularning yuqori erish haroratiga.

Benzin fraksiyasidagi C₉ gacha hamma alkil benzollar identifikatsiya qilingan. Neft tarkibida eng ko`p tarqalgan arenlar - toluol, metaksilol, psevdokumol.



Odatda neftda toluol benzol, etilbenzol va har bir ksilol izomerlaridan ko`proq miqdorda uchraydi. C₈ arenlari miqdori quyidagi qatorda kamayib borish tartibi bo`yicha berilgan:

Meta-ksilol > etilbenzol > orto-ksilol > para-ksilol. Kerosin va gazoyl fraksiyalarida benzol qatori uglevodorodlaridan tashqari naftalin va difenil gomologlari identifikatsiyalangan. Neft tarkibida naftalin metilli hosilalariga nisbatan ancha kam miqdorda bo`ladi. Neft tarkibida difenil hosilalari naftalin uglevodorodlarga nisbatan ancha kam. Difenil va uning alkili hosilalaridan tashqari neft tarkibida ko`prik strukturali arenlar (1,2-difenil etan) ham topilgan. Og`ir gazoyl, moy va oliy fraksiyalarda, shu bilan birgalikda, politsiklik arenlar ham aniqlangan. Ular va ularning alkili hosilalari (asosan metilli) quyidagilardir:



Neft tarkibida fenantren gomologlari antratsen hosilalariga nisbatan ancha ko`proq bo`ladi. Og`ir distillatlarda 7 halqagacha bo`lgan politsiklik arenlar aniqlangan. Ularning miqdori unchalik ko`p emas.

Monotsiklik arenlar, di- va politsikliklarga nisbatan benzin va kerosin fraksiyalarida ko`proq mavjud bo`lib, ushbu qonuniyat gazoyl va moy fraksiyalariga ham taalluqlidir. Benzol halqasida yon zanjirda 1 yoki 2 metil guruxi va bir - kam tarmoqlangan uzun alkil radikali bo`ladi. Umuman olganda neftlar tarkibiga kirgan arenlar miqdori quyidagicha bo`lishi kuzatiladi, massaviy % hisobida:

- Benzol - 67%
- Naftalinlar - 18%
- Fenantrenlar - 8%
- Xrizenlar va benzofluorenlar - 3%
- Pirenlar - 2%
- Antratsenlar - 1%
- Boshqa aromatik uglevodorodlar - 1%

1.3.2. Arenlarning fizik xossalari

Arenlarning ayrim xossalari quyidagi 9-jadvalda keltirilgan.

Arenlar alkanlar va sikloalkanlarga nisbatan yuqoriroq zichlik va sindirish ko`rsatkichlariga egadir. Arenlar polyar absorbentlar tomonidan yaxshi yutiladilar. Ko`pchilik polyar erituvchilarda tanlab eriydilar.

Arenlarning erish harorati nafaqat ularning molekulyar massasiga, molekulalarining shakliga ham bog`liqdir. Molekulalar simmetrik bo`lgani sari ularning kristallanish harorati ortib boradi. Masalan, ksilol izomerlaridan eng simmetrigi bo`lgan paraksilol eng yuqori kristallanish haroratiga ega. Durol kamroq simmetriklikka ega bo`lgan tetrametilbenzollarga nisbatan anchagina yuqori haroratda eriydi.

9-jadval

Arenlarning fizik xossalari

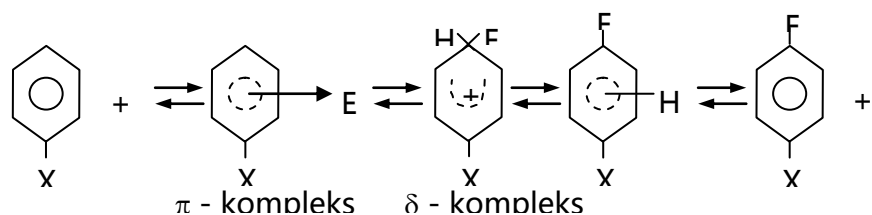
Uglevodorodlar	ρ^{20} kg/m ³	0,1 MPa lagi $t_{qay.}$ ⁰ S	$t_{krist.}$ ⁰ C	$n^{20}D$	Okta n soni
1	2	3	4	5	6
Benzol	879	80.1	-5.52	1.5011	106
Toluol	866.9	110.6	-95.0	1.4969	105
o-Ksilol	880.2	144.4	-25.2	1.5054	100
m-Ksilol	864.2	139.1	-47.9	1.4972	103
n-Ksilol	861.0	138.4	-13.3	1.4958	103
Etilbenzol	867.0	136.2	-95.0	1.4959	98

Psevdokumol (1,2,4- uchmetilbenzol)	875.8	169.4	-43.8	1.5049	-
Kumol (izoprpiilbenzol)	861.8	152.4	-96.0	1.4914	100
Durol (1,2,4,5 - tetrametilbenzo l)	-	169.8	-23.7	-	-
Difenil	-	255.6	96.0	-	-
Naftalin	-	218.0	80.3	-	98
Fenantren	-	340.1	992	-	-
Anratsen	-	342.3	216.0	-	-
Gemimellitol (1,2,3 - uchmetilbenzol)	894.4	176.1	-25.4	1.51.39	-
Propilbenzol	862.0	159.2	-99.5	1.4920	-
Prenitol (1,2,3,4 - tetrametilbenzo l)	905.2	205.0	-6.2	152.3	-
Izodurol (1,2,3,5 - tetrametilbenzol)	890.4	198.2	-23.7	1.5130	-

Izomer arenlarning qaynash haroratlari o`zaro kam farq qiladi. Alkil guruhlar qator joylashgan izomerlar eng yuqori qaynash haroratiga egadir (o-ksilol, gemimellitol, prenitol).

1.3.3. Arenlarning kimyoviy xossalari

Arenlar uchun elektrofil o`rin olish reaksiyalari eng xarakterlidir. Bular: nitrolash, sulfurlash, galogenlash, alkilash, Fridel - Krafts bo`yicha atsillash, nitrozillash va shu kabilar. Hamma ko`rsatilgan reaksiyalarning mexanizmi bir xildir:



Aromatik o`rin olish reaksiyalarida ishtirok etuvchi elektrofil zarrachalar

Elektrofil	Mahsulot hosil bo`lishining tipik sxemasi
1	2
Aktivlangan va dezaktivlangan halqalarda o`rin olish reaksiyalariga kirishuvchi elektrofillar	
$\text{O} - \text{N}^+ - \text{O}$	$2\text{H}_2\text{SO}_4 + \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+$
Br_2 ёки $\text{Br}_2 - \text{MX}_n$	$\text{Br}_2 + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{Br}_2 - \text{MX}_n$
BrOH_2^+	$\text{BrOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^+ \text{OH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Cl_2 ёки $\text{Cl}_2 - \text{MX}_n$	$\text{Cl}_2 + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{Cl}_2 - \text{MX}_n$
ClOH^+	$\text{ClOH} + \rightleftharpoons \text{ClOH}_2^+$
SO_3	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$
RSO_2^+	$\text{RSO}_2\text{Cl} + \rightleftharpoons \text{RSO}_2^+ + \text{Cl}^-$
Aktivlangan halqalarda o`rin olish reaksiyalariga kirishuvchi elektrofillar	
R_3C^+	$\text{R}_3\text{CX} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{R}_3\text{C}^+ + (\text{MX}_{n+1})^-$
1	2
	$\text{R}_3\text{COH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}_3\text{C}^+ + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2^{\text{I}} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}^+ \text{CHR}_2^{\text{I}}$
$\text{CH}_2\text{X} - \text{MX}_n$	$\text{RCH}_2\text{X} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{RCH}_2\text{X} - \text{MX}_n$
$\text{RC} \equiv \text{O}^+$	$\text{RCX} + \rightleftharpoons \text{RC} \equiv \text{O}^+ + \text{X}^-$
$\text{RCX} - \text{MX}_n$	$\text{RCX} + \rightleftharpoons \text{RCX} - \text{MX}_n$
H^+	$\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$
$\text{R}_2\text{C} = \overset{+}{\text{O}}$	$\text{R}_2\text{C} = \text{O} + \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C} = \overset{+}{\text{O}}$
$\text{R}_2\text{C} = \overset{+}{\text{O}} + \overset{-}{\text{O}}$	$\text{R}_2\text{C} = \text{O} - \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C} = \overset{+}{\text{O}} - \overset{-}{\text{O}}$
Kuchli aktivlangan halqalarda o`rin olish reaksiyalariga kirishuvchi elektrofillar	
$\text{CH} \equiv \overset{+}{\text{N}}\text{H}$	$\text{CH} \equiv \text{N} + \rightleftharpoons \text{CH} \equiv \overset{+}{\text{N}}\text{H} + \text{X}^-$
$\text{N} \equiv \text{O}^+$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{N} \equiv \text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$
$\text{ArN} \equiv \text{N}$	$\text{ArNH}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{ArN} \equiv \text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$

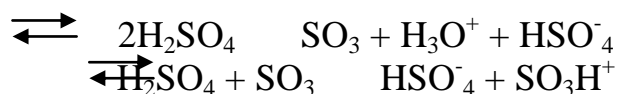
--	--

Elektrofil o`rin olish reaksiyasiga kislota - asosli reaksiya sabab bo`lib, huruj qiluvchi elektrofil zarracha (E^+) ni hosil qiladi (jadvalga qarang).

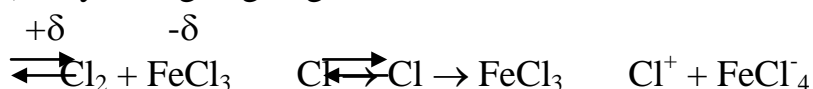
Nitrolash reaksiyasida elektrofil vazifasini nitroniy - kation bajarib, u nitrat va sulfat kislotalarning o`zaro ta'sirlashuvi oqibatida hosil bo`ladi:



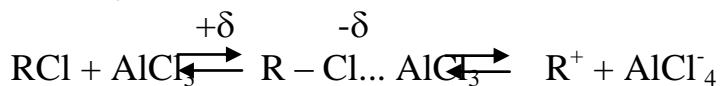
Sulfurlash reaksiyasida konsentrlangan H_2SO_4 ning ionizatsiyasi elektrofil reagent SO_3 hosil bo`lishi bilan va u asosda SO_3H^+ ni hosil bo`lishi bilan ketadi:



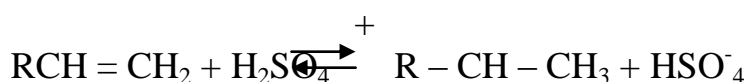
Kuchli kislotalar yoki Lyuis kislotalari ($\text{FeCl}_3, \text{AlCl}_3, \text{SnCl}_4$ va boshqalar) ishtirokida galogenlanganda (+) zaryadlangan galogen ionni hosil bo`ladi:



Fridel - Krafts bo`yicha alkillash reaksiyasi Lyuis kislotalari (katalizator) ishtirokida ham ketib, ular alkil galogenidlar bilan avvalo qutblangan komplekslar, so`ngra esa ionlanish natijasida karbkation hosil bo`ladi:



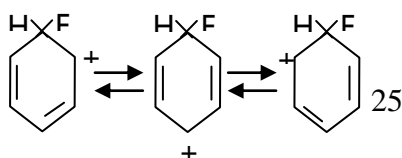
Alkenlar yordamida alkillashda ham karbkation hosil bo`ladi.



yoki aproton kislotalar va sokatalizatorlar ishtirokida:



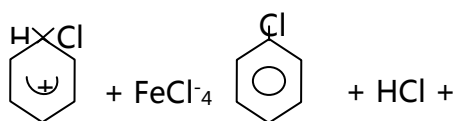
Yuqorida ko`rsatilganidek, elektrofil E^+ aromatik birikma molekulasini bilan tezda kompleks hosil qilib, hosil bo`lgan ushbu kompleks stabilroq bo`lgan boshqa δ -kompleksga izomerlanishi mumkin. δ -kompleksda elektrofil molekula bilan kovalent bog`i orqali bog`langan. Natijada, aromatik halqada butun ijobiy zaryad hosil bo`ladi. Bunda uglerod atomlaridan biri o`zaro ta'sir doirasidan chiqib, sp^2 - gibridlanish holatidan sp^3 holatga o`tadi:



Shartli ravishda benzoloni - ioni strukturasi quyidagicha ifodalash mumkin.



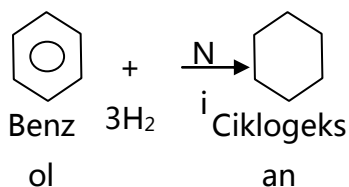
Reaksiyaning oxirgi bosqichi δ - kompleksdan protonning uzilib chiqishi hamda aren hosilasi molekulasi hosil bo'lishi bilan yakunlanadi. Masalan:



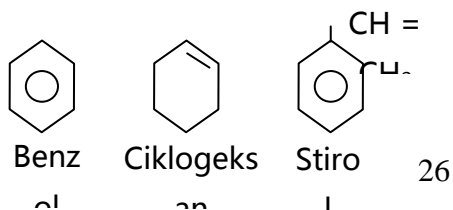
Elektrofil o'rin olish reaksiyasini o'rganish shuni ko'rsatadiki, nisbatan sekin, chegaralovchi bosqich - oraliq birikmalarni hosil bo'lish bosqichidir. π - kompleksning hosil bo'lish bosqichi - tez jarayonligi ayon, demak, eng sekin bosqich - π - kompleksning δ - kompleksga izomerizatsiyasi ekan.

Arenlarga, ularning yuqori darajada to'yinmaganligiga qaramay, birikish reaksiyalari kamroq xarakterlidir. Masalan, benzol- alkenlarni gidrirlash sharoitlarida gidrirlanmaydi.

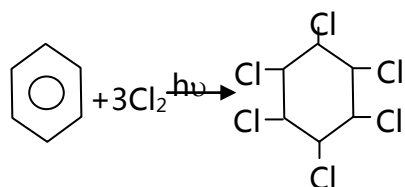
Elektrofil o'rin olish reaksiyalari mexanizmini shved kimyogari Melander o'rgangan bo'lib, u izotop usulini qo'llagan. Deyteriy va tritiy bilan almashilgan birikmalarni o'rganish shuni ko'rsatdiki, reaksiyani chegaralovchi (limitlovchi) bosqich - oraliq modda hosil bo'lish bosqichi ekan. Ma'lumki π - komplekslarning hosil bo'lish bosqichi juda tez jarayon bo'lib, demakki eng sekin bosqich bu π - komplekslarning δ - kompleksga izomerizatsiyasi ekan. Arenlar uchun, ularning yuqori darajadagi to'yinmaganliklariga qaramasdan, birikish reaksiyalari ancha kam xarakterlidir. Masalan, alkenlarni gidrirlash sharoitida benzol gidrirlanmaydi. Shunga qaramay, bosim ostida nikel katalizatori ishtirokida benzol gidrirlanganda u siklogeksanga aylanadi:



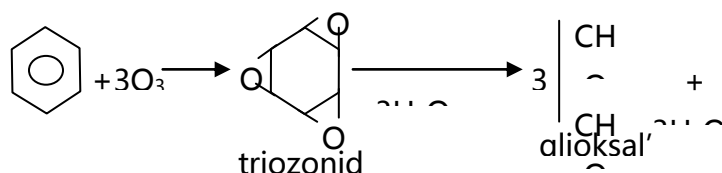
Benzolni, siklogeksanni va yon zanjirida qo'shbog'i bor arilalken (stiro) ni gidrirlash nisbiy tezligi 1:150:900 ga teng.



Benzolni gidrirlaganda reaksiyon massada sikloalkenlar aniqlanmagan, chunki sikloalkenlarning gidrirlash reaksiyasi tezligi juda yuqoridir. Benzolga galogenlarning birikish reaksiyasi ham mavjud. Bu reaksiya erkin radikal mexanizmi bo'yicha suyuq fazada fotokimyoviy usul yoki initsiatorlarni qo'llash orqali amalga oshiriladi:



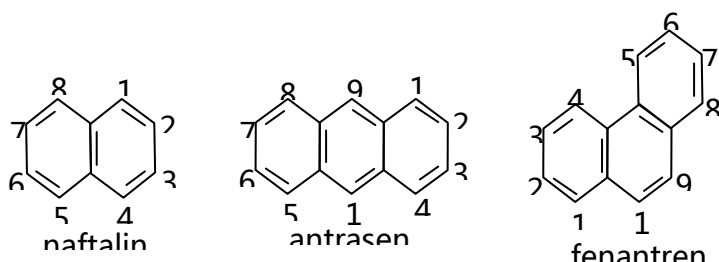
Benzol ozonni biriktirib olish xususiyatiga ega. Bunda hosil bo'lgan triozonidning parchalanishi (suv bilan) natijasida glioksal' hosil bo'ladi:



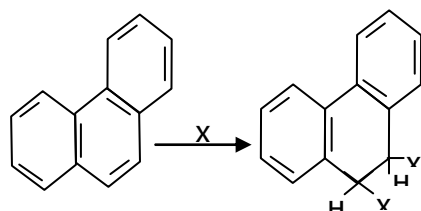
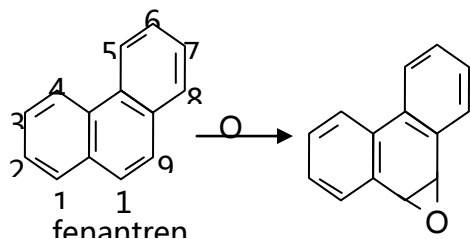
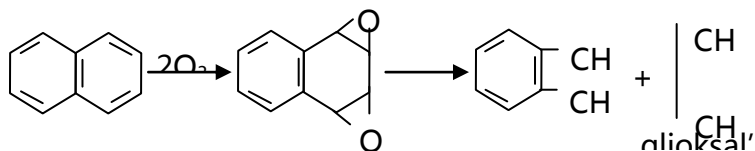
1.3.4. Kondensirlangan arenlarning kimyoviy xossalari

Naftalin va polisiklik uglevodorodlar - fenantren, antratsen, xrizen, pirenlar xuddi benzol kabi Xyukkel qoidasiga bo'ysunadilar, ya'ni, bog'lovchi molekulalar orbitadagi π -elektronlar soni $4n+2$ ga teng. Ushbu modda molekulari yassi, ular uchun yuqori qiymatli energetik o'zaro bog'liqlik xarakterlidir va ularda arenlarning kompleks xossalari qaytariladi. Xususan, hamma ushbu uglevodorodlar xuddi benzol kabi elektrofil o'rin olish reaksiyalariga yengil kirishadilar.

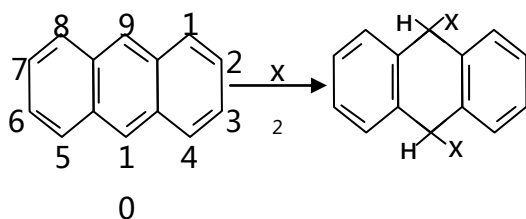
Shu bilan birgalikda hamma kondensirlangan arenlar ko'p yoki kamroq nisbatda to'yinmagan birikmalarga yaqinlashadilar. Masalan, naftalinning benzolga nisbatan reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqoriroq va u nisbatan kamroq barqarorlikka ega. Benzol molekulasidan farqli o'laroq (benzolda hamma C - C bog'lar teng qiymatga ega) naftalin va polisiklik arenlarda bog'lar turli energetik qiymatlarga egadir.



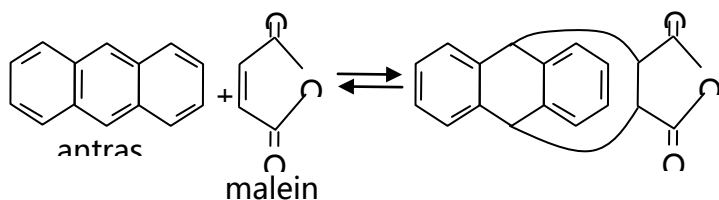
Naftalin molekulasidagi 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 bog`lar nisbatan yuqoriroq tartibga ega bo`lib, ular 2-3, 6-7 bog`larga nisbatan ko`proq to`yinmagan va kamroq uzunlikka egadirlar. Fenantren molekulasida esa 9-10 bog`i uchun eng yuqori elektron zichlik xarakterlidir va u qo`shbog` xarakteriga yaqinlashadi. Tabiiyki, birikish reaksiyalari yuqoriroq tartibli bog`larga kattaroq tezlikda (benzolga nisbatan) ketadi.



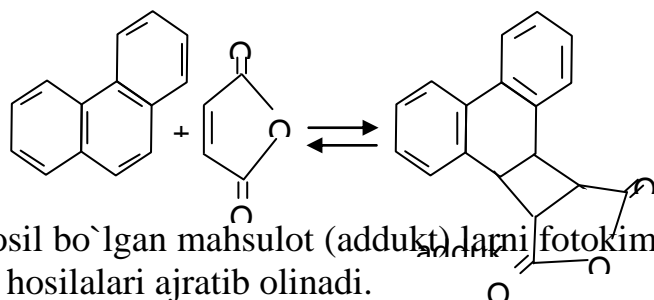
Antratsen molekulariga birikish reaksiyalari antratsendagi mezo - holat 9 - 10 ga ketadi.



Antratsen va fenantren qatori uglevodorodlarga malein angidridining birikish reaksiyasi neft fraksiyalaridan ularni ajratib olishda keng qo`llaniladi. Antratsen va uning hosilalariga malein angidridini biriktirish Dils - Alder reaksiyasi orqali ketadi.



Antratsen uglevodorodlarni ajratib olingandan so`ng fenantren va uning gomologlarini malein anhidridi bilan fotokondensatsiya reaksiyasi orqali ajratib olish mumkin.



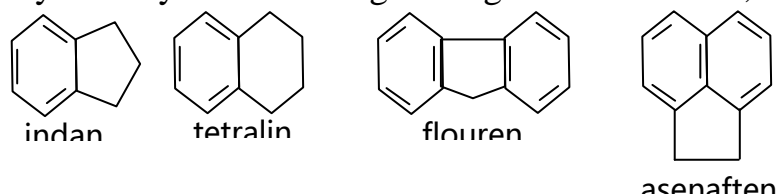
Hosil bo`lgan mahsulot (addukt) larni fotokimyoviy parchalash yo`li bilan fenantren va uning hosilalari ajratib olinadi.

Benzol va naftalin uglevodorodlari bunga o`hshash moddani malein anhidridi bilan hosil qilmaydi.

Naftalin va uning mono- va polimetil hosilalari pikrin kislotasi bilan stabil kristall holdagi π - komplekslar hosil qilib, ular ushbu xususiyati tufayli neft fraksiyalaridan ajratib olinishi mumkin. Benzolning polimetil hosilali gomologlari (mezitilen, tetra-, penta-, geksametilbenzol) pikrin kislotasi bilan komplekslar hosil qilib, reaksiya maxsulotlari kichikroq barqarorlikka egadirlar.

1.3.5. Gibril sikloalkan – arenlar

Yuqori neft fraksiyalarida sikloalkan - aren uglevodorodlari juda keng tarqalgan. Ko`p olimlar ularni arenlarga kiritadilar, biroq bu noto`g`ri, gibril uglevodorodlar alohida guruhga ajratilishi to`g`riroqdir. Sikloalkan - arenlarning eng oddiy namoyandalari kerosin - gazoyl fraksiyasi tarkibida gomologlar holda bo`lib, ular quyidagilardir:



Gibril uglevodorodlarning ko`pchiligida kondensirlangan aromatik va alisiklik halqa mavjuddir.

Gibril uglevodorodlardagi aromatik halqalar asosan metil guruhli hosilalardan iborat bo`lib, alisiklik uglevodorodlari esa 1 yoki 2 uzunroq alkil guruhiga egadir. Gibril strukturali uglevodorodlarni hisob qilgan holda arenlarning o`rtacha miqdori yuqori siklik neftlarda 37% gacha, yuqori parafinli neftlarda esa 21% (massaviy)ga teng.

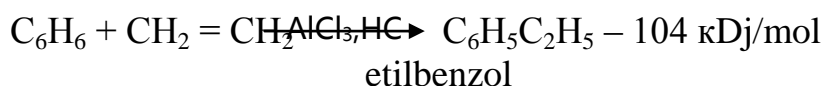
1.3.6. Arenlarning neft kimyoviy sintezda ishlatilishi

Arenlarning asosiy manbalari bo`lib neftni qayta ishlashdagi mahsulotlar xizmat qiladi. Ular katalitik riforming va piroliz jarayonlarida hosil bo`ladi. Quyida arenlar ishlab chiqarishdagi xomashyo bazalari strukturasi keltirilgan.

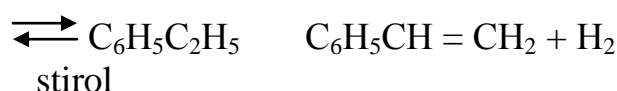
Arenlarni ishlab chiqarish xomashyo bazalari strukturasi

Ishlab chiqarish sohasi	AQSh	G`arbiy Yevropa
Riforming katalizatlari	78	33
Pirolizatlar	13	56
Ko`mir	9	11

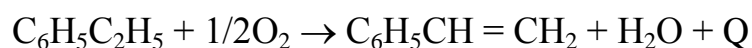
Piroliz jarayonida olinayotgan arenlarning ulushi o`sb borish tendensiyasi xarakteriga ega. Piroliz xomashyoni og`irlashtirishga aloqador. Neftkimyoviy sintezda keng ishlatiluvchi eng zarur aren, bu - benzoldir. U ishlab chiqarish hajmi va ahamiyati, organik mahsulotlar olish ahamiyati bo`yicha etilendan so`ng ikkinchi o`rinni egallaydi. Dunyo bo`yicha benzol olish qurilmalarining umumiy quvvati 26 mln.tonna/yildan ortiq. Hozirgi paytda benzolning bosh iste'molchisi etilbenzol va stirol ishlab chiqarish korxonalaridir. Etilbenzolning asosiy miqdori benzolni etilen bilan alkillash orqali olinib, katalizator sifatida $AlCl_3$ ishlatiladi va kam miqdorda suv va etil xlorid ishlatiladi (HCl hosil qilish uchun qo`shiladi):



Nisbatan kamroq miqdordagi etilbenzol ksilollar aralashmasini rektifikatsiyalab, ajratib olinadi. Ksilollar katalitik riforming jarayoni natijasida hosil bo`ladi va selektiv erituvchilar yordamida ekstraksiya qilinadi. Stirol etilbenzolni degidriirlab olinadi. Katalizator sifatida Fe_2O_3 (Cr_2O_3 va ishqor bilan promotorlangan) ishlatilib, jarayon 600-630⁰C haroratda olib boriladi:



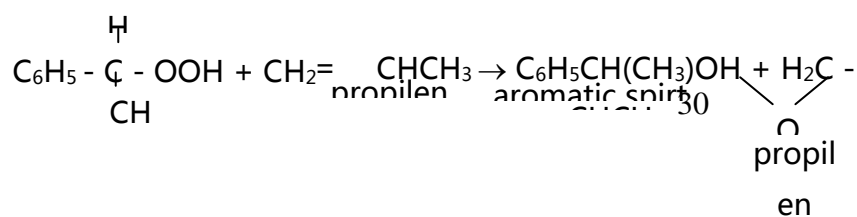
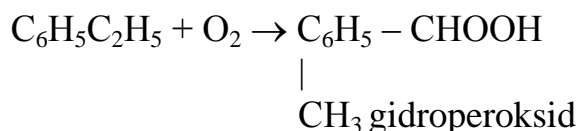
Etilbenzolni oksidlab - degidriirlash usuli ham ishlab chiqilgan bo`lib, bunda konversiya darajasi oshadi va jarayon harorati birmuncha pasayadi.

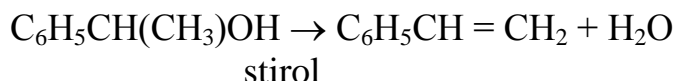


Etilbenzolni sulfid angidridi bilan oksidlab - degidriirlash varianti istiqbolli:



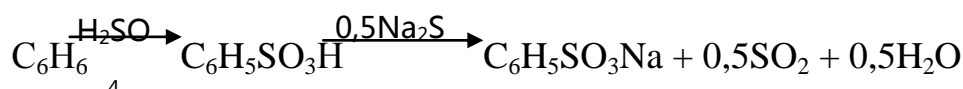
Bunda etilbenzolning bir o`tishdagi konversiyasi 60 dan to 90% gacha ko`tariladi. Sanoatda stirol bilan propilen oksidini birga olish jarayoni ishlab chiqilgan:



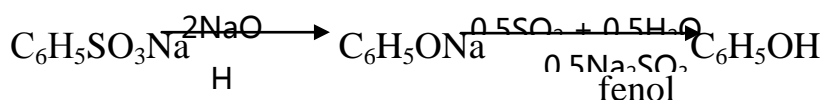


Stirol quyidagi moddalar ishlab chiqarishda keng qo`llaniladi: polistirol, butadien - stirol sintetik kauchuk, stirolning akrilonitril ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}\equiv\text{N}$), divinilbenzol, N - vinil karbazolli sopolimerlari, anion almashinuvchi polimerlar.

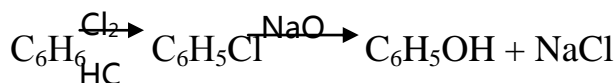
Benzolning eng zarur ikkinchi iste'molchisi fenol ishlab chiqarishdir. Ilgari fenol, asosan, quyidagi sxema bo`yicha sulfonat usuli bilan olingan:



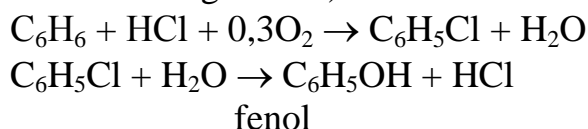
300-350⁰C da ishqor bilan birga natriy sulfonat qo`shib qizdirilib Na fenolyati olingan va undan esa – fenol:



Sanoatda fenol olishning xlorli usullari ham qo`llanilgan - xlorbenzolni ishqor yordamida:

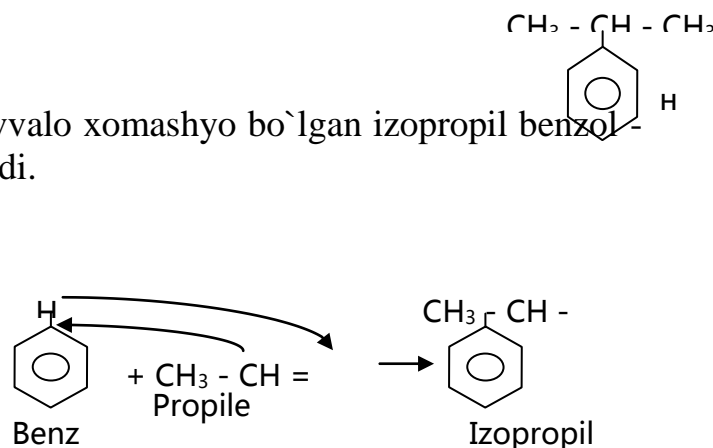


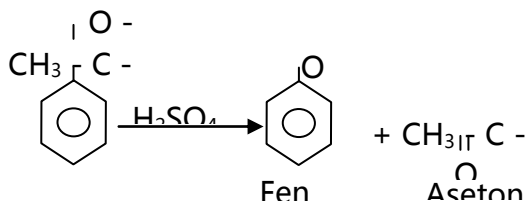
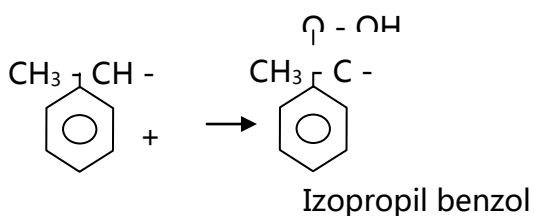
Rashig usuli bo`yicha (benzolni oksidlab - xlorlash va hosil bo`lgan xlorbenzolni bug` fazada suvli gidrolizi) ham sanoatda fenol olinadi:



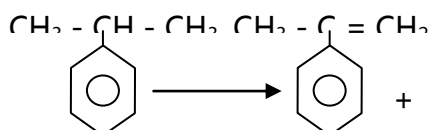
Hozirgi vaqtda sulfonat va xlorli usullar quyidagi yuqori iqtisodiy ko`rsatkichli kumol usuli bilan amalda siqib chiqarilgan.

Avvalo xomashyo bo`lgan izopropil benzol o`tkaziladi. olish uchun quyidagi reaksiya

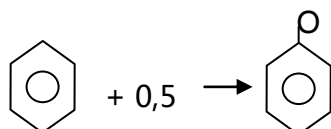




Kumolni degidriqlab sintetik kauchuk monomeri bo`lgan α - metil stiroli olinadi;

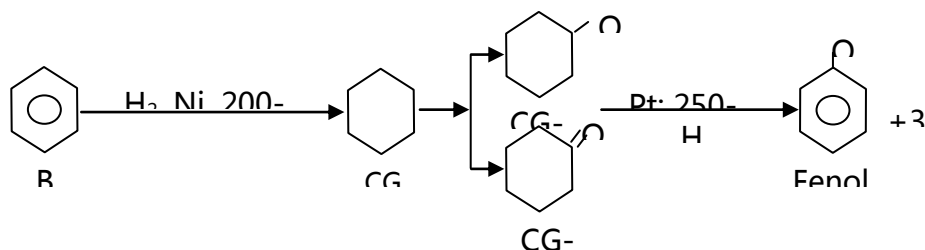


To`g`ridan - to`g`ri benzolni fenolga oksidlash usuli ham ishlab chiqilyapti.



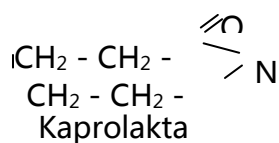
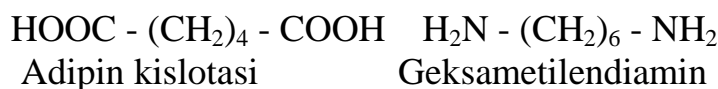
Ushbu usulning kamchiligi: benzol konversiyasining pastligi (5-8%) va hosil bo`lgan fenol samaradorligining kichikligi [25% (massa birliklari) ga yaqin]. Biroq, gomogen inisiatorlarning qo`llanilishi oqibatida konversiya darajasini 20-25% ga va fenolning hosil bo`lishini esa 50-60% gacha ko`tarishga erishildi.

Fenolni benzoldan olish jarayoni ham ma'lumdir. Siklogeksanni oksidlaganda siklogeksanon va siklogeksanollar aralashmasi hosil bo`lib, siklogeksanon oraliq mahsuloti platina katalizatori yordamida fenolga aylantiriladi:

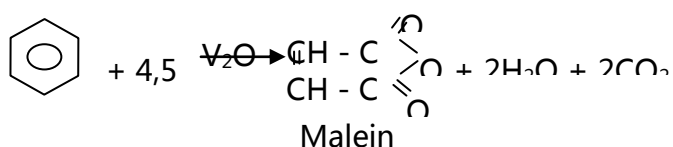


Fenolning asosiy qo'llanilish sohasi - fenol - aldegid smolalar ishlab chiqarish, shu jumladan, fenol - formaldegid oligomerlarini ishlab chiqarish, penoplastlar olish, izolyatsiya materiallari, tez presslanuvchi press kukunlari olish uchun ishlatiladi. Benzolni ishlatish ko'lamini bo'yicha fenol ishlab chiqarishga baxslashadigan soha siklogeksan olishdir.

Siklogeksan adepin kislotasi, geksametilendiamin va kaprolaktamlar sintezi uchun ishlatiladi:

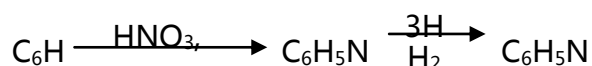


Havo yordamida benzolni bug' fazada vanadiy V oksidi (V_2O_5) ishtirokida 400-450°C da atmosfera bosimida oksidlab malein angidridi olish mumkin:

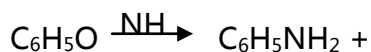


Malein angidridining ko'p qismi poliefir smolalar ishlab chiqarishga yuboriladi. Bundan tashqari malein angidridi dien sintezi reaksiyalarida, fumar kislotasi va surkov moylariga prisadka (qo'shimcha) lar olishda ishlatiladi.

Benzolni nitrat va sulfat kislotalari aralashmasida nitrolash reaksiyasi orqali nitrobenzol olinadi. Uni Zinin reaksiyasi (1842 y.) orqali qaytarib, anilin olinadi:



Sanoatda nitrobenzolni gidrirlash reaksiyasi mis katalizatori yordamida bug' fazada amalga oshiriladi. Sanoatda boshqa jarayon ham - fenolni bug' fazada ammonolizga uchratib anilin olish ham yo'lga qo'yilgan:



Biroq ushbu usul xomashyo qiymat bo'lganligi va anilin bilan reaksiyaga kirishmay qolgan fenolni ajratish murakkabligi tufayli keng tarqalmagan (azeotrop aralashma hosil bo'ladi).

Anilinning ko'p miqdori hozirda poliuretan penoplastlar ishlab chiqarishda, sintetik kauchuk vulkanizatsiyasida tezlatgichlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. 10-15% miqdori esa bo'yoq, fotomateriallar va farmatsevtik preparatlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Benzolni alkilarilsulfonatlar olishda, ya'ni, sintetik yuvish vositalari olishda ham qo'llanilishini ko'rsatib o'tish kerak. Ushbu moddalar ayrim qo'shimchalar qo'shilgach

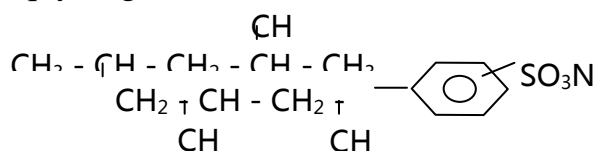
sulfanollar deb ham ataladi. Benzol xlor alkanlar yoki C₁₀ – C₁₆ 1-alkenlar yordamida alkilaniib, so`ng alkilat sulfurlanib va neytrallanib, quyidagi moddalar olinadi.

Alkilarilsulfonat

Ilgari benzolni alkilashda propilenni tetrameri ishlatilgan:



va undan quyidagi tarkibli alkil benzol sulfonat olingan:

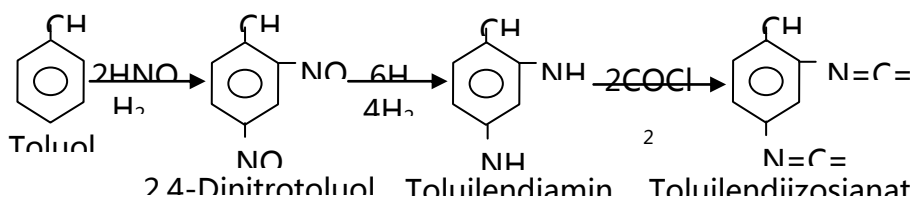


Alkilbenzolsulfonat

Biroq olingan alkilarilsulfonatlarning biokimyoviy yomon parchalanishi oqibatida ko`pchilik davlatlar ushbu moddani ishlab chiqarishdan voz kechganlar. Hozir alkilbenzolsulfonatlar asosan chiziqli tuzilishga ega bo`lgan 1 - alkenlar (1-detsen) yordamida olinadi. Ushbu sulfonatlar yuqori bioparchalanish xususiyatiga ega bo`lib, suv havzalarini ifloslantirmaydi, undan tashqari yuqori yuvish xususiyatiga egadirlar.

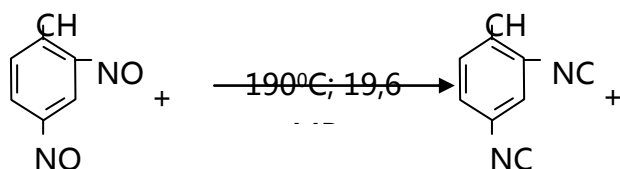
Hozirgi paytda toluol benzolga nisbatan kamroq qo`llanilmoqda. U asosda tolulendiizotsionatni 2,4 - dinitrotoluol orqali olish mumkin:

Olingan mahsulot poliuretanlar ishlab chiqarishda asosiy monomerdir.

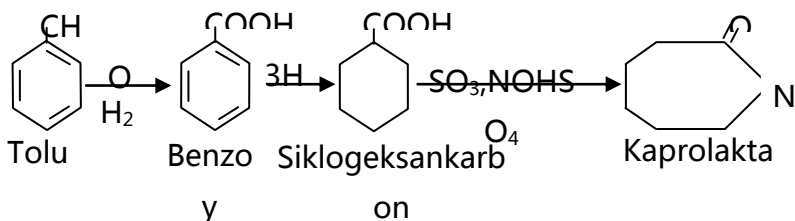


Tolulendiizotsionatni 2,4-dinitrotoluoldan olish istiqbolli jarayondir.

Bunda jarayon tolulendiamin bosqichisiz amalga oshiriladi. Bu jarayon (karbonillash jarayoni) suyuq fazada metall kompleks birikmasi asosidagi gomogen katalizator ishtirokida olib boriladi:

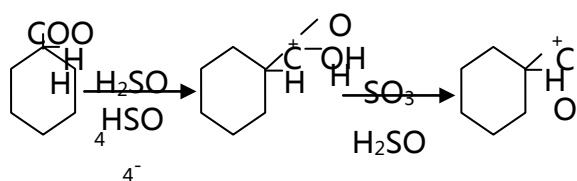


Qator sintezlarda benzol o'rnida toluol ishlatilishi mumkin. Hozirda sanoatda toluoldan kaprolaktam ishlab chiqarish jarayoni qo'llanila boshlagan. Ushbu jarayon quyidagi bosqichlardan iborat: toluolni oksidlash, benzoy kislotasini gidrirlash va siklogeksan kislotasini kaprolaktamga nitrozillash:



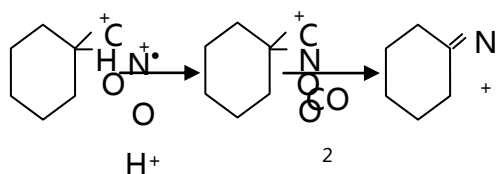
Chirchiq shahrida toluoldan kaprolaktam olish korxonasi mavjud bo'lib, u 1 yilda 90.000 t. kaprolaktam ishlab chiqarishi mumkin.

1. Kaprolaktamni siklogeksankarbon kislotasidan hosil bo'lishi oleum va nitrozil sulfat kislotalarini ketma - ket ta'siri oqibatida bo'lib, bu jarayonlarni quyidagi sxema orqali ko'rsatish mumkin:

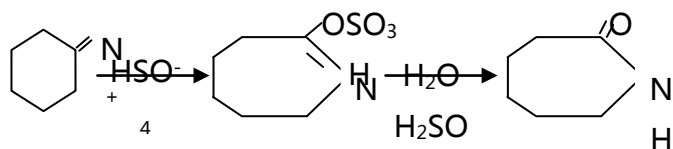


Bu reaksiyaning umumiy nomi siklogeksankarbon kislotasini protonlanishi va SO₃ bilan aktivlanishi deb ataladi.

2. Nitrozillash va dekarboksillash.



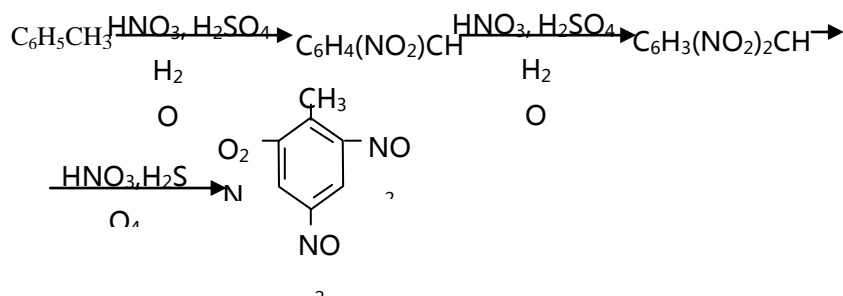
3. Qayta guruhlanish va gidroliz.



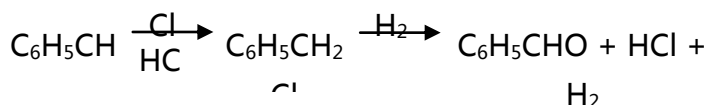
Sanoat miqyosida xomashyo sifatida toluol xizmat qiluvchi fenol ishlab chiqarish jarayoni amalga oshirilgan.

Benzoy kislotasini oksidlash suyuq fazada suv bug'lari bilan 230⁰C da mis va magniy benzoatlari ishtirokida amalga oshiriladi. Iqtisodiy ko'rsatkichlar bo'yicha ushbu usul sulfonat, xlorbenzol va siklogeksan orqali fenol ishlab chiqarishdan afzalroq bo'lib,

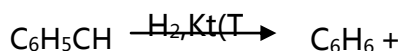
kumol usulidan keyin turadi. Kumol usuliga analogik holda krezol izomerlarini simol gidroperoksidlari orqali olish mumkin. Parakrezol antioksidlovchilar olishda, (masalan, ionol - 4 - metil, 2,6 - tretbutilfenol), bundan tashqari krezollar gerbitsidlar, krezol - aldegid smolalar ishlab chiqarishda qo`llaniladi. Toluolni sulfat, nitrat kislotalari aralashmasi yordamida nitrolashda reaksiya odatda 3 bosqichda ketib, portlovchi modda hosil bo`ladi (2,4,6 - trinitrotoluol):



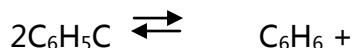
Toluolni oksidlab benzaldegid olinadi. Bo`yoq sintezi va parfyumeriyada qo`llaniladi. Benzaldegid toluolni metil guruhi bo`yicha xlorlab ham olinishi mumkin. Hosil bo`lgan benzilxlorid so`ng gidrolizlanadi:



Toluolning ko`p qismi benzol ishlab chiqarishda ishlatilib, termik yoki katalitik gidrodealkillash jarayoni ketadi.

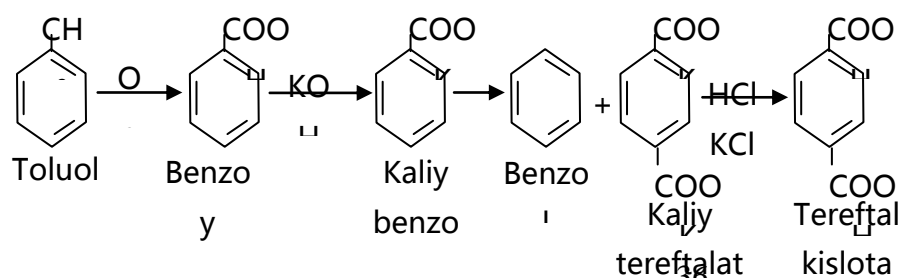


Gidrodealkillash jarayoni bilan boshqa sanoat jarayoni - toluolni disproporsiyalash (transalkillash) jarayoni o`zaro raqobat qiladi:



Suyuq fazada nisbatan quyi harorat ($\approx 300^\circ\text{C}$) da, 4,4 MPa bosimda disproporsiyalanish jarayonini yuqori aktivlikka ega bo`lgan seolit katalizatorlarida olib boriladi.

Toluol asosida - tereftal kislotasini olishni turli jarayonlari ishlab chiqilgan. Tereftal kislota benzoy kislotasi tuzlarini disproporsiyalab olinishi mumkin:



Disproporsiyalanish reaksiyasini CO₂ atmosferasida 350-450⁰C da va 1÷10 MPa bosimda kadmiy yoki ruh katalizatori ishtirokida olib boriladi.

1.4. Neftni qayta ishlashda hosil bo`ladigan to`yinmagan uglevodorodlar

1.4.1. Umumiy ma'lumotlar

Xom neft va tabiiy gazlarda to`yinmagan birikmalar (alkenlar, di-, tri- va polienlar, alkinlar) bo`lmaydi. Ular neftni qayta ishlash jarayonlarida hosil bo`ladi. To`yinmagan birikmalar - asosiy organik va neftkimyoviy sintezda eng zarur xomashyolardan biridir.

To`yinmagan birikmalarni olishning ikki guruhi mavjuddir:

1. To`yinmagan birikmalar - yonaki mahsulot bo`lgan jarayonlar.
2. Ularni maksimal ishlab chiqarishga yo`naltirilgan maxsus jarayonlar.

Birinchi guruh jarayonlariga termik va katalitik kreking, neft qoldiqlarini kokslash jarayonlari bo`lib, ularning asosiy maqsadi - yoqilg`i va neft koksi ishlab chiqarishdir.

Ikkinchi guruh jarayonlari piroliz, quyi molekulyar alkenlarning polimerizatsiyasi, alkanlarni degidirlash va metall – organik katalizatorlar ishtirokida alkenlar sintezlarini o`z ichiga oladi.

Suyuq fazadagi termik kreking gazida (470 - 520⁰C; 2 - 5 MPa) taxminan 20 % (hajmiy), bug` fazadagi termik kreking gazida (530-600⁰C; 0,1 0,5 MPa) va piroliz (670-900⁰C; 0,1 MPa) gazlarida 30 - 50% (hajmiy) miqdorda to`yinmagan birikmalar mavjuddir. Neft xomashyosini termik ishlanganda hosil bo`ladigan gazlarning tarkibi quyidagi jadvalda berilgan.

12-jadval

Neft xomashyosini termik va termokatalitik qayta ishlanganda hosil bo`ladigan gazlarning tarkibi, % (hajmiy)

Komponentlar	Termik kreking	Kokslash	Piroliz	Katalitik kreking
1	2	3	4	5
H ₂	0,4	1-2	10	1,0-1,5
Alkanlar				
CH ₄	16-20	20-30	40-45	8-12
1	2	3	4	5
C ₂ H ₆	19-20	15-20	6-10	8-10
C ₃ H ₈	25-28	5-10	1-2	10-15
Izo – C ₄ H ₁₀	5-7	3-5	1-2	20-25
C ₄ H ₁₀	9-10	10-15	1-2	8-12
Alkenlar				
C ₂ H ₄	2-3	10-15	20-30	2-3

C_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	-

Jadval ma'lumotidan ko`rinib turibdiki, termik jarayon alkenlari ichida etilen va propilenlar ko`proqdir. Butilen va butadien birmuncha sezilarli miqdorda mavjuddir. Katalitik kreking gazlarida alkenlarning miqdori 25% (hajm.) va undan ortiqdir. Alkanlar izobutanni (25% hajmiygacha) yuqori miqdordaligi bilan farqlanadilar.

To`yinmagan uglevodorodlar neftni termik va katalitik qayta ishlash suyuq mahsulotlari tarkibida ham mavjuddir. Masalan, suyuq fazadagi termik kreking benzinida 30-35% (massaviy), benzinning bug` fazadagi krekingida 40-45% va katalitik kreking benzinida 10% ga yaqin miqdorda to`yinmagan uglevodorodlar bo`ladi.

1.4.2. To`yinmagan uglevodorodlarning xossalari

Oddiy sharoitlarda quyi alkenlar C_2-C_4 gaz, C_5-C_{17} – suyuqlik, undan yuqori molekulyar alkenlar esa qattiq moddalardir.

Quyi alkenlarning ayrim xossalari 13-jadvalda keltirilgan.

Kritik harorat ma'lumotlaridan ko`rinib turibdiki, quyi harorat va yuqori bosimda etilenni suyuq holatga o`tkazish mumkin. Boshqa alkenlar esa bosim ostida suv bilan sovitish orqali suyuladilar. Neftni qayta ishlash sanoat jarayonlarida alkenlar alkanlar bilan aralashma holida olinadilar. Ularning xossalari sezilarli farqlanadi va shu bois, individual birikmalarni ajratishda va ajratib olishda ishlatiladi. Normal tuzilishli 1 – alkenlar mos alkanlarga nisbatan pastroq qaynash va erish haroratlariga ega, biroq pentan va 1 – pentenlar misolida (14-jadvalga qarang) yuqoriroq zichlik va sindirish ko`rsatkichiga egadirlar.

13-jadval

Quyi alkenlarning xossalari

Uglevodorodlar	$t_{kritik}, ^\circ C$	$t_{qayn}, ^\circ C$	P_{kritik}, MPa	Havo bilan portlash xavfi bor konsentratsiya chegarasi, % (hajm.)
Etilen	9,9	-103,7	5,05	3,0 – 31
Propilen	91,8	-47,7	4,56	2,2 – 10,3
1-Buten	146,2	-6,3	3,97	1,6 – 9,4
Sis-2-buten	157,0	3,7	4,10	1,6 – 9,4
Trans-2-buten	-	0,9	-	1,6 – 9,4
Izobutilen	144,7	-7,0	3,95	1,8 – 9,6

14-jadval

Turli tuzilishga ega bo`lgan alkenlarning fizik xossalari

Uglevodorodlar	$\rho, \text{kg/m}^3$	$t_{\text{erish}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{qayn.}}, ^\circ\text{C}$
Pentan	626,0	-129	36
1 - Penten	641,0	-165	30
2,3 - Dimetil - 2-buten	708,8	-75	73
1 - Geksen	674,0	-140	63

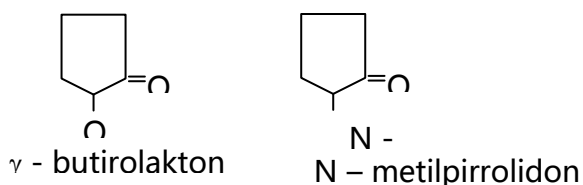
Turli tuzilishga ega bo`lgan alkenlarning xossalarini taqqoslash quyidagi xulosaga olib keladi:

Simmetrik tuzilishga ega bo`lgan tarmoqlangan alkenlar boshqa izomerlarga nisbatan (jadvalga qarang) yuqoriroq qaynash va erish haroratlariga hamda yuqoriroq zichlikka egadir.

Alkenlarning cis - izomerlari trans - izomerlariga nisbatan yuqoriroq qaynash harorati bilan xarakterlanadilar.

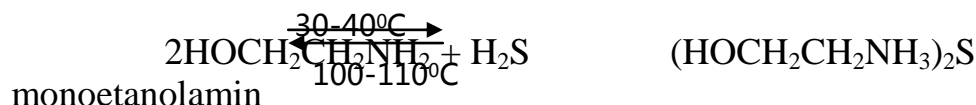
1.4.3. Alkenlarni ajratib olish

Ushbu bosqich ko`pincha avvaldan etan - etilen va propan - propilen fraksiyalari ajratib olingandan so`ng amalga oshiriladi. Atsetilen va metilatsetilenni selektiv erituvchilar yordamida absorbsiyalab ham ajratib olish mumkin. Selektiv absorbentlar sifatida metanol, atseton, γ - butirolakton, dimetilformamid ((CH₃)₂NCHO), N - metilpirrolidonlar ishlatiladi.

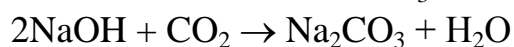
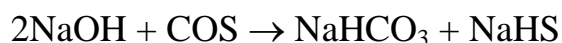
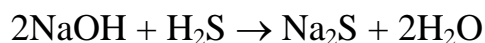


Piroliz mahsulotlarini ajratish quyidagi asosiy bosqichlardan iborat:

1. Piroliz gazining kompressiyasi va undan C₅ - va undan yuqori uglevodorodlarni ajratish. Ko`p bosqichli kompressorlarda gazni 3,5 - 4 MPa bosimgacha siqib va bosqichlararo piroliz gazlarini separatsiyalab asosiy massadan kondensirlanuvchi yuqori uglevodorodlarni va suvni ajratib oladilar.
2. Piroliz gazini H₂S, CO₂ va oltingugurt - organik birikmalardan tozalash. Piroliz gazlari H₂S dan etanolaminning suvli eritmasida absorbsiyalab, tozalanadilar. Bunda ushbu jarayon quyidagi tuzning hosil bo`lishi bilan ketadi:



Piroliz xomashyosida oltingugurt miqdori 0,1% (massaviy) dan kam bo'lsa, gazlarni H₂S dan va SO₂ dan tozalash jarayonini ishqorning suvli eritmasi bilan yuvish orqali amalga oshirish mumkin. Bunda COS ham qisman yo`qotiladi:



3. Piroliz gazlarini quritish. Ushbu jarayonda dietilenglikol (HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OH) yordamida suv absorbsiyalanadi va so`ngra qoldiq - namlik NaA seolitida quritiladi.
4. Atsetilen va uning hosilalarini yo`qotish palladiyli yoki nikelkobalt xromli katalizator ishtirokida selektiv gidrirlash orqali amalga oshiriladi.
5. C₂, C₃, C₄ fraksiyalarini ajratish va konsentrlangan alkenlarni olish. Piroliz gazlarini tor uglevodorod fraksiyalariga ajratish va ulardan konsentrlangan alkenlarni ajratib olish rektifikatsiya yo`li bilan amalga oshiriladi. Gaz ajratishning taxminiy sharoitlari va kalit juft komponentlarining o`rtacha nisbiy uchuvchanlik koeffitsienti $\alpha_{o,r}$ quyidagi jadvalda keltirilgan.

15-jadval

Kalit juft komponentlarning o`rtacha nisbiy uchuvchanlik koeffitsientlari

Kalit komponentlar		P, MPa	t ⁰ , C		α o`rtacha
yengil	og`ir		Konden-satorda	Qaytar-gichda	
CH ₄	C ₂ H ₄	3,43	-92,8	-7,8	5,3
C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	2,06	-27,8	-5,6	1,48
C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	2,06	-5,6	55,6	3,0
C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	1,54	37,8	43,3	1,15
C ₃ H ₈	zo-C ₄ H ₁₀	1,37	37,8	82,2	2,06
C ₄ H ₁₀	zo-C ₅ H ₁₂	0,36	37,8	71,1	2,20

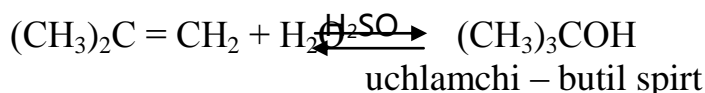
Pirolizni tozalangan gazidan vodorod va metanni ajratib olish zamonaviy qurilmalarida quyi bosim ostidagi, quyi haroratli rektifikatsiya jarayoni ishlatiladi. Jadval ma'lumotlaridan ko`rinib turibdiki, metan – etilen kalit qo`shaloq komponenti uchun nisbiy uchuvchanlik koeffitsienti yetarli yuqoridir. Ularni ajratish uchun metan kolonnasi taxminan 30 likopchaga egadir. Deetanizatsiya – etan – etilen fraksiyasini ajratish (kalit komponentlar etan va propilen) ham nisbatan oson amalga oshiriladi. Bunda kolonna taxminan 40 likopchaga ega bo`ladi. Etilenni etan – etilen fraksiyasidan ajratib olish murakkabroq vazifa. Rektifikatsiya jarayoni 110-120 likopchali kolonnada flegma soni 4,5 ÷ 5,5 ga teng bo`lganda yaxshi ketadi. Toza propilen ajratib olish uchun 200 likopchaga ega flegma soni 10 ga yaqin bo`lgan effektivroq kolonnalar talab qilinadi.

Propilenni ajratib olishning boshqa qator usullari ham taklif qilingan: ekstraktiv rektifikatsiya, silikagel va alyumogellarda adsorbsiya, qutblangan erituvchilardagi mis (I) tuzlari eritmasi bilan xemosorbsiya. Propilenni mikrobiologik tozalash ham mumkin: propan – propilen fraksiyasi va havo mikrobiologik eritma orqali o'tkaziladi. Bunda propan mikroorganizmlar uchun ozuqa manbai bo'lib xizmat qiladi. Eritmada biomassa yig'ilib boradi, propilen esa tozalangan holda chiqadi. Biroq propilenni ushbu usul bo'yicha ajratib olish sanoat ko'lamiga chiqa olmadi. Hozircha eng iqtisodiy jarayon - rektifikatsiya bo'lib qolmoqda.

C₄ – fraksiyasini odatdagi rektifikatsiya bilan individual uglevodorodlarga ajratish mumkin emas, chunki komponentlarni qaynash haroratlari o'zaro yaqin va azeotrop aralashmalar hosil bo'ladi. Butanni degidirlash mahsulotlaridan butilenlarni ajratib olish uchun ekstraktiv rektifikatsiya qo'llaniladi va selektiv erituvchilar bo'lmish atsetonitril, dimetilformamid, dimetilatsetamid, N – metilpirrolidonlar ishlatiladi. Hozirda ko'pchilik xorij qurilmalarida (shu jumladan, O'zbekistonda ham) ushbu erituvchilar kichik selektivlikka ega bo'lgan furfurool va atseton o'rnida ishlatilyapti.

C₄ – fraksiyadan izobutilenni ajratib olish usullari uni normal butilenlarga nisbatan yuqoriroq reaksiya qobiliyatiga asoslangan bo'lib, 6 C-N – bog'larini qo'shbog' bilan o'zaro ta'sirlashuvi orqali tushuntirish mumkin. Izobutilenni 60% li H₂SO₄ dagi absorbsiya tezligi 2 – butennikiga nisbatan 150-200 barobar yuqori, 1 – butennikiga nisbatan esa taxminan 300 barobar ko'p.

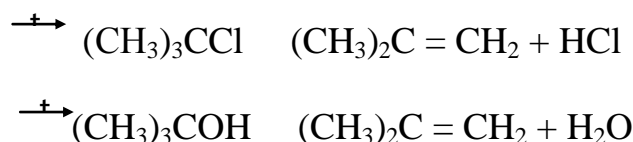
Jarayonning 40-45% li H₂SO₄ qo'llangandagi modifikatsiyasi yuqoriroq selektivlikka ega bo'lib, polimerlarning kamroq hosil bo'lishiga olib keladi. Bunda izobutilen gidratlanib uchlamchi – butil spirtiga aylanadi va rektifikatsiya orqali ajratib olinib, so'ng boshqa apparatda suvsizlantiriladi.



Sanoatda izobutilenni ajratib olishning boshqa usuli ham qo'llanilib, u HCl bilan (metall xloridi ishtirokida) o'zaro ta'siriga asoslangan.



Uchlamchi - butilxlorid va uchlamchi - butil spirti aralashmasi hosil bo'ladi, ular ajratiladi va 85 - 120⁰C gacha isitilib, toza izobutilen ajratib olinadi:

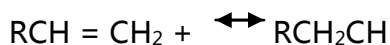


Izobutilenni iqtisodiy eng yaxshi ajratib olish usuli - butilenni seolitlardagi adsorbsiyasidir. Ushbu usul orqali olingan izobutilen 99,9% tozalikka va konversiya darajasi 99% (hajmiy) dan ortiq bo'ladi.

1.4.4. Alkenlarning kimyoviy xossalari

Alkenlar reaksiyaga o`ta qobiliyatli birikmalardir. Quyida ularning eng zarur reaksiyalarini ko`rib o`tamiz.

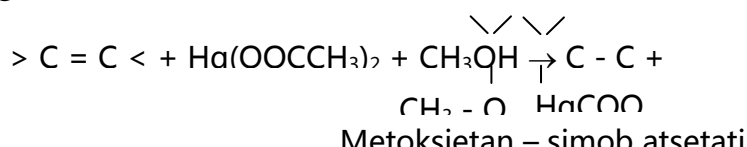
1.4.4.1. Vodородni biriktirib olish



O`ta maydalangan platina yoki palladiy ishtirokida xona haroratida vodorod alkenlarga birikadi. Reaksiya analitik ahamiyatga ega. Ushbu sharoitlarda aren uglevodorodlar gidrirlanmaydilar. Shunday qilib, alkenlarning miqdorini ushbu yo`l bilan aniqlash mumkin. Masalan, kreking benzinlarida.

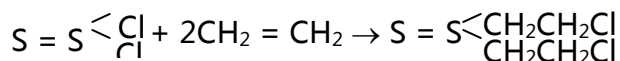
Alkenlarning simob (II) atsetati va oltingugurt (I) xlorid S_2Cl_2 bilan reaksiyalari ham analitik ahamiyatga ega.

A) Simob atsetatining birikishi:



Ushbu usul bo`yicha alkenlarni boshqa uglevodorodlardan ajratish va ularni toza holda ajratib olish mumkin.

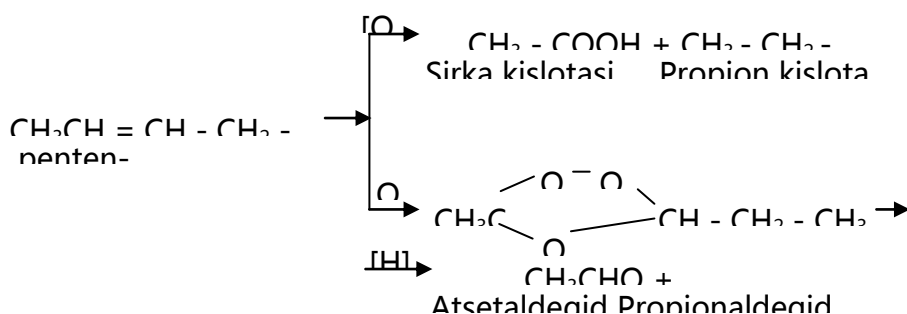
B) S_2Cl_2 ni biriktirish:



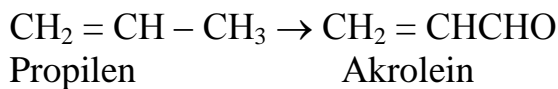
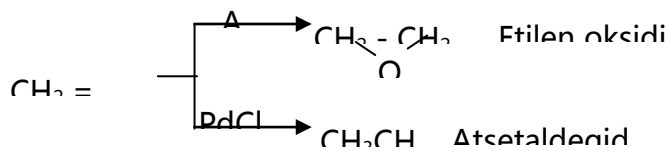
Ushbu reaksiya ham alkenlarni neft mahsulotlaridan miqdoran ajratib olishga xizmat qiladi.

1.4.4.2. Alkenlarni oksidlash va ozonlash

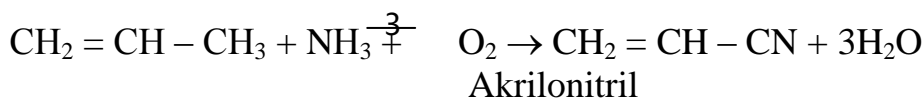
Ushbu reaksiyalar olefinlardagi qo`shbog`ning o`rnini hosil bo`layotgan mahsulotlar tarkibi bo`yicha belgilashga yordam beradi.



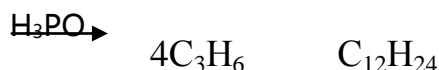
Bundan tashqari oksidlash reaksiyalari etilen oksidi, atsetal'degid va akrolein olishda amaliy ahamiyatga egadir.



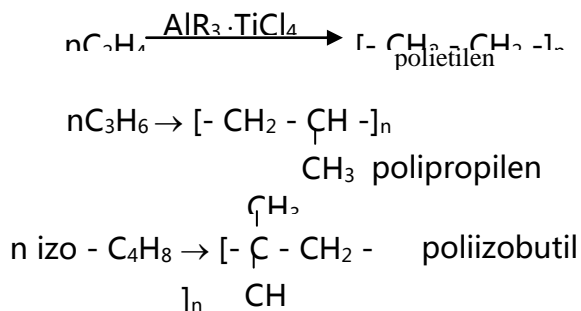
Propilen va ammiak aralashmasi oksidlanganda (oksidlab ammonoliz qilish) akrilonitril hosil bo`ladi va u sintetik kauchuk va kimyoviy tola olishda zarur monomer hisoblanadi.



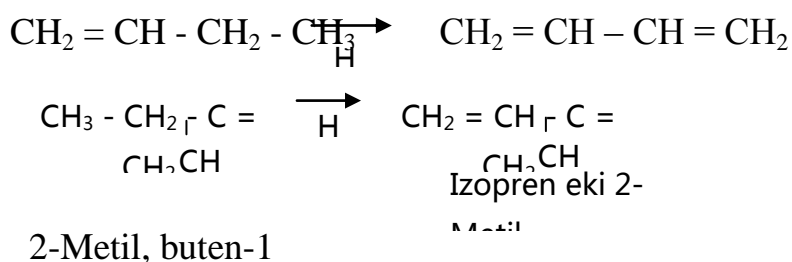
Alkenlarni qayta ishlash sanoat jarayonlaridan polimerizatsiya, degidrirlash, xlrlash va gidro - xlrlash, gidratatsiya, alkillash, oksosintezlarni ko`rsatib o`tish mumkin. C₆ - C₁₅ alkenlarni sanoat miqyosida ishlab chiqarish hamda yuqori oktan sonli benzin komponentlarini olishda quyi molekulyar oligomerlar (dimerlar, trimerlar, tetramerlar) alkenlarni polimerlab olinadi:



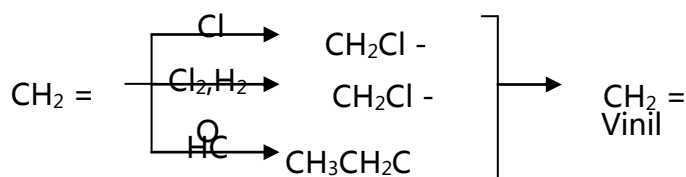
Alkenlarni yuqori molekulyar polimerlargacha polimerlash qimmatbaho polimer materiallari – polietilen, polipropilen va poliizobutilenlarni beradi:



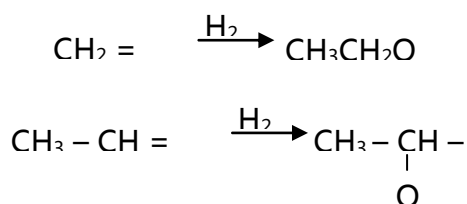
Butilen va izoamilenlarni degidrirlaganda 1,3 - butadien va izoprenlar hosil bo`lib, kauchuklar sintezida ular asosiy monomerlardir.



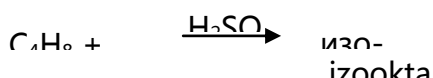
Etilen va propilenlarni xlorlash va gidroxlorlash ayrim erituvchi va oraliq mahsulotlarni olishda ahamiyatli usullardir:



Nordon katalizatorlar ishtirokida alkenlarning gidratatsiyasi spirtlarning hosil bo'lishiga olib keladi:



Alkenlarni tarmoqlangan alkanlar bilan alkilganda yuqori oktanli motor yoqilg'isi hosil bo'ladi:

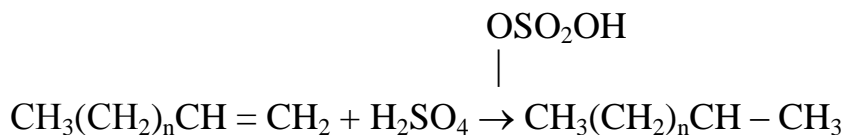


Monosiklik arenlarni alkenlar bilan alkilganda alkilbenzollar hosil bo'ladi:

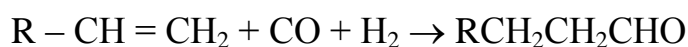


Alkilbenzollar asosiy organik sintez sanoatining qimmatli xomashyosidir.

Yuqori alkenlarga sulfat kislota biriktirilganda (sulfurlash reaksiyasi) H_2SO_4 ning nordon efirlari hosil bo'ladi va ushbu alkilsulfatlar sintetik yuvish vositalarini olishda qo'llaniladi.



Kobalt katalizatori ishtirokida alkenlarning uglerod oksidi va vodorod bilan reaksiyasi (okso-sintez) aldegidlar ishlab chiqarishda katta ahamiyatga egadir:

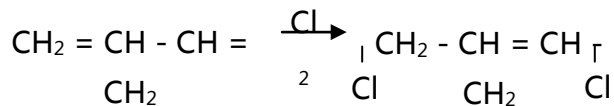


Aldegidlarning keyingi bosqichda qaytarilishi natijasida mos ravishda birlamchi spirtlarni olish imkoniyatini beradi.

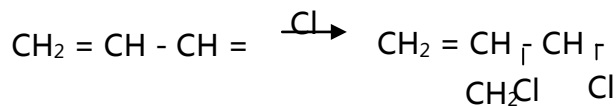
1.4.5. Alkadienlarning kimyoviy xossalari

Bug` fazadagi kreking va piroliz mahsulotlarida 5-10% (mass.) gacha alkadienlar mavjud. Ushbu konyugirlangan (o`zaro ta'sirlashgan) bog`li alkadienlar asosan quyidagilardir:

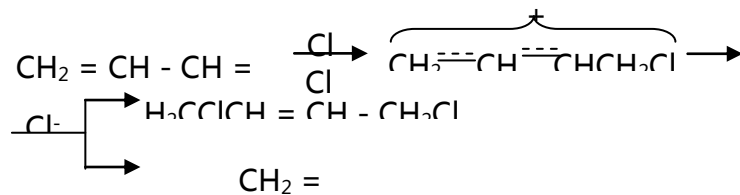
1,3 - butadien, 1,3 - pentadien (piperilen), siklopentadien. O`zaro ta'sirlashgan bog`li birikmalarning eng asosiy xususiyatlari - alohida qo`shbog`li birikmalarga nisbatan ularning yuqoriroq reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatidir. O`zaro ta'sirlashgan ikki qo`shbog`li moddalar ayrim hollarda yaxlit bir to`yinmagan sistema kabi o`zini tutadi. Masalan, o`zaro ta'sirlashgan bog`li moddalarga birikish reaksiyalari chekkalardagi 1,4 - uglerodlarga ketib, 2,3 holatdagi uglerodlarda esa yangi qo`shbog` vujudga keladi:



Faqat oz miqdordagi butadiengina alkenlarga o`xshab reaksiyaga kirishadi.

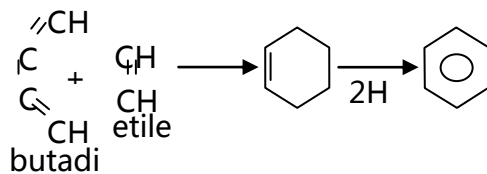


Reaksiya ikki bosqichda borib, oraliq mahsulot allil ioni hosil bo`lishi bilan ketadi:

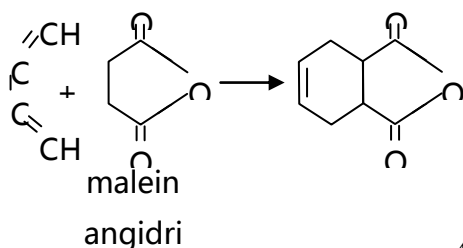


O`zaro ta'sirlashgan bog`li alkadienlar o`ziga xos reaksiyasi dien - sintezi (Dils - Alder reaksiyasi) dir.

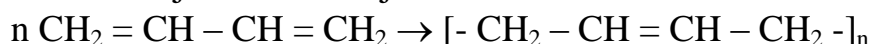
Alkanlarni termik qayta ishlashda arenlarning hosil bo`lishi ushbu reaksiya asosidadir, deb hisoblaydilar:



Neft tarkibidagi alkadienlarni miqdoran aniqlashda dienlarning malein angidridi bilan kondensatsiya reaksiyasi ishlatiladi:



O`zaro ta'sirlashgan bog`li dien uglevodorodlarning juda zarur xususiyatlaridan biri - ularning polimerizatsiya reaksiyalariga o`ta oson kirishishidir. Ayrim dienlarning polimerlanishida juda katta zanjirlar hosil bo`ladi.



Ushbu tipdagi reaksiyalar sintetik kauchuk olish asosida yotadi. Eng ko`p sanoat ahamiyatiga ega bo`lgan ikki alkadien: 1,3 - butadien va uni gomologi 2 - metil 1,3 - butadienlardir.

1.4.6. Atsetilenning xossalari

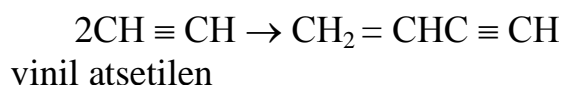
Atsetilen tabiiy sharoitda gaz, - 83,8⁰C hamda 0,1 MPa bosimda kondensirlanadi. Kritik harorati 35,5⁰C va kritik bosimi 6,2 MPa ga teng. Boshqa uglevodorod gazlari kabi atsetilen havo va kislorod bilan portlash xavfi bor aralashma hosil qiladi. Ushbu chegara konsentratsiyasi juda keng bo`lib, hajmiy nisbatlar havo: C₂H₂ q 1:2,0 dan to 1:81 gacha. Atsetilenning portlash xavfi uning ayrim metallar (Cu, Ag) bilan portlashga xavfli birikmalar - atsetilenidlarni hosil qilishi bilan chuqurlashadi. Masalan, CuC≡CCu birikmasi.

Atsetilenning boshqa texnik zaruriy xossalardan biri bo`lib uning suvdagi va organik moddalardagi eruvchanligi xizmat qiladi. Ushbu xususiyati uni olishda, saqlashda hamda kam konsentratsiyali gazlar aralashmasidan, ayniqsa, uni ajratib olishda ahamiyat kasb etadi.

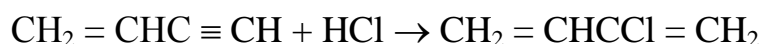
Alkinlar o`zlarining yuqori reaksiya qobiliyatlariga ko`ra ko`pchilik kimyoviy reaksiyalarga – polimerizatsiya, birikish, kondensatsiya va boshqa juda ko`p reaksiyalarga kirishadilar.

Atsetilenning polimerizatsiyasi reaksiyani olib borish sharoitiga bog`liq holda turlicha ketadi.

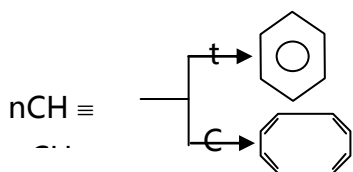
Atsetilen CuCl va NH₄Cl larni xlorid kislotadagi eritmaları orqali 80⁰C haroratda o`tkazilsa, vinil atsetilen hosil qiladi:



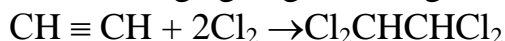
Ushbu reaksiya amaliy ahamiyatga ega. Vinil atsetilen HCl ni osongina biriktirib olib xloroprenga aylanadi.



Atsetilen siklik birikma (benzol, siklooktatetraen va boshqalar) hosil qilib polimerlanishi mumkin:



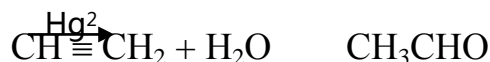
Qator erituvchilar sintezida atsetilenga galogenlarning birikish reaksiyasi ishlatiladi.



Sanoatda atsetilenni gidroxlash orqali, plastmassalar tayyorlashda xomashyo bo`lib xizmat qiluvchi, vinilxlorid olinadi:



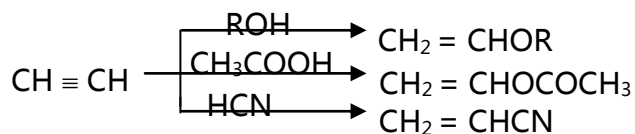
Atsetilening gidratatsiyasida atsetaldegid hosil bo`ladi. Reaksiya simob tuzlarini katalitik ta'siri ostida o`tdi. Ushbu reaksiya Kucherov tomonidan ochilgan bo`lib, odatda uning nomi bilan ataladi.



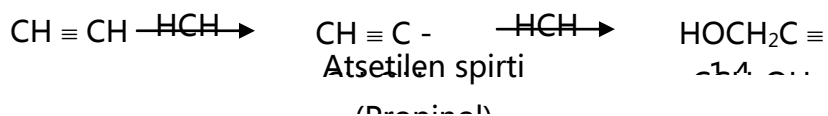
Atsetaldegid - sirka kislotasi, uning efirlari va boshqa qimmatli mahsulotlar ishlab chiqarishda homashyodir.

Atsetilenga harakatchan vodorod atomli birikmalarni biriktirish reaksiyalari (vinillash) vinilli efirlar, vinilatsetat, akrilonitrillarni olish usuli sifatida qo`llaniladi:

Reaksiya mahsulotlarida vinil guruhining bo`lishi ularga polimerizatsiyalanish qobiliyatini beradi va shu sababli ular plastmassalar ishlab chiqarishda monomer sifatida ishlatiladi. Eng ko`p ahamiyat kasb etganlari - oddiy vinil efirlar $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, vinilatsetat $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$, akrilonitril $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ lardir.



Karbonil birikmalar bilan kondensatsiya reaksiyalari alkin spirtlar va glikollarning hosil bo`lishiga olib keladi. Shunday yo`l bilan atsetilen va formaldegidlardan propargil spirti va 1,4 - butindiollar olinadi:



Atsetilenni nitrat kislotasi bilan nitrolaganda uch bog` uzilishi kuzatilib, tetranitrometan hosil bo`ladi.



Neft kimyo sanoati uchun hozirda eng ko`p ahamiyatga ega bo`lgan uglevodorodlar: etilen, propilen, butadien va benzollardir. Ular asosida juda ko`p neft kimyoviy mahsulotlar olinadi.

1.5. Neftning geteroatomli birikmalari

Hamma neftlar tarkibida uglevodorodlardan tashqari anchagina miqdorda geteroatomli birikmalar mavjuddir. Ushbu birikmalar o'z molekulalarida oltingugurt, kislorod, azot saqlashi mumkin. Ko'rsatib o'tilgan elementlarning miqdori neftning yoshiga va kelib chiqishiga bog'liqdir.

Oltingugurt miqdori 0,02 dan 7% (mass.) gacha bo'lishi mumkin va ushbu ko'rsatkich bo'yicha oltingugurt birikmalarining neftdagi miqdori taxminan 0,2÷70% ga to'g'ri keladi.

Neft tarkibidagi azot saqlovchi birikmalardagi azotning miqdori undan ham kam bo'lib 1,7% (mass.) gacha yetishi mumkin. Masalan, O'zbekistonning Uch qizil neftida azotning miqdori 0,82% (mass.) ni tashkil qiladi.

Ayrim neftlarning element tarkibi va boshqa ma'lumotlar jadvalda keltirilgan.

Ayrim neftlarning tavsifi va element tarkibi

Neft	M	ρ_4^{20}	Tarkibi, % (mass.)						
			C	H	S	O	N	Silikogel li smolalar	Asfaltenla r
Tuymazin	235	0,8560	85,56	12,70	1,44	0,15	0,14	9,60	3,40
Romashkin	232	0,8620	85,13	13,00	1,61	0,09	0,17	10,24	4,00

Qo'tirtepa	293	0,8580	86,12	13,19	0,27	0,28	0,14	6,40	0,73
Ust – balik	284	0,8704	86,17	12,37	1,25	0,13	0,08	6,00	2,19
Samotlor	194	0,8426	86,23	12,71	0,63	0,25	0,10	10,00	1,36
Markov	-	0,7205	83,60	16,12	0,04	0,23	0,01	0,70	0
Uch qizil	-	0,9620	-	-	6,32	-	0,82	34,80	3,90
Arlan	-	0,8918	84,42	12,15	3,04	0,06	0,33	16,60	5,80
Muhanov	215	0,8404	85,08	13,31	1,30	0,21	0,09	8,96	3,80
Jirnov	245	0,8876	86,10	13,44	0,23	0,17	0,06	4,70	0,60
Dolin	206	0,8476	84,40	14,50	0,20	0,72	0,18	14,30	0,64
Prorvin	282	0,8703	86,17	12,37	1,25	0,13	0,08	6,00	2,19

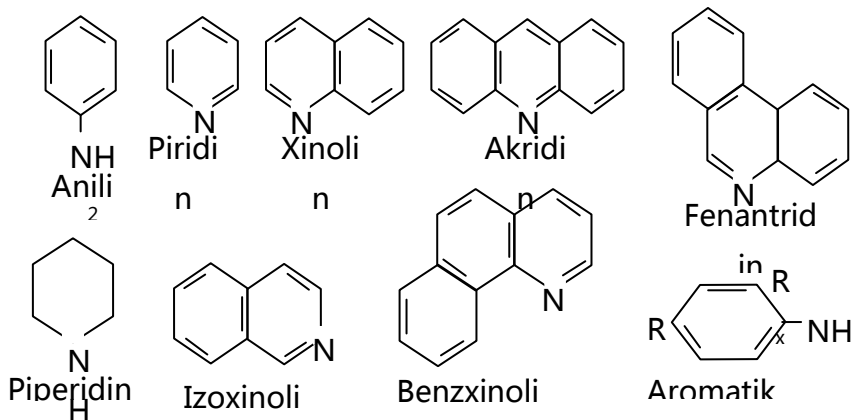
1.5.1. Neftning azot saqllovchi birikmalari

Neft tarkibida azot birikmalari kislorodli va oltingugurtli birikmalarga nisbatan anchagina kam miqdorda bo`lib, odatda 0,02 0,56% (massaviy) miqdorda bo`ladi. Ular boshqa geteroatomli birikmalar kabi fraksiyalarda notekis taqsimlangan bo`lib, ko`pincha ularning yarmidan ko`pi smola - asfalten qismida mavjud.

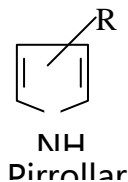
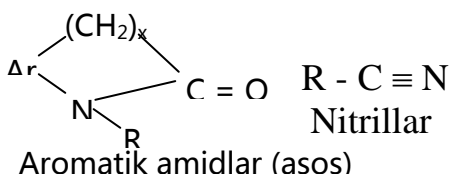
Neftning azotli birikmalari o`zlarining kimyoviy xossalariga asosan azotli asoslarga va ajratish hamda identifikatsiya qilish og`ir muammo bo`lgan azot saqllovchi neytral birikmalarga bo`linadi.

Azotli asos birikmalar kislotalar yordamida neft tarkibidan osongina ajratib olinadi. Neytral azot saqllovchi birikmalarni esa ajratib olish va ularni identifikatsiya qilish og`ir muammodir.

Quyida eng ko`p o`rganilgan azotli asoslar haqida ma'lumot keltirilgan.



Ko`rsatilgan azotli birikmalarning alkili hosilalari (asosan metil- va etilli hosilalar), hamda ularning alisiklik va aromatikli (neytral) gomologlari bo`lishi mumkin:



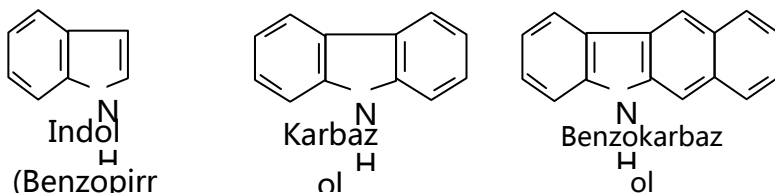
Ayrim neftlarda, hatto tiniq fraksiyalarda ham molekulasida azot va oltingugurt atomi bo`lgan tioxinolinlar yoki azot va kislorod atomi bo`lgan gidroksipiridin, gidroksixinolin birikmalar ham uchratiladi.

Molekulasida indol- va karbazolxinolinlar - ikki azoti bo`lgan birikmalar ham aniqlangan.

1.5.1.1. Neftning neytral azot – organik birikmalari

Azot saqlovchi neytral birikmalar asosan pirrol, indol va karbazol hosilalari, hamda kislota amidlaridan iborat. Pirrolning alifatik qator hosilalari neftdan ajratib olinmagan, biroq, ularning mavjudligi haqida fikr - gumonlar ham yo`q emas. Pirrolning aromatik hosilalari bo`lmish indol, karbazol va ularning gomologlari topilgan va neftdan ajratib olingan. Masalan, AQSh neftlarida

quyidagi birikmalar va ularning hosilalari borligi aniqlangan:



Karbazol, benzokarbazol hosilalarining miqdori yuqori qaynaydigan fraksiyalar ($450-540^{\circ}\text{C}$) da ortib borib, azotli birikmalarning asosiy qismini tashkil qiladi. Undan tashqari, og`ir neft qoldiqlarida porfirinlar (metin ko`prigi orqali bog`langan 4 pirrol halqasi) va kislotamidlar mavjuddir. Benzin fraksiyalarida azot amalda aniqlanmaydi. Azotli birikmalar azotli asoslarining ko`pchilik qismi dizel va keng gazoyl fraksiyalarida yig`ilgan. Azotli birikmalarning asosiy massasi 500°C gacha haydaluvchi fraksiyadan so`ng qolgan qoldiqda kuzatilib, asosan karbazol va pirrol hosilalaridan, ya'ni, neytral azotli birikmalardan iborat bo`ladi. Azotli asoslarga esa qoldiqdagi azotning $1/3$ qismi to`g`ri keladi.

1.5.2. Neftning oltingugurt saqlovchi birikmalari

Hozirda neft zaxiralarning dunyo bo`yicha ko`pchilik qismi oltingugurtli yoki yuqori oltingugurtli hisoblanadi. Ushbu neftlarni qayta ishlash va neft mahsulotlarini yoqilg`i sifatida ishlatish qo`shimcha xarajatlar bilan bog`liq. Benzin tarkibida oltingugurt miqdorining $0,033\%$ dan $0,15\%$ (massaviy) ga ko`tarilishi

motorlar quvvatini 10,5% ga pasaytiradi, yoqilg`i sarfini 12% ga, dvigatellarning kapital ta'mirlanishini 2 martaga, o`rtacha ta'mirlash muddatini esa 2,1 martaga oshiradi. Ushbu holatlarda ta'mirlash davridagi to`xtashlarni kompensatsiyalash uchun mavjud mashinalar parkini 1,7 martaga oshirish lozim. Xuddi shunday zarar oltingugurtli dizel yoqilg`ilarini ishlatilganda ham kuzatiladi. Ekspluatatsiya zararidan tashqari, oltingugurtli yoqilg`ilarni ishlatish atmosfera - muhitiga katta zarar yetkazadi; dvigatellarda ularning yonishi oqibatida oltingugurt oksidlari hosil bo`lib, o`simliklarga va odam organizmiga o`ta ziyon keltiradi. Shu bois 50 - yillardan boshlab bizda va chet elda juda yuqori sur'at bilan neft mahsulotlarini oltingugurtli birikmalardan tozalash jarayonlari rivojlana boshladi.

Volga - Ural, G`arbiy Sibir, Janubiy O`zbekiston va Qozog`istonning ayrim neftlari tarkibida 1 - 2% (mass.) oltingugurt mavjud. Yuqoridagi natijalarga binoan neftning oltingugurtli birikmalari tarkibini chuqur o`rganish va ularning xossalarini, ularni yo`qotish usullarini va ishlatilishini o`rganish va bilish talab qilinadi.

Xuddi kislorodli birikmalar kabi neftning oltingugurtli birikmalari ham fraksiyalarga notekis tarqalgan. qaynash haroratining oshishi bilan oltingugurtli birikmalar ham tarkibda oshadi. Oltingugurtli birikmalarning 70 - 90% i og`ir neft qoldiqlarida mujassamlangan bo`lib, ayniqsa, asfaltenli - smolali qismida ko`proq kuzatiladi.

Neftning oltingugurtli birikmalarining kimyoviy tarkibi bo`yicha o`ta turli-tumandir. Neftlarda erigan holda

ham, kolloid holatda ham elementar oltingugurt uchratilishi mumkin. Shu bilan birgalikda erigan vodorod sulfid, merkaptanlar (tiospirtlar), polisulfidlar, siklik sulfidlar (tiofan tipidagi) va tiofen hosilalari kuzatiladi (jadvalga qarang). Bundan tashqari aralash oltingugurt - kislorod saqlovchi birikmalar - sulfonlar, sulfoksidlar va sulfon kislotalarda mavjuddir. Neftning smolali - asfaltenli qismida tarkibida bir vaqtda oltingugurt, azot va kislorod atomlari bo`lgan murakkabroq birikmalar ham kuzatiladi. Hozirda neftda 250 dan ortiq oltingugurt saqlovchi birikmalar topilgan. Ularning asosiy ko`pchiligi yengil va o`rta distillat fraksiyalaridan ajratib olingan.

Neftning oltingugurtli birikmalarining asosiy qismi - yuqori molekulyar massa va qaynash haroratiga ega bo`lib, ularning ko`pchiligi (70-90%) mazut va gudron tarkibida kuzatiladi.

17-jadval

Ayrim neftlardagi oltingugurt miqdori

Kon	Oltingugurt miqdori, %	Kon	Oltingugurt miqdori, %
Surahan	0,02-0,08	Romashkin	1,62
Dossor	0,11-0,15	Tyumen (Sibir)	1,5-2,0
Grozniy	0,20-0,25	Bavlin (Tatariston)	1,22-2,45
Maykop	0,18-0,28	Ishimboy	2,5-2,95
Krasnokams	0,58-0,96	Stavropol	2,58

k			
Markov (Sibir)	0,46	Arlan	2,79
Saxalin	0,33-1,28	Buguruslan	2,92
Uxta	1,12-1,24	Xau-Dog' (O'zbekiston)	3,22
Tuymazin	1,47	Uch qizil (O'zbekiston)	1,82-6,32

18-jadval

**Neftning identifikatsiyalangan individual
oltingugurtli birikmalari**

Uglevodorod sinfi, gomologik qatori	Uglerod atomlari soni	Identifikatsiyalang an birikmalar soni
1	2	3
Merkaptanlar		
Alifatik SHC_nH_{2n+1}	$C_1 - C_8$	39
Siklik SHC_nH_{2n-1}	C_6	8
Sul'fidlar		
Alifatik $C_nH_{2n+2}S$	$C_2 - C_8$	46
Siklik $C_nH_{2n}S$	$C_4 - C_{14}$	48
Siklik $C_nH_{2n-2}S$	$C_7 - C_{11}$	21
Tioadamantan $C_nH_{2n-4}S$	C_9	1
Aromatik $C_nH_{2n-6}S$	C_{10}	5
Tioindanlar $C_nH_{2n-8}S$	$C_8 - C_{12}$	21
Disulfidlar va tionilsulfidlar		
Alifatik $C_nH_{2n+2}S$	$C_2 - C_4$	3
$C_nH_{2n-4}S_2$	C_8	1

Tiofenlar		
$C_nH_{2n-4}S$	$C_4 - C_9$	19
Sikloalkanotiofenlar $C_nH_{2n-2}S$	$C_7 - C_8$	3
Benzo-, dibenzo-, nafto-, benzonaftotiofenlar:		
$C_nH_{2n-16}S$	$C_8 - C_{11}$	16
1	2	3
$C_nH_{2n-16}S$	$C_{12} - C_{16}$	10
$C_nH_{2n-22}S$	$C_{12} - C_{13}$	2
Turli siklik strukturalar		
Tionotiofenlar $C_nH_{2n-8}S_2$	C_7	2
Benzoditiofenlar $C_nH_{2n-14}S_2$	$C_8 - C_9$	2
Atsenaftenotiofenlar $C_nH_{2n-18}S$	C_{14}	2

19-jadval

Yuqori oltingugurtli neftlarda oltingugurtli birikmalarning taqsimlanishi

Region	Oltingugurt miqdori, % (mass.)	Oltingugurtning uning umumiy miqdoriga nisbatan taqsimlanishi		
		Merka p-tanlar	Sulfidlar	Tiofen gomologlari va yuqori molekulyar strukturalar

Boshqirdiston	1,9-4,0	0,10	6-40	50-94
Tatariston	0,9-4,0	0-2,6	11-36	61-89
Kuybishev obl.	2,0-3,7	0,09-7,3	7,4-24	69-92
Orenburg obl	2,6-3,2	0,72-2,7	73,-20	77-92
Perm obl.	1,0-3,1	0-7,2	7,6-29	63-93
Sibir	0,9-3,0	0-74	0-28	26-92

Neftning oltingugurt bo`yicha tasniflanishi

a) Mavjud texnologik tasnif (Sergiyenko tomonidan taklif etilgan) bo`yicha neftlar, undagi oltingugurt miqdoriga qarab uch sinfga bo`linadi:

1. Kam oltingugurtli neft, oltingugurt miqdori 0,5 % dan kam, neftga nisbatan.
2. Oltingugurtli neft, oltingugurt miqdori 0,5-2,0 % (mass.).
3. Yuqori oltingugurtli neft, oltingugurt miqdori 2 % (mass.) dan ortiq.

b) Amerika neft instituti taklifiga ko`ra neftlar oltingugurt miqdori bo`yicha [neftga nisbatan % (mass.)] 4 guruhga ajratilgan:

1. Oltingugurtsiz neft, oltingugurt miqdori $(S) \leq 0,2\%$ (mass.).
2. Kam oltingugurtli neft, S miqdori 0,2-1 % (mass.).
3. Oltingugurtli neft, S miqdori 1-3 % (mass.).

4. Yuqori oltingugurtli neft, S miqdori 3 % (mass.)dan ortiq.

20-jadval

Turli neftlarning 200-250⁰C fraksiyasidagi S miqdori

Kon	Oltinugurt miqdori, % (mass.)		
	umumiy (S _{um})	elementar (S _{el})	disulfid (S _{dis})
Sovet (Tomsk obl.)	0,22	0,0001	0,0034
Sovet (Tomsk obl.)	0,16	0	0,0022
Pravdin (Tyumen obl.)	0,02	0,0001	0,004
Ust-balik (Tyumen obl.)	0,12	0,0013	-
Markov (Irkutsk obl.)	0,75	0,0017	-

21-jadval

Po`lat korroziyasining intensivligi (Gidrotozalangan yoqilg`i + 0,01% merkaptanli oltinugurt, namlik)

Qo`shimchasiz	1,6 g/M ²
Detsilmerkaptanli	2,5 g/M ²
Siklogeksilmerkaptanli	13,1 g/M ²
Benzilmerkaptanli	11,1 g/M ²
n - Tiokrezolli	10,4 g/M ²
α - Tionaftolli	17,0 g/M ²

22-jadval

Benzin fraksiyasidagi merkaptanlar

Etil merkaptan	C_2H_5SH
Ikkilamchi - propilmerkaptan	$CH_3CH(SH)CH_3$
Ikkilamchi - butilmerkaptan	$CH_3CH(SH)C_2H_5$
Uchlamchi - butilmerkaptan	$(CH_3)_3CSH$
α - Metil, propilmerkaptan	$CH_3 - CH_2 - CH(CH_3)SH$
Butilmerkaptan	C_4H_9SH
α, β - Dimetil, propilmerkaptan	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)SH$
α - Metil, butilmerkaptan	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)SH$
Amilmerkaptan	$C_5H_{11}SH$

23-jadval

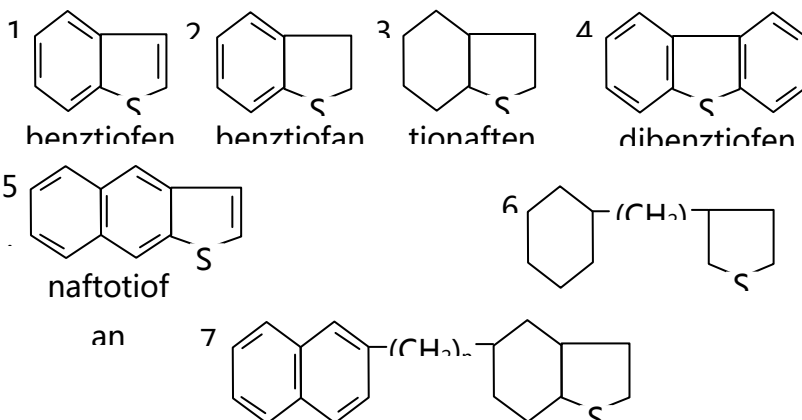
Benzin fraksiyasidagi sulfidlar

Sulfidlarning nomi	Qaynash harorati, $^{\circ}C$
Dimetilsulfid	$37,3^{\circ}C$
Metil, etilsulfid	$66,6^{\circ}C$
Metil, izopropilsulfid	$84,8^{\circ}C$
Dietilsulfid	$92,06^{\circ}C$
Metil, propilsulfid	$95,5^{\circ}C$
Etil, izopropilsulfid	$107,4^{\circ}C$
Etil, propilsulfid	$118,5^{\circ}C$
Diizopropilsulfid	$120,0^{\circ}C$

Propil, izopropilsulfid	132,0 ⁰ C
Etil, ikkilamchi - butilsulfid	135,65 ⁰ C
Dipropilsulfid	142,8 ⁰ C
Propil, izobutilsulfid	-
Butil, propilsulfid	-

Dimetilsulfid - CH_3SCH_3 ; Metil, etilsulfid - $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ va hokazo

Kerosin va moy fraksiyalaridagi yuqori molekulyar oltingugurtli birikmalar



6,7 - kondensirlanmagan sistemalar va unga o`xshashlar

Neft haydalganda hosil bo`ladigan kerosin va moy fraksiyalari tarkibida yuqori molekulyar oltingugurtli birikmalar bo`ladi. Ular asosan polisiklik tuzilishga egadir.

Neftdan individual yuqori molekulyar oltingugurtli birikmalarni ajratib olish o`ta qiyin vazifadir.

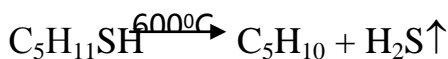
Eng ehtimoli ko`p yuqori molekulyar oltingugurtli birikmalar tiplari quyidagilardan iborat bo`lib, ularning asosiy tuzilish elementlari: benztiofen (1), benztiofan (2), tionaften (3), dibenztiofen (4), naftotiofen (5), kondensirlanmagan sistemalar va unga o`xshashlar (6,7). Neft tarkibida tiofan yoki siklik sulfidlar (polimetilsulfidlar) topilgan bo`lib, to`yingan 5 yoki 6 a'zoli oltingugurt atomli geterosikllardir. Shu bilan birgalikda tiofen va uning gomologlari neftni yuqori haroratlarda qayta ishlash mahsulotlarida topilgan.

1.5.2.1. Merkaptanlar

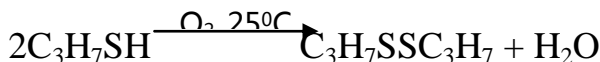
Merkaptanlar yoki tiospirtlar, yangi nomenklatura bo`yicha esa tiollar, R - SH tuzilishga ega. Metilmerkaptan (yoki metantiol) – CH_3SH $5,9^{\circ}\text{C}$ qaynash haroratiga ega bo`lgan gaz. Etilmerkaptan va yuqoriroq molekulyar gomologlari suvda erimaydigan suyuqlik. $\text{C}_2\text{-C}_6$ – merkaptanlarning qaynash harorati $35\text{-}140^{\circ}\text{C}$ chegarasida. Merkaptanlar o`ta noxush hidga ega. Quyi namoyandalarida ushbu hid o`ta intensiv bo`lib, etilmerkaptan uchun ushbu ko`rsatkich $0,6 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-6}\%$ konsentratsiyalarda kuzatiladi. Merkaptanlarning ushbu xossasi shaharlarni gaz bilan ta'minlash amaliyotida gaz tizimidagi nosozliklardan ogohlantirish uchun qo`llaniladi.

Ular maishiy gazga odorant sifatida qo`shiladi. Neft tarkibida merkaptanlar miqdori ko`p emas.

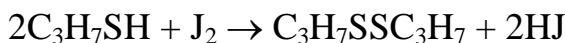
Merkaptanlar 300⁰C gacha qizdirilganda H₂S ajratib chiqaradi va disulfid hosil bo`ladi. Yuqoriroq haroratda esa u H₂S ga va mos holdagi to`yinmagan uglevodorodga parchalanadi.



Yumshoq sharoitlarda (kuchsiz oksidlovchilar va havo yordamida) oksidlansa, merkaptanlar disulfidlarni hosil qiladi:

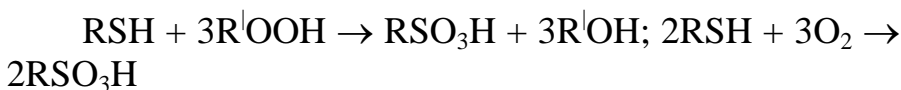


Tabiiy oksidlovchi sifatida havo kislorodi, laboratoriya sharoitida esa - yod xizmat qiladi:



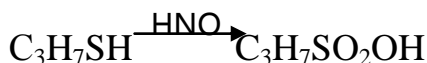
Oksidlanish darajasi nafaqat molekulaning uglevodorod qismi tuzilishiga, C-H va S-H bog`larining mustahkamligiga ham bog`liqdir.

Neft mahsulotlari muhitida merkaptanlar bilan gidroperoksidlar va erigan holdagi kislorod quyidagi sxemaga oid reaksiyalarga uchraydi:



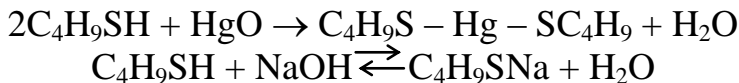
Merkaptanlar oson oksidlanishlari evaziga gidroperoksidlarni parchalaydilar va uglevodorodlarning oksidlanishini tormozlaydilar.

Kuchli kislota (HNO_3) esa merkaptanlarni sulfokislotalargacha oksidlaydi:



Og`ir sharoitlarda, yuqori haroratlarda katalitik aktiv metallar ishtirokida kuchli oksidlovchilar (KMnO_4 , H_2O_2) ta'sirida tiollar sulfokislotalargacha, hattoki sulfat kislotagacha oksidlanishi mumkin.

Kimyoviy xossalari bo`yicha merkaptanlar spirtlarni eslatadi. Ishqorlar va og`ir metall oksidlari bilan merkaptidlarni hosil qiladi. Merkaptanlarning og`irligi qanchalik yuqori bo`lsa, ularning merkaptidlari suv bilan shunchalik oson gidrolizlanadi va ishqor yordamida tozalab yo`qotishni qiyinlashtiradi.



Reaksiyaga kirishish qobiliyati va metallarga korroziyaviy ta'siri merkaptanlardagi radikallarning tuzilishiga juda bog`liqdir.

Merkaptanlar o`ta reaksiya qobiliyatiga ega birikmalar bo`lib, ularning ushbu xususiyatlaridan neft va neft mahsulotlarining kimyosi, texnologiyasi va ximnotologiyasida foydalanish mumkindir.

Tovar neft mahsulotlarida merkaptanli oltingugurtning miqdori chegaralab qo`yilgan. Masalan: reaktiv yoqilg`ilarda 0,001 - 0,005%; dizel yoqilg`isida 0,01%. Yildan – yilga ushbu talablar yanada og`irlashib boradi.

Merkaptanlar tovar mahsulotlarida o`ta zararli qo`shimcha bo`lib, korroziyani vujudga keltiradi (ayniqsa rangli metallarda); kreking benzinlarda smola hosil bo`lishiga yordam beradi va neft mahsulotlariga o`ta qo`lansa hid beradi.

Merkaptanning ishqor va metall tuzlari (natriy sulfid) bilan o`zaro ta'sirlashuvi - ularni yengil va o`rta neft fraksiyalaridan ajratib olishda qo`llaniladi. Benzinlar demerkaptanizatsiya qilinganda ularga ishqor eritmasi bilan spirt va natriy sulfid qo`shiladi (Solyutayzer, Bender jarayonlari). Mis (I) xlorid yoki kobaltning ftalotsianinli sulfoxosilalari – oksidlash katalizatorlari sifatida ishlatiladi.

1.5.2.2. Elementar oltingugurt, vodorod sulfid

Ushbu birikmalar neft va neft mahsulotlari tarkibida kichik konsentratsiyalarda mavjud. Odatda elementar oltingugurt va H_2S neft tarkibida bo`lmaydi. Ular asosan oltingugurt – organik birikmalarning parchalanish ikkilamchi mahsulotlari sifatida hosil bo`ladi (haydash

jarayoniga termik ta'sir, destruktiv qayta ishlash, neft fraksiyalarini qayta tozalash). Merkaptanlarni oksidlash jarayonida esa disulfidlar hosil bo`ladi. Neft 180-260⁰C da qizdirilganda H₂S hosil bo`lib, ajralib chiqadi. Bunda mavjud elementar oltingugurt miqdoriga qarab quyidagi reaksiyalar sababli hosil bo`ladigan H₂S miqdori ortib boradi.



Ushbu reaksiyalardan ko`rinib turibdiki, yuqori haroratlarda neft fraksiyalarida elementar oltingugurt, merkaptanlar va H₂S lar orasida bir - biriga aylanish reaksiyalari mavjud ekan. 265-310⁰C ga uglevodorod fraksiyasini qizdirilganda (elementar oltingugurt ishtirokida) mahsulot tarkibi jarayon haroratiga bevosita bog`liq bo`lib qoladi. Ushbu jarayon konsentrlangan H₂SO₄ (ilgaridan oltingugurtdan tozalangan) ishtirokida uch soat davomida azot muhitida olib borilgan.

24-jadval

265-310⁰C fraksiya tarkibining qizdirish haroratiga bog`liq holda o`zgarishi

Ko`rsatkich lar	Qizdirishsi z	Harorat, ⁰ C				
		30 ⁰	60 ⁰	100 ⁰	200 ⁰	250 ⁰

Oltingugurt miqdori, % da: elementar merkaptanli	0,44 0	0,44 0	0,44 0	0,44 0	0,36 0,007	0,00 5 0,02 4
H ₂ S ajralib chiqishi, % da	0	0	0	0	0,012	0,27 4

Jadval ma'lumotlaridan ko`rinib turibdiki, 200⁰C harorat atrofida yuqorida keltirilgan reaksiyalar keta boshlar ekan. Hosil bo`layotgan merkaptanlar, elementar oltingugurt, H₂S neft mahsulotlarini ishlab chiqarishda va qo`llashda ishlatiladigan rangli metallardan tayyorlangan yoqilg`i aparaturalari detallarini korroziyaga uchratadilar.

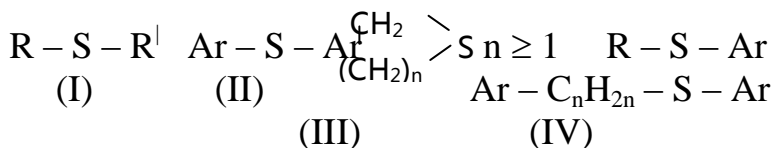
Neft va neft mahsulotlari tarkibidagi elementar oltingugurt, H₂S va disulfidlar, kichik konsentratsiyalari tufayli, kimyoviy xom ashyo manbai sifatida amaliy ahamiyatga ega emas.

1.5.2.3. Sulfidlar

Hozirgi vaqtda neft sulfidlari katta ahamiyatga ega. Ular distillatlardan ajratib olinib, maqsadga muvofiq mahsulot, sulfoksidlar olishda oraliq mahsulot va analitik reagentlar sifatida ishlatiladi.

Neft va neft mahsulotlari tarkibida quyidagi asosiy tipdagi sulfidlar mavjud: alifatik (alkanli) - tiaalkanlar, tiaalkenlar, tiaalkinlar (I); arenli - diarilsulfidlar (II);

sikloalkanli - tiatsikloalkanlar (III); aralash tuzilishli - alkilarilsulfidlar, ariltiaalkanlar (IV).



bu yerda: R, R^I - to'yingan va to'yinmagan alifatik uglevodород radikallari; Ar - benzol halqasi.

I tip sulfidlarga – R va R^I lari normal va tarmoqlangan alkil hosilalarini, II tipiga difenilsulfidni, III tipiga tiofan (tetragidrotiofen, tiatsiklopentan), tiatsiklogeksan, tiatsiklogeptan va boshqalar hamda ularning gomologlarini, IV tipiga turli tipdagi radikalli hosilalarini keltirish mumkin.

Sulfidlar amalda hamma neftlar, hattoki kam oltingugurtli neft tarkibida ham mavjuddir.

Eng yuqori sulfidli neftning o`rta distillatlarida sulfidlar resursi o`ta yuqori bo`lib, 1 mln. tonna neftga hisob qilinganda 80 - 100 ming tonna va undan ham mo`ldir.

Yuqori olitingugurtli O`rta Osiyo neftlari fraksiyalarida juda ko`p miqdorda sulfidlar kuzatiladi.

Izlanishlar shuni ko`rsatyaptiki, neftning o`rta distillatlarida asosan alkiltiasikloalkanlar, alkiltiabisikloalkanlar, alkiltiauchsikloal-kanlar mavjud bo`lib, kamroq miqdorda tiaalkanlar va alkilsikloalkilsulfidlar kuzatiladi.

Sulfidlar – tuzilishi bo`yicha oddiy efirlarning analoglaridir.

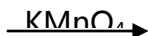
Sulfidlarning xarakterli kimyoviy o`zgarishlari geteroatom-larning elektron tuzilishi bilan belgilanadi. Oltita valent elektronlaridan 3p lari juftlashmagan bo`lib, qo`zg`atilgan holatda ular 3d - orbitalni egallaydi, gibridlangan [3p3d] - funksiyalar bilan ifodalanadi va π -elektronlar xususiyatlarini namoyon etadi.

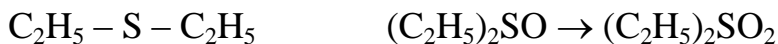
Ayrim neft sulfidlari haqida quyida to`laroq ma'lumot keltiramiz.

1.5.2.3.1. Alifatik sulfidlar.

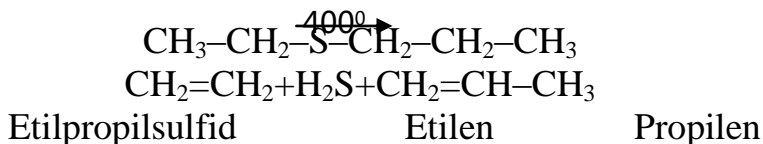
Alifatik sulfidlar yoki tioefirlar, ya'ni, nomenklatura bo`yicha tioalkanlar $R - S - R^I$ tuzilishiga ega. Ushbu moddalar noxush hidga ega bo`lgan suyuq birikmalardir. C_2-C_7 sulfidlar yuqori bo`lmagan qaynash haroratiga ega bo`lib, neftni haydaganda benzin distillatlari tarkibiga o`tadi. Alifatik sulfidlar (hammasi bo`lib 24 tasi aniqlangan) odatda benzin, kerosin, dizel yoqilg`isi tarkibida bo`lib, jami oltingugurt birikmalarining 50÷80% gacha miqdorini tashkil qiladi. Sulfidlar kimyoviy xossalari bo`yicha neytral moddalar bo`lib, ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Sulfidlar H_2SO_4 da yaxshi eriydi. Ularning xarakterli xususiyatlaridan biri – ko`pchilik birikmalar bilan turg`un kompleks birikmalar hosil qilishidir. Ushbu moddalarga vodorod ftorid, HBr, BF_3 , simob hloridi, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, RSO_2 va boshqalar misol bo`ladi.

Kuchli oksidlovchi ta'sirida sulfidlar sulfoksid orqali sulfonlargacha oksidlanadilar.





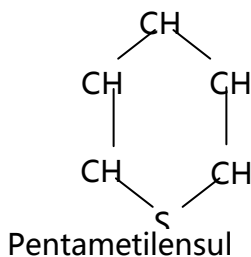
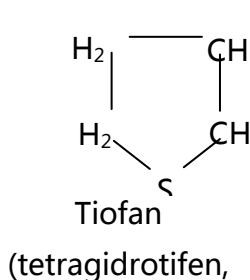
400⁰C va undan yuqorida sulfidlar parchalanib, H₂S va to`yinmagan uglevodorodlar hosil qiladi.



Ayrim neftlarda ko`p bo`lmagan miqdorda disulfidlar R - S - S - R ham mavjud bo`lib, ular qizdirilganda S, H₂S va merkaptanlar hosil qiladi.

1.5.2.4. Tiofanlar

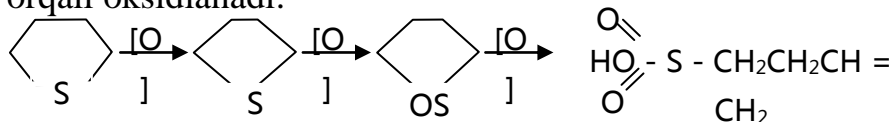
Tiofanlar yoki siklik sulfidlar (polimetilen sulfidlar) neft tarkibida topilgan bo`lib, to`yingan 5 - 6 a'zoli oltinggurt atomi bilan hosil qilingan geteroatomli sikllardir.



Tiofan 121⁰C da qaynaydigan noxush hidli suyuqlik.

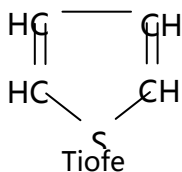
Pentametilensulfid 141,8⁰C da qaynaydi. Siklik sulfidlar metallar bilan reaksiyaga kirishmaydilar, ochiq halqali sulfidlarga nisbatan ancha termik barqarordirlar. Turli neftlardan 20 ga yaqin monosiklik sulfidlar ajratib olingan.

Tiofan – halqani C-S bog`i bo`yicha parchalanishi orqali oksidlanadi:



1.5.2.5. Tiofenlar

1883 yilda toshko`mir smolasida tiofen topilgan.



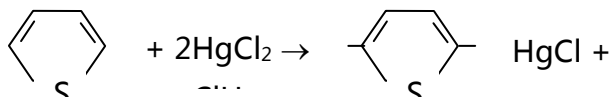
Tiofen va uning hosilalari neftning yuqori qaynovchi fraksiyalarida (kerosin, dizel yoqilg`isi, moylarda) 50-80% gacha miqdorda mavjuddir. Keyinchalik ular neftni yuqori haroratli qayta ishlash mahsulotlarida ham mavjudligi

ko`rsatilgan. Tiofenlarning termik o`ta barqarorligi bilan oltingugurtli neftlarning pirolizi mahsulotlarida mavjudligi tushuntiriladi.

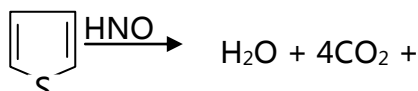
Tiofen va uning gomologlari aromatik hidli suyuqliklardir. Ular o`z fizik-kimyoviy xossalari bo'yicha benzol uglevodorodlariga yaqindir. Tiofen H₂SO₄ da yaxshi eriydi va ushbu xossadan toshko`mir benzolini tiofendan tozalashda foydalaniladi.

Neft fraksiyalarini konsentrlangan H₂SO₄ bilan ishlov berilganda benzol halqasi kabi tiofen halqasi ham

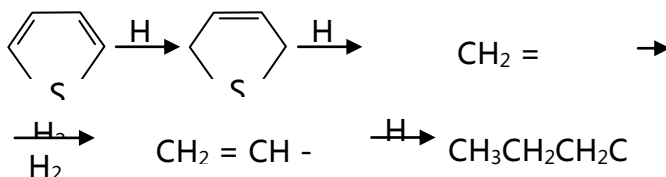
sulfurlanadi. Simob II xlorid (HgCl_2) bilan ishlov berilganda esa tiofenning simobli birikmasi hosil bo`ladi.



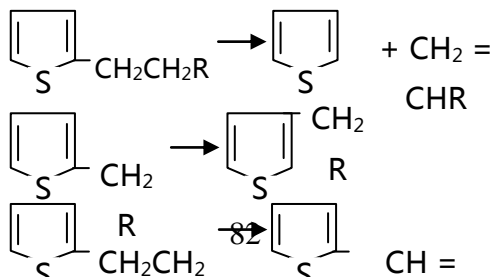
Tiofen halqasi saqlovchi birikmalar konsentrlangan HNO_3 bilan o`zaro ta'sirlashganda tiofen halqasi nitrolanmay oksidlanib, H_2O , CO_2 va H_2SO_4 hosil qiladi.



Kerosin fraksiyasi gidrotzalanganda sulfidlarni uglevodorodlarga to`la gidrogenolizi kuzatiladi va tiofen birikmalarning qisman quyidagi reaksiyalari ham ketadi:

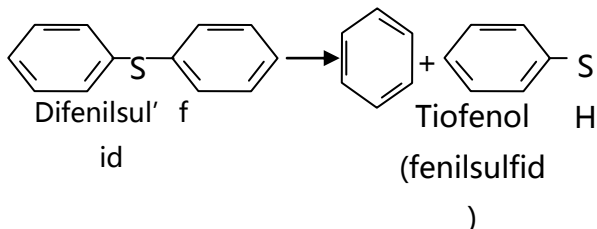


Tiofenlar oksidlovchilar ta'siriga o`ta barqarordir. Alkil tiofenlarni kimyoviy xomashyo sifatida ishlatilganda ular katalitik dealkillanishi, izomerlanishi va degidririlanishi quyidagi sxema bo`yicha ketishi mumkin:

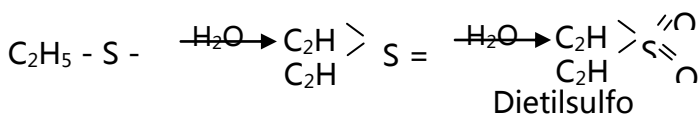


Alifatik sulfidlardan farqli o`laroq termokatalitik jarayonlarda monosiklik sulfidlardan faqat vodorodsulfid hosil bo`ladi, merkaptanlar esa amalda kuzatilmaydi.

Katalitik krekning sharoitlarida diaril sulfidlar aren va mos holdagi tiollarga aylanadilar:



Kuchli oksidlovchilar (nitrat kislota, KMnO_4 , konsentrlangan vodorod peroksid) sulfidlarni avval sulfoksidlargacha, so`ng sulfonlargacha oksidlaydi:



1.5.2.6. Disulfidlar

Neft tarkibida ko`p bo`lmagan miqdorda uchraydilar. Ularning reaksiyon qobiliyati sulfidlarga nisbatan yuqoriroq

bo`lib, kimyoviy xossalari bo`yicha ularga o`xshashdir. Ular qizdirilganda oson parchalanib merkaptanlar, H_2S va uglevodorodlar hosil qiladi.

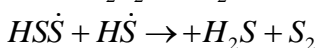
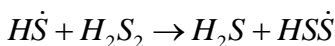
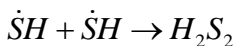
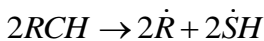
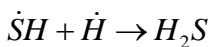
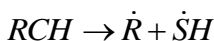
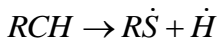
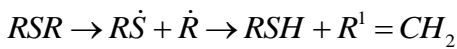
1.5.2.7. Neftdagi sulfidlarning termokimyoviy o`zgarishlari, oksidlanishi

Zamonaviy yoqilg`ilarning aksariyat qismi oltingugurtli xomashyodan olinadi.

Neft sulfidlari kimyoviy o`zgarishlarga uchrashi mumkin. Ushbuni hamma neft va neft mahsulotlarini qayta ishlash kimyoviy texnologiyasida va ximmotologiyasida hisobga olish lozimdir. Deyarli hamma zamonaviy yoqilg`ilar oltingugurtli xomashyodan tayyorlanadi. Oltingugurt - organik birikmalar yoqilg`i sig`imlari va baklari tubida cho`kma holida ko`rinib, ular yoqilg`i filtrlari va yoqilg`i agregatlari ichki sirtida kuzatiladi.

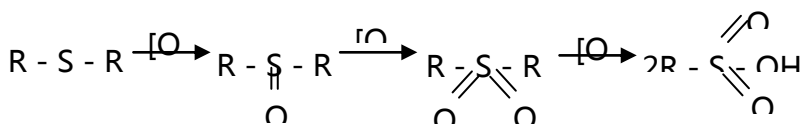
Bir yil davomida samolyotning yoqilg`i agregatlari (issiqlik almashtirgichlar, filtrlar, nasoslar) oltingugurt – organik birikmalarining 240 tonnasi bilan kontaktda bo`ladi. Kislorodli birikmalar uchun ushbu raqam 2-3 marta, azotli birikmalar uchun esa taxminan 10 marta kamdir.

Neft sulfidlari quyi haroratlarda termik barqaror birikmalardir. Ular yuqori haroratlarda erkin $RS\dot{\cdot}$ – radikallarini hosil qiladi. Ushbu radikallar uglevodorodlardan protonni olib – merkaptan, alkenlar va so`ngra H_2S va elementar oltingugurti quyidagi sxema bo`yicha hosil qiladi.



Dekalindagi dioktilsulfid geliy atmosferasida 190°C da merkaptan hosil qilib, so`ng hosil bo`lgan merkaptan H₂S va oltingugurtga aylanishi kuzatilgan. C-S bog`ining uzilish energiyasi 238 kdj/mol ni tashkil etgan. Inert muhitda Arlan va Tuymazin neftlaridan 100-120°C da merkaptanlar, 220°C da esa N₂S ajralib chiqadi.

Kislorod ishtirokida 150°C da 0,5÷10 soat davomida alifatik sulfidlar oksidlanib, chuqur oksidlanish mahsulotlarini hosil qiladi. Jarayon ko`p bosqichli bo`lib quyidagi reaksiyalar ketadi:



Butil, ikkilamchi - oktilsulfidni oksidlanish mahsulotlari ichida sulfoksidlar, sulfonlar, sulfokislotalar, to`yinmagan birikmalar, aldegidlar va ketonlar kuzatiladi.

1.5.3. Neftning kislorod saqlovchi birikmalari

Kislorod saqllovchi birikmalar neft tarkibida juda kam holatda 10% (mass.) dan ortiq bo`lishi mumkin. Neftning ushbu komponentlari: kislotalar, fenollar, ketonlar va efirlar bo`lib, kamroq hollarda laktonlar, angidridlar, furan birikmalari bo`lishi mumkin. Ushbu moddalar kislorodli birikmalarning turli sinflariga mansub bo`lib, ularning tuzilishi neftning ushbu fraksiyasidagi uglevodorod tuzilishiga ham javob beradi. Kislorod saqllovchi birikmalarning asosiy qismi asosan yuqori qaynovchi fraksiyalarda bo`lib, kerosin fraksiyasidan boshlanadi. Dobryanskiy ma'lumotlariga ko`ra kislorod miqdorining 90-95% i smolalar va asfaltenlarga to`g`ri keladi.

Bestujevning umumlashtirilgan ma'lumotlariga asosan neftning kislorod saqllovchi birikmalarida normal tuzilishga ega bo`lgan C_1-C_{24} kislotalar, izo tuzilishga ega bo`lgan C_4-C_7 alifatik kislotalar (1-, 3- metil hosilali va 1-etil hosilali), $C_{11}-C_{15}$ izoprenoid kislotalar, siklopentankarbon kislotalar va ularning mono-, di- va uchmetil hosilali gomologlari, siklogeksankarbon kislota va uning mono- va trimetil hosilali gomologlari hamda turli siklopentilsirka kislotalar va siklopentilpropion kislotalar, C_8 – ikki asosli alifatik va aromatik kislotalar, C_3-C_6 alifatik va $C_{13}-C_{15}$ siklik ketonlar, hamma (uch) krezollardan iborat, turli ksilenollar va β – naftol hamda boshqa murakkabroq tuzilishli birikmalardan iborat fenollar mavjuddir.

1.5.3.1. Neft kislotalari

Ushbu termin oxirgi vaqtda ko`p qo`llanilib, neft va uning fraksiyalariga kiruvchi hamma kislotalar tushuniladi.

Ushbu termini naften kislotalardan farqlash lozim. Siklopentan- va siklogeksankarbon kislotalari oxirgi terminga oiddir. Neftning o`rta va yuqori fraksiyalarida uchraydigan kislotalar asosan naften kislotalardan iboratdir.

1.5.3.2. Fenollar

Fenollar - kislorod saqlovchi birikmalar ichida neftdagi miqdori bo`yicha kislotalardan so`ng ikkinchi o`rinda turadi. Neft tarkibida fenolning miqdori ko`p emas. Og`irroq mahsulotlar ichidan fraksiya holidagi polisiklik fenollar ajratib olingan.

1.5.3.3. Efirlar

Efirlarning asosiy massasi 370°C dan yuqorida qaynovchi fraksiyada mavjud bo`lib, og`ir qoldiqlarning 1,3% miqdorini tashkil qiladi. Efirlar to`yingan xarakterga ega.

Ketonlar, laktonlar, furan birikmalar neft tarkibida juda oz bo`ladi.

1.6. Neftning smolali - asfaltenli moddalari

Neftni eng yuqori molekulyar geteroorganik moddalari tarkibiga bir vaqtda kirgan uglerod, vodorod, kislorod, oltingugurt va ko`pincha azot, metallar smolasimon - asfaltenli moddalar deyiladi.

Ularning uchuvchanligi yuqori emas. Shu bois neft haydalganda ular asosan qoldiq neft mahsulotlarida yig`ilib qoladi. Benzin distillati tarkibida bo`lmaydi. Fraksiyaning qaynash chegarasi yuqori bo`lgani sari ular bilan shuncha ko`p smolalar haydalib o`tadi. Biroq ularning ulushi neftning umumiy miqdoriga nisbatan 15 % dan oshmaydi. Smolasimon moddalar termik va kimyoviy beqaror bo`lib, ular nisbatan oson oksidlanadi, kondensirlanadi. Qizdirilganda esa parchalanadi. Olimlarning fikricha smolalar - neftning oltingugurtli va azotli birikmalari parchalanganda hosil bo`ladigan bo`lakchalardir. Ularni individual komponentlarga ajratish hozircha butunlay bajarib bo`lmaydigan vazifadir. Kimyoviy belgilari (xususiyatlari) bo`yicha smolalar massasidan faqat bir oz asfaltogen kislotalar deb nomlanuvchi normal xususiyatga ega bo`lgan moddalarni ajratib olish mumkin. Tabiiy asfaltlarda ularning miqdori 6-7% ga yetadi. Tashqi ko`rinishi bo`yicha ushbu smolalar qovushqoq va qoramtir rangga ega. Ular spirt, benzol va xloroformda eriydi. Asfaltogen kislotalar juda kam o`rganilgan. Ular ishqor bilan reaksiyaga kirishadi. Biroq ko`pchilik xossalari bo`yicha naften kislotalardan farqlanadilar. Ularning zichligi birdan yuqori. Karboksil guruhi bilan bir qatorda ularning molekulasida gidroksil guruhlari ham borligi ehtimoldan holi emas. 120⁰C gacha qizdirilganda ular

angidridga o`tib, so`ngra esa ishqorlar bilan reaksiyaga kirisha olmaydigan smolasimon moddalarga aylanadi.

1.6.1. Neytral smolalar

Neytral smolasimon moddalar klassifikatsiyasi asosiga ularning turli erituvchilarga nisbatan munosabati olingan. Bunday xususiyat bo`yicha ushbu moddalar quyidagi guruhlariga ajratilgan:

1-guruh: Neytral smolalar - yengil benzin (petrolein efiri), pentan, geksenda eriydi.

2-guruh: Asfaltenlar - petrolein efirida erimaydi, biroq, qaynoq benzolda eriydi.

3-guruh: Karbenlar - faqat piridin va CS_2 da qisman eriydi.

4-guruh: Karboidlar - amalda hech narsada erimaydigan moddalar.

Hamma geteroorganik yuqori molekulyar moddalarning asosiy qismi neytral smolalarga mansubdir. Neytral smolalarga nisbatan asfaltenlar neftda anchagina kamroqdir. Karbenlar va karboidlar ham neftda deyarli yo`q. Ular neft fraksiyalarini termokatalitik qayta ishlashda hosil bo`ladigan qoldiq mahsulotlarni xarakterlaydi. Turli neftlardagi smolasimon - asfaltenli moddalarning umumiy miqdori keng oraliqda, 1-2 dan 40-45% gacha o`zgarib turadi. Dunyo bo`yicha neftni qazib chiqarishda yuqori smolasimon neftlarning ulushi keskin o`sdi.

**Smola va asfaltenlarning ayrim neftlardagi
miqdori**

Neft konlari	Asfaltenlar	Neytral smolalar	Hajmi
Benoy (Grozniy)	0	2,0	2,0
Suraxan (Boku)	0	4,0	4,0
Tuymazin (Boshqirdiston)	2,8	16,8	19,6
Nebitdog` (Turkmaniston)	1,3	17,7	19,0
Uch qizil (O`zbekiston)	3,9	34,8	38,7
Xau - dog` (O`zbekiston)	8,2	33,0	41,2
Qizil tumshuq (O`zbekiston)	5,7	38,7	44,4

Smolasimon asfalten moddalarni o`rganish va miqdoran aniqlashda birinchi navbatda asfaltenlar ajratiladi. Bunda yengil benzinda eritmadan ular cho`kmaga tushadilar. Neytral smolalarni ajratib olish uchun o`rganilayotgan namuna adsorbent (silikagel) bilan aralashtiriladi. Yuqoriroq sirt-aktiv modda sifatida smolalar adsorbent yuzasida boshqa komponentlarga nisbatan mustahkamroq ushlanib qoladi.

Neytral smolalar – yengil benzin, neft moylari hamda benzol, efir va xloroformda yaxshi eriydi.

Neft distillatlaridan ajratib olingan smolalar suyuq va yarim suyuq holatda bo`ladi. Ularning nisbiy zichligi 0,99-1,08 gacha bo`ladi. Geteroatomlar (O, S, N) miqdori

3-12% gacha o`zgarib turadi. Smolalar kuchli bo`yash xususiyatiga egadir, xom neft va distillatlarning to`q ranglari asosan ulardagi neytral smolalar bilan bog`liqdir.

Neytral smolalarning xarakterli xususiyati - ularning ma'lum faktorlar ta'sirida asfaltenlarga zichlanish qobiliyatidir. Ushbu faktorlar quyidagilardir: qizdirish, adsorbentlar bilan ishlov berish, sulfat kislota bilan ishlov berish.

Ushbu jarayon havo oqimida qizdirish natijasida oson ketadi. Havosiz yuqori haroratlargacha qizdirilgan neytral smolalar esa koks hosil qiladi.

1.6.2. Asfaltenlar

Asfaltenlar neftning eng yuqori molekulyar geteroorganik birikmalaridir. Tashqi ko`rinishi bo`yicha kulrang yoki qora rangli kukunsimon moddalar, ularning nisbiy zichligi birdan yuqori, molekulyar og`irligi 2000 atrofida. Asfaltenlar element tarkibi bo`yicha neytral smolalardan vodorodning miqdori kamligi bilan (1-2% ga) va mos holda uglerod va geteroatomlarning ko`proq miqdori bilan farqlanadilar.

Asfaltenlar benzol, CS_2 , xloroform, yuqori molekulyar aromatik uglevodorodlar va smolalarda eriydi. Yengil benzin, spirt, dietilefirda erimaydi.

Asfaltenlar qizdirilganda yumshaydi, biroq erib ketmaydi. $300^{\circ}C$ dan yuqori haroratda koks va gaz hosil qiladi. Havo oqimida gudron qizdirilganda sulfat kislota ta'sirida asfaltenlar uglerod va kislorodga boyigan yuqoriroq molekulyar moddalarga zichlashib, karbenlarga

aylanadi. Asfaltenlar o'z kimyoviy tuzilishlariga ko'ra kuchli kondensirlangan polisiklik aromatik sistemalar bo'lib, halqalari 5 va 6 a'zoli geterosikllar bilan bog'langandir.

Hamma smolasimon moddalar va ayniqsa asfaltenlar (karbenlar va karboidlar) surkov materiallari sifatiga o'ta salbiy ta'sir ko'rsatadilar. Ular moylarning rangini yomonlashtiradi, qurum hosil bo'lishini ko'paytiradi, moylash qobiliyatini pasaytiradi va shu kabilar. Shu sababli, moyli distillatlarni tayyorlashda eng asosiy vazifalardan biri – smolasimon – asfaltenli moddalarni tarkibdan yo'qotishdir. Shu bilan birgalikda smolasimon moddalar qator qimmatli texnik xossalarga ham ega bo'lib, neft bitumlari tarkibiga kirgan holda ularga xalq xo'jaligida turlicha qo'llanilishga ega bo'lgan qoldiq mahsulotlarning keng ishlatilishiga sabab bo'ladi.

Eng asosiy ishlatish yo'nalishlari: yo'lni qoplash, qurilish ishida gidroizolyatsiya materiallari, to'l ishlab chiqarish.

1.7. Neft mineral komponentlari

Neft mineral komponentlariga neftda mavjud bo'lgan metallar va kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar, metall komplekslari hamda kolloid-dispergirlangan mineral moddalar kiradi. Ushbu moddalar tarkibiga kirgan elementlar ko'pincha mikroelementlar deb ataladi. Ularning umumiy miqdori 0,02-0,03% (massaviy) dan oshmaydi.

Hozirgi paytda neftlarda 40 dan ortiq turli elementlar (26- jadvalga qarang) topilgan bo`lib, ularni 3 guruhga ajratish mumkin:

- 1) o`zgaruvchan valentli metallar (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti);
- 2) ishqoriy va ishqoriy-yer metallari (Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg);
- 3) galogenlar va boshqa elementlar (Cl, Br, J, Si, Al, Zn va boshqalar).

26-jadval

Har xil neft kullaridagi turli elementlarning miqdori, neftga nisbatan % (mass.) da

Element	Neft					
	Tajigali, 0,95% (mass.) S	Karaar -nin, 2,75% (mass.) S	Uzen	Atov, 0,04% (mass.) S	Povar-kov	Belozer, 1,8 % (mass.) S
1	2	3	4	5	6	7
Na	-	5,3X10 ⁻³	-	-	-	2,2X10 ⁻⁴
Fe	1,3X10 ⁻³	5,4X10 ⁻³	3,6X10 ⁻³	4,8X10 ⁻³	2,6X10 ⁻³	1,3X10 ⁻³
Mg	1,7X10 ⁻⁴	1,3X10 ⁻³	2,1X10 ⁻³	4,0X10 ⁻³	7,8X10 ⁻⁴	9,2X10 ⁻⁵
Ca	2,6X10 ⁻³	3,2X10 ⁻³	4,5X10 ⁻³	1,7X10 ⁻³	4,2X10 ⁻⁸	1,7X10 ⁻⁴
V	4,8X10 ⁻³	3,2X10 ⁻³	1,6X10 ⁻³	3,8X10 ⁻³	8,7X10 ⁻³	2,0X10 ⁻³

	-6	-3	-4	-3	-6	-3
Ni	3,2X10 ⁻⁵	1,2X10 ⁻³	2,5X10 ⁻³	8,1X10 ⁻⁴	4,8X10 ⁻⁵	5,0X10 ⁻⁴
Si	2,9X10 ⁻³	1,5X10 ⁻³	-	3,2X10 ⁻³	-	2,2X10 ⁻⁴
Al	7,9X10 ⁻⁴	1,5X10 ⁻³	-	2,2X10 ⁻⁴	-	2,2X10 ⁻⁴
Zn	1,0X10 ⁻⁴	-	-	7,2X10 ⁻⁴	-	1,0X10 ⁻⁴
Co	3,0X10 ⁻⁶	1,5X10 ⁻⁴	-	2,9X10 ⁻⁵	-	4,3X10 ⁻⁵
Sr	1,0X10 ⁻⁵	2,5X10 ⁻³	-	1,0X10 ⁻⁵	-	3,0X10 ⁻⁷
Pb	2,4X10 ⁻⁵	1,5X10 ⁻⁴	-	6,6X10 ⁻⁵	Izlari	-
Sn	-	1,5X10 ⁻⁵	-	1,8X10 ⁻⁵	>>	1,2X10 ⁻⁶
Mn	2,0X10 ⁻⁵	3,0X10 ⁻⁵	3,8X10 ⁻⁵	1,2X10 ⁻⁵	1,2X10 ⁻⁴	1,4X10 ⁻⁵
Cu	4,3X10 ⁻⁵	1,8X10 ⁻³	2,1X10 ⁻⁵	1,9X10 ⁻⁵	2,3X10 ⁻⁵	3,6X10 ⁻⁵
Ti	2,5X10 ⁻⁵	1,5X10 ⁻⁵	-	2,0X10 ⁻⁵	3,5X10 ⁻⁴	2,1X10 ⁻⁵
Cr	6,0X10 ⁻⁶	2,5X10 ⁻⁵	1,0X10 ⁻⁵	2,0X10 ⁻⁶	-	9,7X10 ⁻⁷

Ushbu elementlarning quyi konsentratsiyalari va ularni konsentrlash usullarining yo`qligi – aniqlashni hamda tarkibiga kirgan birikmalarni identifikatsiyalashni

amalda qilib bo`lmaydigan etib qo`yadi. Porfirinlar bundan mustasnodir.

Mikroelementlar tarkibini va konsentratsiyalarini aniqlash eng asosan neftni yoki uning og`ir qoldiqlarini yoqib, hosil bo`lgan kulni spektral tahlil qilishga asoslangan. So`nggi vaqtda mikroelementlarni aniqlash usullari spektral tahlilning turli variantlari, polyarografik va fotometrik tahlil usullari hisobiga birmuncha kengaytirildi.

Neftda boshqa elementlarga nisbatan taqqoslaganda sezilarli ko`proq miqdorlarda vanadiy va nikel (27-jadval) mavjuddir.

27-jadval

Neft tarkibidagi vanadiy va nikel miqdori [neftga nisbatan % (mass.)]

Neft	Vanadiy	Nikel
1	2	3
Ust-balik (aralash)	0,01200	-
G`arbiy Surgut	0,01700	0,00230
Samotlor	0,00180	-
Sovet (aralash)	0,00013	-
Dolin	0,00035	-
Bitkov	0,00023	-
Arlan (tovar)	0,01500	0,00490
Tuymazin	0,00180	0,00070
Shkapov	0,00440	0,00300
Uteybash	0,01100	-

Nojov	0,00670	-
Tajigali	0,000005	0,000032
Karaarni	0,00320	0,00016
Uzen	0,00016	0,00250
Atov	0,00380	0,00080
Belozer	0,00200	0,00050

Nisbatan ko`proq vanadiy oltingugurtli-, nikel esa azotga boy kam oltingugurtli neftlarda bo`lishi aniqlangan. Ushbu metallar parafinli komplekslar tarkibiga kirib, neftning smolasimon - asfaltenli qismidan konsentrlab va ajratib olinishi mumkin. Vanadiy asosan asfaltenlarda konsentrlangan bo`lib, smolalarda ham neftning moy va undan yengilroq fraksiyalarida porfirinli komplekslar ko`rinishida topilgan. Nikel asosan smolalarda, porfirinli komplekslar ko`rinishida konsentrlanadi. Ammo, porfirinli komplekslar tarkibiga kiruvchi vanadiy va nikellar neftdagi miqdorning bor-yo`g`i 4-20% ini tashkil qiladi.

Ushbu metallar neft komponentlari bo`lmish porfirinlar, noporfirin tipdagi birikmalar bilan turli kompleks birikmalar hosil qilishi mumkin. Bu birikmalar sirka va vodorod bromid kislotalari aralashmasida mos holda yengil va juda qiyin parchalanadilar. Bestujev ma'lumotlariga ko`ra, agarda porfirinlar tarkibiga qo`shimcha bir yoki ikki kondensirlangan aromatik halqalar kirsa, bunday birikmalar kislotalar ta'siriga inert bo`ladi.

Ayrim izlanuvchilar fikricha, vanadiy neftni tarkibiga smolasimon – asfalten qismiga kirgan

oltingugurtli va kondensirlangan aromatik birikmalar bilan kompleks birikmalar hosil qilishi mumkin.

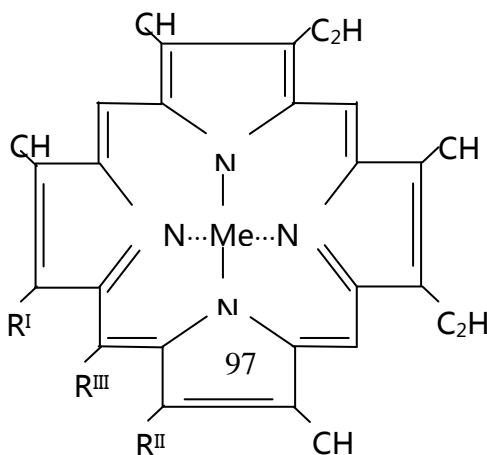
Porfirin skeletidagi radikal yoki metallarning soni va tabiatiga bog`liq holda ajratib olingan va o`rganilgan porfirinlar 4 tipga: etioporfirin, filloporfirin, dezoksofilloeritroetioporfirin (drer), rodoporfirinlarga bo`linadi. 28-jadvalda ushbu 4 tipga bo`lingan alkil hosilalari strukturasi ko`rsatilgan porfirinlar keltirilgan.

28-jadval

Bestujev ma'lumotlari bo`yicha porfirinlar tarkibiga kirgan turli tip radikallar

Holati	Porfirin			
	etio-	fillo-	drer-	rodo-
R ^I	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ COO H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CO OH
R ^{II}	C ₂ H ₅	H	CH ₃	COOH
R ^{III}	H	CH ₃	CH ₃	H

Porfirin yadrosi tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin.



Neft yoshi va uning joylashish chuqurligi oshishi bilan vanadilporfirinlarning yig`ma miqdorlari kamayadi va ulardagi alkilporfirinlar ulushi ortadi.

Neft mikroelementlarini o`rganish – uning genezisi haqida tushuncha olishda alohida qiziqish uyg`otadi. Porfirinlarni relikat komponentlardan deb hisoblash qabul qilingan bo`lib, neft tarkibiga o`simlik va hayvonot olamidani kam o`zgargan ko`rinishda o`tgan. Porfiringa o`xshash komplekslar xlorofill va gem kabi biologik modda molekulari tarkibiga kirishi ma'lum. Haqiqatda ushbu birikma komplekslari tarkibiga nikel va vanadiy emas, balki magniy va temir kiradi. Shuning uchun, vanadiy va nikel ikkilamchi kelib chiqishga ega deb hisoblaydilar, biroq ular neft tarkibiga uni boshlang`ich hosil bo`lish bosqichlarida suv osti chirindilar bosqichida yoki "onalik" moddani neftga o`tishida kirib qolganlar.

Neftda o`simlik va hayvonlarga xarakterli ko`pgina elementlarning bo`lishi ham uni genetik qon-qarindoshligining tasdig`idir.

Neftda qaysi mikroelement qancha miqdorda bo`lishini o`rganish uni qayta ishlash muammolarining qanday yechilishida ham ahamiyat kasb etadi. Ko`pgina metallar, va birinchi navbatda, vanadiy hamda nikel katalizatorlar uchun zaharlardir. Shu sababli, katalizatorlarni to`g`ri tanlash uchun va ularni zaharlanishdan himoya qilish uchun ushbu elementlarning

xomashyodagi miqdorini bilish lozim. Undan tashqari, sezilarli miqdorda vanadiy bo`lgan qozon yonilg`ilari yonganda vanadiy (V) oksidi hosil bo`lib, apparaturaning korroziyasiga sabab bo`ladi.

2. Neft va neft fraksiyalarini sanoatda qayta ishlash kimyoviy jarayonlari

Neftni qayta ishlash sanoatida eng zarur neft mahsulotlarini olish uchun va ularning sifatini oshirishda kimyoviy jarayonlar keng qo`llaniladi. Kimyoviy jarayonlarni qo`llash ilk neftdagi miqdoridan 1,5-2 marta ko`p bo`lgan miqdorda rangsiz neft mahsulotlarini olish bilan boradigan neftni chuqurroq qayta ishlashni ta'minlaydi.

Kimyoviy jarayonlar ko`pincha neft kimyoviy ishlab chiqarishlar uchun xomashyo olishga imkon beradi. Masalan, to`yinmagan uglevodorodlar - etilen, propilen, butilenlar, butadien; aromatik uglevodorodlar - benzol, toluol, etilbenzol, ksilollar, izopropilbenzol va boshqalar. Bunday xomashyo bazasida plastmassalar, sintetik kauchuklar, sintetik tolalar, yuvish vositalari va boshqa qimmatli mahsulotlar ishlab chiqarish amalga oshirilmoqda.

Qator kimyoviy jarayonlarni qo`llash rangsiz neft mahsulotlari va moylarning sifatini oshirishni ta'minlaydi - oltingugurtsizlantirish-ga, detonatsiyaga qarshi xossalarni oshirishga va turg`unlikni oshirishga, kokslanishni pasaytirishga, rangini yaxshilashga va shu kabilarga olib keladi.

Neftni qayta ishlashda qoʻllaniluvchi va keng tarqalishga ega boʻlgan asosiy kimyoviy jarayonlarning ayrimlarini sanab oʻtamiz: katalitik riforming, katalitik kreking, izomerizatsiya, gidrotozalash, gidrokreking, kokslash, piroliz, benzolni alkillash, izoparafin uglevodorodlarni alkillash, degidrirlash, oksidlash, polimerizatsiya va boshqalar.

2.1. Neft va neft mahsulotlarining sanoat termik jarayonlari

Neftni termik qayta ishlash asosiy jarayonlari quyidagilardir:

1. Termik kreking.
2. Piroliz.
3. Kokslash.

Termik jarayonlarni olib borish sharoitiga qarab xomashyo turli agregat holatda boʻlib qolishi mumkin. Piroliz jarayonida reaksiyalar gaz fazada amalga oshiriladi, neft qoldiqlarini kokslash jarayoni esa suyuq fazada ketadi, ogʻir xomashyoni termik krekingida esa gaz va suyuq fazalar birgalikda mavjud boʻlishi mumkin.

2.1.1. Termik kreking

Neftni qayta ishlash ogʻir qoldiqlarini termik krekingi quyidagi mahsulotlar olish uchun amalga oshiriladi: avtomobil benzini (hozirda ushbu jarayon eskirgan); qurum ishlab chiqarish uchun xomashyo boʻlgan yuqori aromatlashtirilgan gazoyl; koks ishlab chiqarish

uchun kreking qoldiq; kam qovushqoqlikka ega bo`lgan mazut yoqilg`isi.

Jarayon 470-530⁰C, 2-7MPa bosimda olib boriladi. Avtomobil benzinini olish uchun xom ashyo sifatida nisbatan yengil neft fraksiyalari (200-350⁰C) ishlatiladi. Kam qovushqoqlikka ega bo`lgan qozon yoqilg`isi hamda qurum va koks olish xomashyosi sifatida neft qoldiqlari bo`lmish yarim gudron va gudronlar xizmat qiladi.

Termik krekingning asosiy mahsulotlari quyidagilar: uglevodorod gazi, kreking – benzin, kerosin – gazoyl fraksiyasi, termogazoyl va kreking – qoldiq.

2.1.1.1. Uglevodorod gazi

Tarkibida ko`p miqdorda to`yinmagan uglevodorod bo`lgan termik - kreking gazi neft kimyosida neftkimyo xomashyosi sifatida ishlatiladi (jadvalga qarang).

Termik kreking jarayonida maksimal miqdorda kreking - qoldiq (I) va termogazoyl (II) olishda hosil bo`ladigan mahsulotlarning miqdori (% da) quyida keltirilgan:

Mahsulotlar nomi	I	II
Uglevodorod gazi	2,5	9,0
Barqaror golovka	3,4	3,0
Kreking – benzin	14,2	25,0
Kerosin – gazoyl fraksiyasi	3,9	-
Termogazoyl	-	22,0
Kreking – qoldiq	74,4	39,0
Yo`qotishlar	1,6	2,0

Xomashyo sifatida gudron va katalitik gazoyl aralashmasi ishlatiladi.

2.1.1.2. Kreking - benzin

Benzin quyi kimyoviy stabiligi va yuqori bo`lmagan oktan soni (66 - 68 motor usuli bo`yicha) bilan xarakterlanadi.

Kreking benzinini avtomobil benzini komponenti sifatida ishlatish uchun uni qo`shimcha stabillash lozim.

2.1.1.3. Kerosin-gazoyl fraksiyasi

Kerosin – gazoyl fraksiyasi (200 - 350⁰C) flot mazutining qimmatli komponentidir. U gidrotozalangandan so`ng dizel yoqilg`isi komponenti sifatida ham qo`llanilishi mumkin.

2.1.1.4. Termogazoyl

Termogazoyl texnik uglerod ishlab chiqarishda xomashyodir.

2.1.1.5. Kreking – qoldiq

Kreking qoldiq (350⁰C dan yuqori fraksiya) qozon yoqilg`isi sifatida ishlatiladi. U to`g`ridan-to`g`ri haydab

olingan mazutga nisbatan yuqoriroq yonish issiqligiga va quyiroq qotish haroratiga va qovushqoqlikka egaligi bilan xarakterlanadi.

2.1.2. Piroliz

Uglevodorod xomashyosining pirolizi jarayoni asosan quyi alkenlarni olishga bag`ishlangan bo`lib, jarayon 700-1000⁰C haroratda va atmosfera bosimiga yaqin bosimda olib boriladi.

Etilen olish uchun optimal xomashyo etandir. Etilenning miqdori ushbu jarayonda 80% (mass.) ga yetadi. Etilenning ko`p miqdori propan pirolizida 47% (mass.) va butan pirolizida 45% (mass.) olinadi. Tarmoqlangan alkanlarning pirolizida ko`proq propilen hosil bo`ladi. Yuqori haroratda alken va metilatsetilenlar ham hosil bo`ladi. Quyi alkenlarning miqdori sikloalkan va arenlarning pirolizida yuqori emas.

Etilen ishlab chiqarish sanoat sharoitlarida asosan individual birikmalar emas, balki neft fraksiyalari ishlatiladi. Etilen bilan birgalikda C₃-C₄ alkenlar, ko`p miqdorda suyuq mahsulotlar ham hosil bo`lib, tarkibida alkenlar, sikloalkanlar, C₅ va undan yuqori alkadienlar hamda C₆-C₈ arenlar va boshqa komponentlar hosil bo`ladi.

Benzinlar pirolizida hosil bo`ladigan mahsulotlar keng oraliqda o`zgarib turishi 29-jadvalda ko`rsatilgan (% mass.).

To`g`ridan-to`g`ri haydab olingan benzin resurslari yetishmaganligi bois va narxlarning uzluksiz o`shishi

oqibatida piroliz xomashyosi sifatida ko`pchilik davlatlarda kerosin – gazoyl fraksiyasi (170-380⁰C) qo`llanilmoqda.

29-jadval
Benzin pirolizida hosil bo`ladigan mahsulotlar

Mahsulotlar nomi	Miqdori (%mass.)
Etilen	22-32
Propilen	10-17
C ₄ - fraksiya	5-12
Arenlar	6-13

Gazoyllarning pirolizida hosil bo`ladigan mahsulotlar miqdori 30-jadvalda keltirilgan.

30-jadval
Gazoylning pirolizida hosil bo`ladigan mahsulotlar

Mahsulotlar nomi	Miqdori (%mass.)
Etilen	16 - 23
Propilen	15
Suyuq mahsulotlar	50

Hozirda piroliz jarayoni uchun yanada og`irroq bo`lgan xom ashyoni ishlatish tendensiyasi kuzatilayapti.

2.1.3. Kokslash

Kokslash jarayonining maqsadi – neft koksi va keng fraksion tarkibli distillat olishdir.

Neft koksin olish uchun xomashyo sifatida quyidagilar ishlatilishi mumkin: benzinsizlangan neft, birlamchi qayta ishlash qoldiqlari – mazutlar, yarim – gudronlar, gudronlar; ikkilamchi kelib chiqish mahsulotlari – kreking qoldiqlar, katalitik kreking og`ir gazoyllari, piroliz smolalari hamda tabiiy asfaltlar va moy ishlab chiqarish jarayoni qoldiqlari (asfaltlar, ekstraktlar).

Kokslashning sanoat jarayonlari 3 tipga bo`linadi:

1. davriy;
2. yarim uzluksiz;
3. uzluksiz.

Kokslash davriy usulining ko`lami va texnik rasmiylashtirilishi – neftni qayta ishlash zamonaviy talablarga mos kelmay qoldi.

Kokslashni uzluksiz usuli esa hozircha tajriba-sanoat bosqichida turibdi.

Hozirda eng ko`p tarqalgan yarim uzluksiz sanoat jarayoni – asta-sekin kokslash qurilmalarida amalga oshiriladi.

Neft qoldiqlarini asta-sekin kokslash 505-515⁰C haroratda, 0,2-0,3MPa bosimda olib boriladi. Kokslash natijasida neft koksidan tashqari gaz, benzin, o`rta va og`ir koks distillatlari hosil bo`ladi. Hosil bo`lgan mahsulotlarning miqdori va sifati xom ashyoning kimyoviy va fraksion tarkibiga va kokslash sharoitlariga bog`liqdir.

Neftning birlamchi qayta ishlash qoldiqlaridan olingan koks miqdori 15-25% (mass.) ni, ikkilamchi mahsulotlardan olingani esa 30-35% (mass.) ni tashkil qiladi.

Koks bilan birgalikda ko`p miqdorda qimmatli suyuq va gaz holdagi mahsulotlar hosil bo`ladi. Ularning yig`ma miqdori xomashyoga nisbatan hisoblaganda 70% (mass.) ga yetadi.

Kokslash jarayonining eng katta effektivligi hosil bo`layotgan hamma mahsulotlarni o`z o`rnida to`la ishlatilganda kuzatiladi.

Uglevodorod tarkibi bo`yicha asta-sekin kokslash gazlari termik kreking gazlarinikiga yaqin bo`lib, neftkimyoviy sintez uchun xomashyo bo`lib xizmat qilishi mumkin.

Kokslash benzini quyi sifat (motor usuli bo`yicha oktan soni 60-67, oltingugurt miqdori 1-2%) li bo`lgani uchun uning ishlatishdan oldin tozalanishi va boshqa jarayonlarni o`tashi lozim. Uni gidrotozalash va katalitik riformingga uchratish lozim. Kokslash benzini tarkibida to`yinmagan uglevodorodlarning ko`pligi (37-60%) - uni neftkimyo ishlab chiqarishlar (masalan, oksosintez) da o`ta qadrlil xomashyo qilib qo`yadi.

Kerosin – gazoyl fraksiyasi gaz-turbina va motor yoqilg`ilarining komponenti sifatida, katalitik kreking va qurum ishlab chiqarish homashyolari sifatida qo`llaniladi.

2.2. Neft uglevodorodlari va tabiiy gazning termokatalitik o`zgarishlari

2.2.1. Katalitik kreking

Katalitik krekingda uglevodorod reaksiyalari zanjirli karbkation mexanizmi bo`yicha ketadi. Kreking bilan birga uglevodorodlar jarayon sharoitlarida alkillash, izomerizatsiya, polimerizatsiya, gidrirlash va dealkillash reaksiyalariga kirishadi.

Yuqori oktanli benzinlar va yuqori konsentratsiyali propan - propilen hamda butan - butilen fraksiyalari olish maqsadida turli tipdagi distillat va qoldiq xomashyolar katalitik kreking qilinadi.

2.2.1.1. Sanoatda katalitik kreking

Jarayonning maqsadli vazifasi – 300-500⁰C oraliqda haydaladigan xom ashyodan yuqori oktanli benzin olishdan iborat. Benzin bilan birga o`rtacha distillat fraksiyalar – gazoyllar va butan – butilenni yuqori miqdorda saqllovchi gaz hosil bo`ladi.

Katalitik kreking 450-525⁰C atmosfera bosimiga yaqin (0,06-0,14 MPa) bosimda alyumosilikat katalizatori ishtirokida olib boriladi.

Katalitik kreking mahsulotlarining miqdori va sifati qayta ishlanayotgan xomashyo va katalizatorning tavsifiga hamda jarayonning rejimiga bog`liqdir. Katalitik kreking qurilmalarida yog`liq gaz, nostabil benzin, yengil va og`ir katalitik gazoyl olinadi. Ayrim hollarda ligroin ajratib olish ham ko`zda tutiladi.

Uglevodorod gazi 80-90% C₃-C₄ fraksiyadan iborat bo`lib, ajratib olingandan so`ng alkillash, polimerlash

jarayonlarida, etilen, propilen, butadien, izopren, poliizobutilen, sirt – aktiv moddalar va boshqa neftkimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Benzin fraksiyasi (qaynashning boshlanishi – 195°C) – avtomobil va aviatsiya benzini komponenti sifatida qo`llaniladi. Uning tarkibiga arenlar – 20-30% (mass.), sikloalkanlar – 8-15% (mass.) va alkanlar – 45-50% (mass.) kiradi. Fraksiyaning oktan soni 78-85 (motor usuli bo`yicha) ni tashkil etadi.

Yengil gazoyl (Q.B. $175\div 200^{\circ}\text{C}$ – Q.O. $320\div 350^{\circ}\text{C}$) – dizel yoqilg`isining komponenti sifatida, qurum ishlab chiqarishda xom ashyo sifatida hamda mazut olishda suyultiruvchi sifatida ham qo`llaniladi. Parafin xomashyosidan olingan yengil katalitik gazoylning setan soni 45-56, naften – aromatikniki esa 25-35.

Og`ir gazoyl – katalitik kreking qoldiq mahsuloti. Mazut tayyorlashda va qurum ishlab chiqarishda, termik krekingda va kokslashda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Katalitik krekingning termikdan asosiy afzalliklari – katalizator ishtirokida reaksiya tezligining yuqoriroq bo`lishi va olinadigan mahsulotlarning qadriligi.

Quyida katalitik va termik kreking jarayonlarini nisbiy baholash natijalari berilgan.

31-jadval

Katalitik va termik kreking jarayonlarini taqqoslash

Ko`rsatkichlar	Termik kreking	Katalitik kreking
-----------------------	-----------------------	--------------------------

Jarayon sharoitlari: harorat, °C bosim, MPa	470 – 540 2,0 – 7,0	450 – 525 0,06 – 0,14
Mahsulotlar tavsifi: gaz benzin yengil gazoyl	Asosan C ₁ -C ₂ fraksiya Anchagina miqdorda normal tuzilishli alkanlar, alkenlar va dienlarni o`z ichiga olgan	Asosan C ₃ -C ₅ fraksiya Tarmoqlangan alkanlar va arenlarni o`z ichiga olgan Polisiklik arenlarga boy
Reaksiyalar mexanizmi	Radikal zanjirli	Karbkatyonli, zanjirli

2.2.2. Katalitik riforming

Katalitik riforming jarayonining ilmiy asoslari XX asrning boshida yo`lga qo`yilgan. 1911 yili Zelinskiy olti a'zoli sikloalkanlarni arenlarga yonaki reaksiyalarsiz platinali va palladiyli katalizatorlarda degidriqlashni amalga oshirish mumkinligini ko`rsatdi. Shu yilning o`zida Ipatyev ushbu reaksiyani oksidli metall katalizatorida amalga oshirdi. 1936 yili bir vaqtning o`zida sobiq Ittifoqda alkanlarni arenlarga degidrosiklizatsiya reaksiyasi ochildi: Moldavskiy va Kamusherlar ushbu reaksiyani xrom oksidida 450-470°C da; Kazanskiy va Plate –

jarayonni aktivlangan ko`mirdagi platina katalizatori va 304-310⁰C haroratda amalga oshirdilar.

2.2.2.1. Sanoatda katalitik reforming

Sanoatda reforming benzin fraksiyalarining oktan sonini oshirishga va qimmatli neftkimyoviy sintez xomashyosi bo`lgan arenlarni olishda ishlatiladi.

Jarayon vodorod saqllovchi gaz [70-90% (hajmiy) N₂, qolganlari uglevodorodlar] muhitida quyidagi sharoitlarda amalga oshiriladi:

harorat 480-540⁰C;

bosim 2-4 MPa;

xomashyoni berish hajmiy tezligi 1-3s⁻¹;

sirkulyatsiya qilinayotgan vodorod – saqllovchi gaz miqdorini xomashyoga nisbati 600-1800 m³/m³.

Katalitik reforming xomashyosi sifatida odatda neftni birlamchi haydash benzin fraksiyalari ishlatiladi. Reforming xomashyosining fraksion tarkibi jarayonning maqsadga muvofiq mahsuloti bilan belgilanadi. Agar jarayonning maqsadi – individual arenlar bo`lsa, benzol, toluol va ksilollar olish uchun, mos holda, C₆(62-85⁰C), C₇(85-105⁰C) va C₈(105-140⁰C) uglevodorod saqllovchi fraksiyalar ishlatiladi. Agar jarayon yuqori oktanli benzin olish maqsadida amalga oshirilsa, xomashyo sifatida C₇-C₉ uglevodorodlarga mos kelgan 85-180⁰C fraksiya ishlatiladi. Reformingning bifunksional katalizatorida ketadigan reaksiyalar natijasida benzin tarkibida ko`proq aromatik uglevodorodlar hosil bo`lishi va yig`ilishi bilan bog`liq chuqur o`zgarishlar sodir bo`ladi.

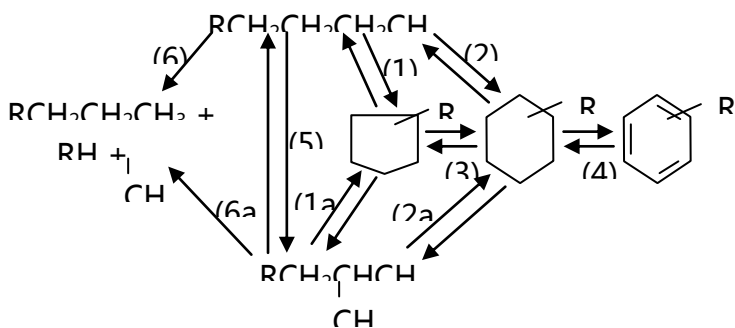
Aromatik uglevodorodlar hosil bo`lish reaksiyalari:

- siklogeksan va uning gomologlarini degidirlash;
- siklopentan gomologlarining izomerizatsiyasi va so`ng degidirlanishi;
- parafinlarning degidrotsiklizatsiyasi.

Ikkinchi guruh – gidrokreking va izomerizatsiya reaksiyalari:

- parafinlar va naftenlarning gidrokrekingi;
- parafinlarning gidrogenolizi;
- parafinlarning izomerizatsiyasi;
- aromatik uglevodorodlarning izomerizatsiyasi;
- benzol gomologlarini dealkillash.

Riformingning asosiy reaksiyalari va ular orasidagi o`zaro bog`liqlik quyidagi sxema bo`yicha ifodalanishi mumkin:



Birinchi bosqich parafinlarning degidrosiklizatsiyasi – siklni tutashtirish va yo alkilsiklopentanlar (1) yoki

alkilsiklogeksanlar (2) ni hosil qilishni o`z ichiga oladi. Alkilsiklopentanlar izomerizatsiyasida – halqaning kengayishi (3) oqibatida ham alkilsiklogeksanlar hosil bo`ladi. O`zgarishlarning oxirgi fazasi – alkilsiklogeksanlarning aromatik uglevodorod hosil qilib degidriklanishidir.

Normal parafinlar izomerlanadi (5) va izoparafinlarning keyingi o`zgarishlari normal parafinlarnikiga o`xshab analogik holda amalga oshadi. Parafinlar degidrotsiklizatsiyasida reaksiyaga kirishgan 1 mol xomashyoga nisbatan 4 mol vodorod hosil bo`ladi.

Parafinlar o`zgarishining boshqa yo`li (6) – nordon markazlarda karboniy – ion bo`yicha afzalroq propan va butanlar hosil qilib kreking va katalizatorning metall markazlarida afzalroq metan hosil qilib parchalanish (gidrogenoliz)i dir.

Naften va parafin uglevodorodlardan aromatik uglevodorodlar hosil bo`lishiga olib keluvchi riformingning eng muhim reaksiyalari issiqlik yutilishi bilan ketadi. Hidrokreking va gidrogenoliz reaksiyalari ekzotermik, parafin va naftenlarning izomerizatsiyalari 0 ga yaqin issiqlik effektiga ega.

32-jadval

Uglevodorodlarning detonatsiyaga turg`unligi

Uglevodorodlar	Oktan soni		1,6 g/l TEQ li
	Motor usuli	Izlanish	

	TEQ qo`shil- magan	1,6 g/l TEQ li	usuli, TEQ qo`shil- magan	"boy" aralash ma sortligi
1	2	3	4	5
ALKANLAR				
Butan	92	-	94	150
Izobutan (2-metilpropan)	99	-	101	160
Pentan	62	83	62	2
Izopentan (2-metilpentan)	90	-	92	142
Geksan	25	-	25	-100
Izogeksan (2,2-dimetilbutan)	94	110	92	152
1	2	3	4	5
2,3-Dimetilbutan	95	110	102	205
2-Metilpentan	73	91	73	66
Geptan	0	47	0	-200
2,4-Dimetilpentan	93	111	93	143
Triptan (2,2,3-trimetilbutan)	102	112	106	255
Oktan	-20	28	0	-220
Izooktan (2,2,4- trimetilpentan)	100	112	100	154
2,5-Dimetilgeksan	54	83	55	44
ALKENLAR				
Propen	85	-	101	-
2-Penten	80	-	98	-

2-Geksen	78	-	89	-
2-Metil-2-geksen	79	-	90	-
2,2,4-Trimetil-1-penten	86	-	103	-
2-Okten	56	-	56	-
SIKLOALKANLAR				
Siklopentan	87	95	100	315
Metilsiklopentan	81	93	91	200
Etilsiklopentan	61	81	67	115
Siklogeksan	77	87	83	188
Metilsiklogeksan	72	86	75	120
Dekalin	38	-	-	-70
Tetralin	65	-	-	215
ARENLAR				
Benzol	107	-	113	220
Toluol	101	104	112	250
Etilbenzol	97	102	103	250
o-Ksilol	100	101	100	-15
m-Ksilol	103	105	100	265
n-Ksilol	103	105	100	265
Kumol (izopropilbenzol)	99	102	108	280

Naften va parafin uglevodorodlarning aromatik uglevodorodlarga aylanish reaksiyalari qaytar bo`lib, muvozanatli o`zgarishlar chuqurligi harorat va ilk uglevodorodlar molekulyar massalarining o`shishi bilan ortib boradi.

Riformingning asosiy mahsulotlari – vodorod saqlovchi gaz va suyuq fraksiya – yuqori oktanli

riformatdir (32-jadvalga qarang). qisman vodorod sirkulyatsiyalanayotgan vodorod saqlovchi gazdagi yo`qotishlar o`rnini to`latishga ishlatiladi. Vodorodning ko`proq qismi neft mahsulotlarini gidrokreking va gidrotozalash qurilmalariga yo`naltiriladi. Platinali katalizatoridagi riforming jarayonidagi 90% (hajmiy) konsentratsiyali texnik vodorodning salmog`i 0,7-1,5% (hajmiy) ni tashkil etadi.

Barqarorlashtirish orqali vodorod – saqlovchi gazdan quruq gaz (C_1 - C_2 yoki C_1 - C_3) va suyultirilgan gazlar (C_3 - C_4) ham ajratib olinadi.

Riformat – avtomobil benzinlarining yuqori oktanli komponenti (motor usuli bo`yicha oktan soni 85 yoki izlanish bo`yicha 95) dir.

Katalitik riforming benzini 50-60% (massaviy) arenlar, 30% (mass.) ga yaqin alkanlar, 10-15% (mass.) sikloalkanlar va 2% (mass.) dan kamroq to`yinmagan birikmalardan iborat. Alkanlar asosan C_5 - C_6 fraksiyada mavjud bo`lib, izotuzilishning normalga bo`lgan yuqori nisbatlarida o`z aksini topgan. Arenlardan C_7 - C_9 lar ko`pchilikni tashkil etadi. Katalitik riforming benzinlarini yuqoriroq qurum hosil qiluvchi arenlarining yuqori miqdorlari tufayli ularni toza holda avtomobil yoqilg`ilari sifatida ishlatib bo`lmaydi va shu bois kompaundlashga jo`natiladi.

Katalitik riforming benzinlaridan organik sintezda ishlatiluvchi individual arenlar: benzol, toluol, etilbenzol, ksilolning hamma izomerlari, naftalin, psevdokumol va ayrim boshqa mahsulotlarni ajratib olish mumkin. Neftkimyoviy mahsulot sifatida eng ahamiyatli arenlar

sifatida benzol, o- va n-ksilollar ishlab chiqarilishi ma'lum; toluol va m-ksilollar esa mavjud ehtiyojlardan ham ancha ortiq miqdorda ishlab chiqarilmoqda. Shuning uchun hozirgi vaqtda toluol va m-ksilollar asosida qimmatli mahsulotlar ishlab chiqarishga urinishlar bilan birgalikda ularni dealkillash, disproporsiyalash va izomerizatsiyalash jarayonlari muvaffaqiyatli rivojlanyapti.

2.2.3. Izomerizatsiya

Normal uglevodorodlarning izomerizatsiyasi alkillashda qo'llaniladigan izobutanni olishda, sintetik kauchuk xomashyosi va benzinni yuqori oktanli komponenti bo'lgan izopentanni olishda ishlatiladi. Izomerizatsiya katalizatori bo'lib alyuminiy xlorid xizmat qiladi. Jarayon 120-150⁰C harorat va 0,1 MPa gacha bosimda olib boriladi. Xomashyo sifatida pentan, butan va benzin fraksiyalari ishlatiladi.

2.2.4. Yoqilg'i yuqori oktanli komponentlarining sintezi

To'yinmagan uglevodorodlar bilan izoparafintlarni alkillash yuqori oktanli benzin komponentlarini olish maqsadida amalga oshiriladi. To'yinmagan uglevodorodlar sifatida propilen, butilenlar, amilenlar; izoparafin uglevodorodlar sifatida esa - izobutan yoki izopentanlar ishlatiladi. Masalan, izobutanni butilenlar bilan alkillab izooktan olinadi.

Alkillash reaksiyasi katalizator sifatida sulfat kislotasi ishlatilsa 0 dan -10°C gacha haroratda yoki vodorod fluorid ishtirokida bo'lsa, $25-30^{\circ}\text{C}$ da amalga oshiriladi.

2.2.5. Benzolni alkillash

Benzolni to'yinmagan uglevodorodlar (etilen, propilen) bilan alkillashda katalizator sifatida fosfat - yoki sulfat kislotalar, alyuminiy xlorid, alyumosilikatlar va boshqalar xizmat qiladi. Jarayon qaysi katalizator ishlatilishiga bog'liq holda 50 dan 450°C gacha harorat va 1 dan to 3 MPa gacha bosimda ketadi. Benzolni alkillash mahsulotlari sintetik va qator kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

2.2.6. Degidriqlash

Degidriqlash – to'yingan uglevodorodlardan vodorod molekulasini tortib olinishi bilan to'yinmagan uglevodorodlarning hosil bo'lish jarayonidir. Masalan, butandan – butilen, butilendan – butadien, izopentandan – izoamilen, izoamilendan – izoprenlar. Jarayon xromalyuminiyli katalizatorlarda $530-600^{\circ}\text{C}$ harorat va atmosfera bosimi yoki undan pastroq bosimda ketadi. Degidriqlash natijada etilbenzoldan stirol, izopropilbenzoldan esa α - metilstirol olinadi.

2.2.7. Polimerizatsiya

Quyi molekulyar moddalar – monomerlarning o`zaro ta'siri natijasida yuqori molekulyar moddalar - polimerlar olish jarayoni - polimerizatsiyadir. Ushbu jarayon plastmassalar, sintetik kauchuklar, moylar va boshqa mahsulotlar olishda ishlatiladi. Masalan, fosfat kislota katalizatori ishtirokida propilenni polimerlab, yuvish vositasi ishlab chiqarishda qo`llaniladigan propilenni tetrameri olinadi.

Propilenni polimerlab yuqori sifatli plastmassa - polipropilen olinadi.

Izobutilenni polimerlab qattiq poliizobutilen (molekulyar massasi 200000 ga yaqin) yoki suyuq poliizobutilen (molekulyar massasi 10000 ga yaqin) olinadi.

2.3. Neft va neft mahsulotlari uglevodorodlarini oksidlash

2.3.1. Oksidlash reaksiyasi mexanizmi

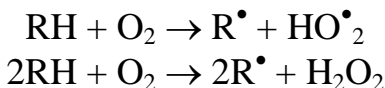
Baxning oksidlash jarayonlarning peroksid nazariyasi matbuotda e'lon qilingan vaqtdan so'ng Semenov, Emanuel hamda ko'pchilik boshqa izlanuvchilarning ishlari asosida uglevodorodlar (RH) ni va boshqa organik birikmalarni oksidlash reaksiyalari prinsipial mexanizmi belgilangan.

Sxema quyidagi elementar bosqichlarni o`z ichiga olgan: zanjirning paydo bo`lishi, davom etishi, tarmoqlanishi, uzilishi hamda gidroperoksidning turli –

tuman oksidlash mahsulotlari hosil qilib molekulyar parchalanishi.

2.3.1.1. Zanjirning paydo bo`lishi.

Katalizni vujudga keltiruvchi qo`shimchalar bo`lmagan paytda zanjirning paydo bo`lishi uglevodorod molekulasi kislorod ataka qilganda quyida keltirilgan reaksiyalar ketadi:



Birikmaning tabiatiga bog`liq holda H –C- bog`ining

uzilish energiyasi 290 dan 420 kJ/mol gacha o`zgaradi.

Agar – C – H bog`ining uzilish energiyasi 380 kJ/mol dan

kam bo`lsa, uchmolekulyar reaksiya orqali zanjirning paydo bo`lishi energetik afzalroqdir.

Masalan, dekan, tetralin, siklogeksanlar oksidlanganda zanjirning paydo bo`lishi uch molekulyar reaksiya orqali amalga oshadi.

Metiletilketon va etil spirtini 145÷200⁰C va 5 MPa bosimda oksidlash jarayonida zanjirning paydo bo`lishi bimolekulyar reaksiya bo`yicha yuzaga keladi.

Ayrim hollarda esa zanjirning paydo bo`lish jarayoni geterogen bo`lib, reaksiyon idish devorida ketadi.

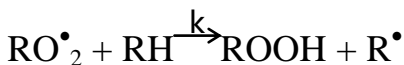
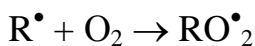
Erkin radikallar (initsiirlash) sistemaga energiyaning tashqaridan ta'sir qilishi (fotokimyoviy initsiirlash, ionlovchi nurlanish ta'siri, fotosensibilizatorlarni qo`llash) oqibatida hosil bo`lishi mumkin.

Uglevodorodlarni oksidlash reaksiyalarida initsiatorlar sifatida o`zgaruvchan valentli metall birikmalari, masalan, marganes ioni Mn^{3+} ishlatilishi mumkin:



2.3.1.2. Zanjirning davom etishi

Zanjirning davom etishi elementar reaksiyalarda sistemada hosil bo`lgan erkin radikal R^{\bullet} oksidlanish reaksiyalari zanjirini boshlab beradi:



Radikal R^{\bullet} ning kislorodga birikishi juda tez, amalda aktivlanish energiyasisiz [reaksiya tezlik doimiysi 10^7 - 10^8 l/(mol·s)] amalga oshadi. So`ngra RO_2^{\bullet} radikalini uglevodorod bilan o`zaro ta'siri natijasida gidroperoksid hosil bo`ladi. Ushbu reaksiyaning aktivlanish energiyasi 17-68 kDj/mol diapazonida o`zgarib turadi.

Peroksid radikalining erkin valentligi molekuladan yoki radikalning o`zidan H atomi uzilib chiqishi hisobiga to`yinishi mumkin. Shu bilan birga gidroperoksid guruhi va

boshqa uglerod atomida erkin valentligi bo`lgan ichki molekulyar izomerizatsiyaga

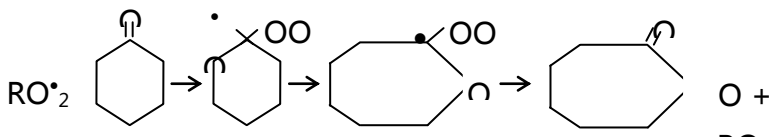
uchragan radikal hosil bo`ladi. – C – H bog`i β - va γ - holatda

bo`lgan peroksid radikali reaksiyasi, fazoviy qiyinchiliklarga ega bo`lmagani bois, nisbatan oson ketishi lozim.

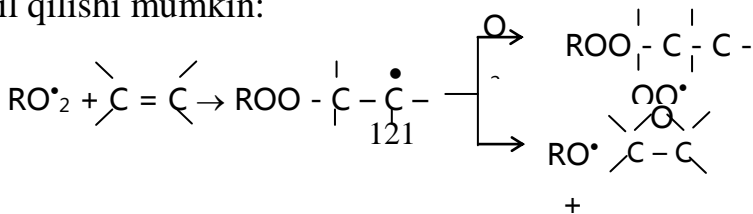
Reaksiya mahsulotlari yig`ila boshlashi tufayli RO^{\bullet} radikallari nafaqat ilk moddalar bilan, uning reaksiyaga faol mahsulotlari bo`lmish gidroperoksidlar, spirtlar, ketonlar, murakkab efirlar bilan ham reaksiyaga kirishadilar.

Dekan, detsil gidroperoksidi va 2-dekanolni RO^{\bullet}_2 peroksid radikali bilan o`zaro ta'sir tezlik doimiylari nisbati 1:13:6,3 ga tengdir.

Peroksid radikali nafaqat vodorod atomini keto-hosilalardan tortib olishi mumkin, karbonil guruhi bo`yicha birikishi ham mumkin:



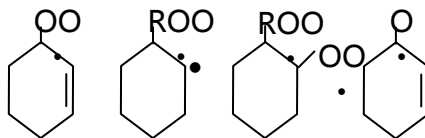
Peroksid radikali to`yinmagan birikmalarning qo`sh bog`i hisobiga birikib polimerli peroksid va alken oksidi hosil qilishi mumkin:



Sikloalkenlarning sarf bo`lishi ikki parallel yo`nalishda amalga

oshib, bunda - C - $\overset{\cdot}{\text{H}}\text{C} = \text{C}$ bog`lari va quyidagi turli aktiv

markazlar ishtirok etadi:



Suyuq fazada oksidlashda zanjirning davom etish asosiy

reaksiyasi bilan birga peroksid radikallaridagi - C - C -

bog`ining uzilishi bilan izomerlanish reaksiyasi ham ketib, karbonil birikma va alkoksil radikallar hosil bo`ladi:



Boshlang`ich momentda uglevodorodlarning oksidlanish tezligi ($W_{oks.}$) quyidagi tenglamaga bo`ysunadi:

$$W_{oks} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \cdot C_{RH} \cdot \sqrt{W_i}$$

bu yerda: k_2 - zanjirning davom etishi tezlik doimiysi, l/(mol·s);

k_6 - zanjirning uzilishi tezlik doimiysi, l/(mol·s);

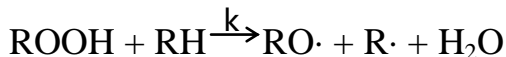
C_{RH} - substrat konsentratsiyasi, mol/l;

W_i - initsiirlash tezligi, mol/(l·s.).

Hosil bo`lgan oksidlash mahsulotlarining jarayonga ta'siri bois chuqur oksidlash bosqichlari uchun yuqorida keltirilgan formula yaroqsiz bo`lib qoladi.

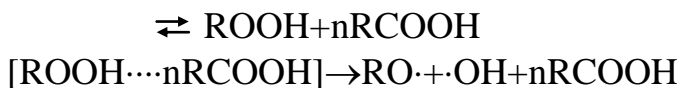
2.3.1.3. Zanjirlarning tarmoqlanishi.

Oksidlash jarayonining davomida radikallarning hosil bo`lishi gidroperoksidlar ishtirokida zanjirning tarmoqlanishi reaksiyalari bo`yicha ketadi. Gidroperoksid nafaqat monomolekulyar reaksiya $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ bo`yicha, gidroperoksidning ilk uglevodorod bilan o`zaro bimolekulyar ta'siri oqibatida ham parchalanadi.



Zanjirlarning tarmoqlanish mexanizmi reaksiyaning chuqur bosqichlarida murakkabroqdir, chunki oksidlanish mahsulotlari (spirtlar, ketonlar, kislotalar) radikallarning

oralik komplekslar hosil bo`lish bosqichi orqali hosil bo`lishida ishtirok etadilar:

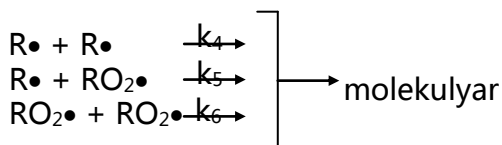


Masalan, siklogeksan uchlamchi – butil gidroperoksidining radikallarga parchalanishini 7-10 marta tezlatadi. Siklogeksanning α -ketogidroperoksidi siklogeksanonga qaytar reaksiya bo`yicha birikib, siklogeksanonda xlorbenzol (inert erituvchi) dagiga nisbatan 27 marta tezroq parchalanadi.

Gidroperoksidlarning radikal parchalanishi bilan bir qatorda jarayonning tormozlanishiga olib keluvchi ularning molekulyar parchalanishi ($\text{ROOH} \rightarrow$ oksidlash molekulyar mahsulotlari) ham ketishi mumkin.

2.3.1.4. Zanjirning uzilishi

Erkin radikallar reaktor devori bilan to`qnashganda va kvadratik uzilishda halok bo`ladilar. Suyuq fazada muhitning yuqori qovushqoqligi oqibatida radikallarning devorga diffuziyasi qiyinlashadi. Suyuq fazali jarayonlarda asosan zanjirning kvadratik uzilishi amalga oshadi:



Ushbu reaksiyalar 4-8 kJ/mol aktivlanish energiyasi bilan ketadi. Zanjirning chiziqli uzilishi ingibitorlar (fenollar, aminlar, oltingugurtli birikmalar va boshqalar) ta'sirida xarakterlidir.

2.3.1.5. Katalizator ishtirokidagi suyuq fazali oksidlash

Katalizatorlar ishtirokidagi suyuq fazali oksidlash sxemasi nokatalitik oksidlash sxemalaridan anchagina farq qiladi.

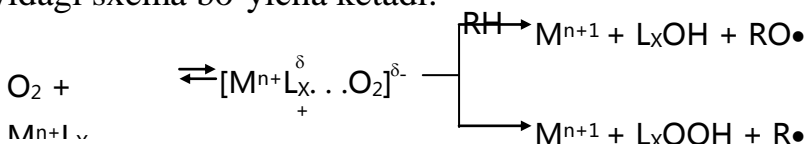
Oksidlashning boshlang'ich bosqichlarida o'zgaruvchan valentli metall birikmalari (ML) da zanjir reaksiyani initsiirlash katalizator bilan uglevodorodning o'zaro ta'siri oqibatida yuzaga kelishi mumkin:



Jarayonning chegaralovchi bosqichi sifatida C – H bog'ining

uzilishi emas, balki elektron uzatilishini aytish mumkin.

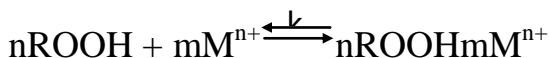
Kislorod ishtirokida zanjirning hosil bo'lishi quyidagi sxema bo'yicha ketadi:



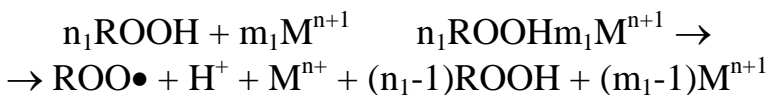
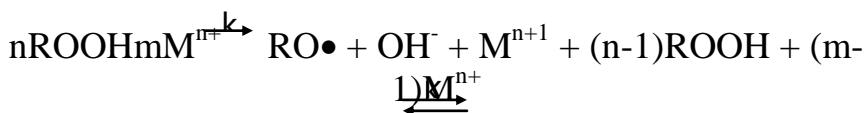
Katalitik oksidlash reaksiyasida gidroperoksid o'ta muhim rol o'ynaydi. Doimiy yoki o'zgaruvchan valentli

metall bilan gidroperoksidning o'zaro ta'siri yo – oksidlanish tezlashuviga (aksariyat holatlarda), yoki tormozlanishga olib kelishi mumkin.

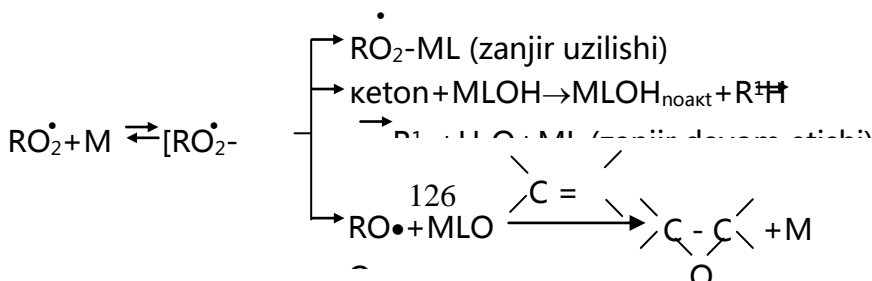
Ko'pchilik hollarda gidroperoksid konsentratsiyasining o'sishi bilan reaksiyaning tartibi 0 ga intiladi, bu esa oraliq kompleks hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi:



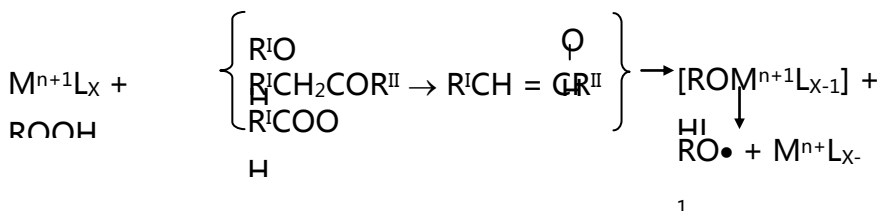
Hosil bo'layotgan kompleks beqaror bo'lib, u parchalanib, reaksiyaning oxirgi mahsulotlarini beradi:



O'zgaruvchan valentli metall birikmalari zanjirining davom etishi va uzilish reaksiyalarida ishtirok etishini quyidagi sxema orqali ko'rsatish mumkin:



Oksidlashning chuqur bosqichlarida spirtlar, ketonlar, kislotalar yig`iladi. Ular katalizator bilan o`zaro ta'sirlashib, erkin radikallar (zanjir tarmoqlanishi) ning qo`shimcha manbai bo`lib xizmat qiladi:



2.4. Neftni qayta ishlashdagi gidrogenizatsiya jarayonlari

2.4.1. Jarayonlarning sinflanishi

Gidrogenizatsion jarayonlar neftni qayta ishlashda va neft kimyosida keng qo`llaniladi. Ular yuqori oktanli barqaror benzinlar olishda, dizel va qozon yoqilg`ilarini hamda surkov moylarining sifatini yaxshilashda ishlatiladi.

Neftkimyo sanoatida gidriqlash reaksiyalari yordamida siklogeksan va uning hosilalari, ko`pgina aminlar, spirtlar va qator boshqa monomerlar olinadi.

Oxirgi paytdagi gidrogenizatsion jarayonlarning tez rivoji tovar – neft mahsulotlari sifatiga qo`yilgan talablarning oshishi, vodorod ishlab chiqarish narxining ancha pasayishi va yuqori samarali katalizatorlarning paydo bo`lishi bilan bog`liqdir.

Neftni qayta ishlashda gidrogenizatsion jarayonlar ikki yo`nalish bo`yicha rivojlanyapti: neft fraksiyalarini gidrotozalash va og`ir distillatlar hamda neft qoldiqlarini destruktiv gidrirlash (gidrokreking, gidrodealkillash).

Gidrotozalashda xomashyodagi geteroatomli birikmalarning destruksiyasi amalga oshirilib, parchalanish mahsulotlari vodorod yordamida to`yintiriladi va vodorod sulfid, ammiak va suv ajralib chiqadi.

Gidrokrekingda xomashyo komponentlari parchalanib, hosil bo`lgan uglevodorod bo`lakchalari vodorod bilan to`yintiriladi.

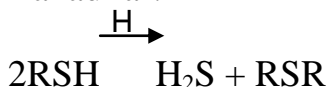
Gidrodealkillash – alkil hosilali arenlar yon zanjirlarining uzilishi hisobiga boradigan jarayon bo`lib, alkanlar va yon zanjirsiz arenlar hosil bo`ladi.

2.4.2. Oltinugurt saqlovchi organik birikmalarni gidrirlash

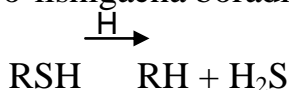
Oltinugurt saqlovchi birikmalarni gidrirlash jarayoni neft mahsulotlarini gidrotozalash jarayoni deb ham atalib, bunda S-C bog`i uziladi, chunki bu bog` energiyasi C-C bog`inikiga nisbatan 1,5 barobar kam. Bundan tashqari, katalizator kompleksida MoS₂ yuzasida S-C bog`i energiyasi 23kJ/mol ga teng bo`lib, ushbu kompleksdagi C-C bog`i energiyasidan 10 marta kamdir.

Tiofen hosilalari eng qiyin gidrirlanadi. Tiofen, sulfidlar va merkaptanlar ancha yengil gidrirlanadilar. Odatda jarayon Al-Co-Mo, Al-Ni-Mo katalizatorlarida 340-420⁰C va 2,5-6 MPa bosimda olib boriladi. Turli tip oltingugurtli birikmalardagi gidrogenizatsiya reaksiyalari mexanizmini quyidagicha tushuntirish mumkin:

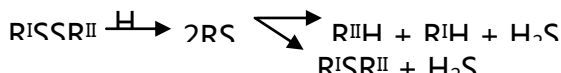
Yumshoq sharoitlarda, quyi bosimda merkaptanlar sulfidlargacha degidrirlanadilar.



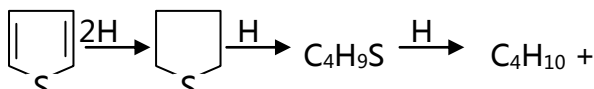
Qattiqroq sharoitlarda gidrogenizatsiya jarayoni uglevodorodlar hosil bo`lishigacha boradi:



O`z navbatida sulfidlar va disulfidlar to`la gidrirlanib, avval tiol, so`ngra uglevodorodlar hosil qiladi:

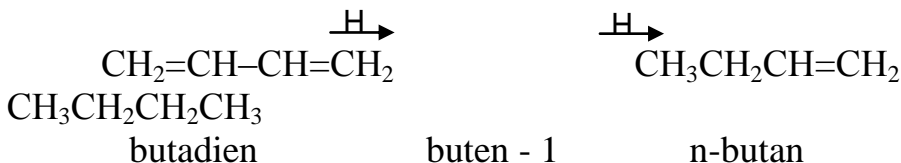
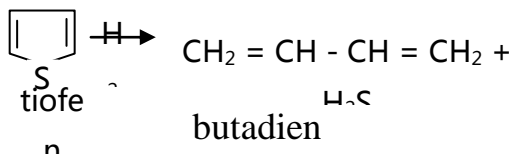


Tiofenlar ham ketma-ket gidrirlanadilar.



Keyingi paytlarda gidrirlash reaksiyasi S - C bog`i hisobiga ketishi izlanishlar natijasida to`liq tasdiqlangan

bo`lib, butadien hosil bo`ladi va u o`z navbatida gidrirlanib butilen va so`ngra n-butan hosil qiladi:



Benzindan tashqari gidrotozalashga dizel va reaktiv yoqilg`ilari hamda ayrim moy turlari ham jalb qilinadi. Ushbu holda oraliq mahsulot bo`lgan alkenlarni gidrirlash hattoki istalgan jarayondir. Hozirgi vaqtda deyarli hamma neftni qayta ishlash zavodlari olinayotgan neft mahsulotlarini oltingugurtli birikmalardan gidrotozalash qurilmalariga egadir.

2.4.3. Hidrokreking

Yuqori qaynaydigan distillat fraksiyalarning gidrokrekingi rangsiz neft mahsulotlarini qo`shimcha miqdorda olish uchun qo`llaniladi. Jarayon 370-420⁰C harorat va 14-20 MPa bosimda amalga oshiriladi.

Yuqori oltingugurtli mazutlarni gidrokreking qilish yo`li bilan havo atmosferasining SO₂ bilan ifloslanishini kamaytirish maqsadida qozon yoqilg`isidagi oltingugurt miqdori anchagina pasayishini ta'minlash mumkin.

Gidrokreking - yuqori bosim va haroratlarni qo'llash bilan xarakterlanuvchi vodorod bosimi ostida neft xomashyosini destruktiv qayta ishlash katalitik jarayonidir. Uglevodorod xomashyoni chuqur parchalash va hosil bo'lgan mayda bo'lakchalarni gidrirlashdan iborat.

Odatda gidrokreking xomashyosi sifatida og'ir neft distillatlari ($t_{\text{qayn.}} 350-500^{\circ}\text{C}$) va qoldiq fraksiyalar - yarimmazut, mazut, gudronlar xizmat qiladi.

Gidrokreking (destruktiv gidrirlash, gidrodealkillash) hamda gidrotozalash jarayonlari odatda - ham gidrirlash, ham kreking reaksiyalarida faol bo'lgan bifunksional katalizatorlar yordamida amalga oshiriladi. Katalizatorlarning krekinglash funksiyasini kislotaxarakterli birikmalar (alyuminiy oksidi, alyumosilikatlar, seolitlar) bajarib, reaksiyani karbkation mexanizmi bo'yicha yo'naltiradi, gidrirlash funksiyasini esa asosan VIII guruh metallari (Fe, Co, Ni, Pt, Pd va boshqalar) ta'minlaydi.

2.4.3.1. Gidrokreking mahsulotlari

Gidrokreking mahsulotlari katalitik kreking mahsulotlariga anchagina o'xshashdir. Ular ko'p bo'lmagan miqdorda metan va etan saqlaydi; C_4 – fraksiya izobutanga boy, suyuq mahsulotlarda tarmoqlangan uglevodorodlar ko'pdir.

Katalitik krekingdan farqli o'laroq, gidrokreking mahsulotlari to'yingan harakterga ega. C_3 - C_4 fraksiyasi – propan va izobutanlar bilan ifodalangan. Hosil bo'lgan benzin ham amalda alkenlar saqlamaydi. Gidrokreking

gazoyllari, butandan tashqari, katalitik kreking gazoyllariga nisbatan kamroq aromatlashgan. Hidrokrekingda, bir vaqtning o`zida, neft fraksiyalarini oltingugurtdan va boshqa geteroatomlardan tozalash ham ketadi. Shunday qilib, gidrokreking bamisoli o`zida katalitik kreking, gidrirlash va gidrotozalashlarni mujassamlashtirgan.

Gidrokrekingni neftni qayta ishlash sxemalariga kiritish orqali korxonalar ekspluatatsiyasida tez o`zgaruvchanlikni ta'minlanadi. Jarayon texnologik rejimini va suyuq mahsulotlarni rektifikatsiya qilish sharoitlarini o`zgartirib, bir qurilmaning o`zida quyida zikr qilingan mahsulotlar – benzin, reaktiv yoki dizel yoqilg`isining istalganini olish mumkin.

2.4.4. Hidrotozalash

Gidrotozalash neft fraksiyalarini oltingugurtsizlantirish hamda ikkilamchi qayta ishlash mahsulotlarida mavjud bo`lgan to`yinmagan uglevodorodlarni vodorod bilan to`yintirish uchun qo`llaniladi. Ushbu jarayon moylar va parafinlarni yakuniy tozalash uchun ham ishlatiladi. Jarayon 300-420⁰C harorat va 3-4MPa bosimda amalga oshiriladi.

2.4.4.1. Katalitik gidrotozalash jarayoni

Gidrotozalash jarayoni natijasida olingan benzinda $1,2 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-6}$ % (mass.), reaktiv yoqilg`ida 0,002÷0,005% (mass.), dizel yoqilg`isida 0,02÷0,06% (mass.) miqdorda oltingugurt bo`lishi lozim.

Gidrotozalash jarayoni sharoitlari:

t: 340-420⁰C

P: 2,5-6,0MPa

V_{ht.}: 1÷10 soat⁻¹ (hajmiy tezlik)

H₂ sarfi 0,1÷1,3% (mass.)

Katalizator – Al-Ni-Mo, Al-Co-Mo va boshqalar.

2.4.4.2. Distillyatlarni gidrotozalash jarayoni

Katalitik gidrotozalash jarayoni neft mahsulotlarini yaxshilash va barqarorligini oshirish maqsadida ularni oltingugurtli, azotli, kislorodli va metall – organik birikmalardan tozalashda qo'llaniladi. Shu bilan birgalikda to'yinmagan aromatik uglevodorodlar ham qisman to'yinadilar. Gidrotozalash uchun deyarli hamma neft yoqilg'ilari jalb qilinadi. Bu to'g'ridan-to'g'ri haydab va ikkilamchi kelib chiqishga ega bo'lgan benzin, kerosin, reaktiv va dizel yoqilg'isi, mazut va vakuum – gazoyllardir. Jarayon surkov moylari va parafin komponentlarini hidsizlantirish uchun ham qo'llaniladi.

Yuqorida keltirilgan eng ahamiyatli kimyoviy jarayonlarning qisqacha tavsifidan ko'rinib turibdiki neftni qayta ishlash va neftkimyoviy sanoatdagi kimyoviy reaksiyalar rejimi (bosim – atmosfera bosimidan to 200MPa gacha, harorat – 100 dan 700⁰C gacha) va ishlatilgan katalizatorlar bilan bir-biridan anchagina farq qilar ekan.

Adabiyotlar

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 нафтенос. – 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

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-асфальтовых 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.eroкупка.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. Семеновой 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. Лукашевич. – 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., Швец 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^х т. – М.: Химия, 1978, Т. 1, 496с, Т. 2, 592с.
79. Скорченко В.К. Дегидрирование углеводородов. – 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 углеводородов 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.muctr.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.muctr.ru>
98. <http://grid.ecoinfo.ru>
100. <http://old.gubkin.ru/chem>

Mundarija

	Kirish	3
1.	Neft tarkibi	3
1.1.	Neft alkanlari	3
1.1.1.	Gaz holatidagi parafin ulevodorodlar	4
1.1.2.	Suyuq parafin ulevodorodar	5
1.1.3.	qattiq parafin ulevodorodlar	6
1.1.4.	Alkanlarning fizik xossalari	8
1.1.5.	Ulevodorod gazlarining suv bilan hosil qilgan klatrat birikmalari	9

1.1.6.	Mochevina komplekslari	11
1.1.7.	Alkanlarning asosiy reaksiyalari	12
1.1.7.1	Oksidlash	12
.		
1.1.7.2	Suv bug`i bilan konversiyalash	13
.		
1.1.7.3	Alkanlarning krekingi	13
.		
1.1.7.4	Nitrolash	14
.		
1.1.7.5	Galogenlash	14
.		
1.1.7.6	Sulfurlash	15
.		
1.1.7.7	Sulfoxlorlash	15
.		
1.1.7.8	Sulfooksidlash	16
.		
1.2.	Neft sikloalkanlari	16
1.2.1.	Gaz kondensati va quyi fraksiyalardagi sikloalkanlarning fizik xossalari	18
1.2.2.	Sikloalkanlarning asosiy reaksiyalari	19
1.2.2.1	Nitrat kislotaning ta'siri	20
.		
1.2.2.2	Oksidlash	21
.		
1.2.2.3	Perbromlash	22
.		
1.2.2.4	O`rin almashinish	22
.		

1.2.2.5	Termik ta'sir	23
.		
1.3.	Neftdagi arenlar va gibrid birikmalar	24
1.3.1.	Umumiy ma'lumot	24
1.3.2.	Arenlarning fizik xossalari	26
1.3.3.	Arenlarning kimyoviy xossalari	28
1.3.4.	Kondensirlangan arenlarning kimyoviy xossalari	32
1.3.5.	Gibrid sikloalkan – arenlar	35
1.3.6.	Arenlarning neftkimyoviy sintezda ishlatilishi	35
1.4.	Neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan to'yinmagan uglevodorodlar	45
1.4.1.	Umumiy ma'lumotlar	45
1.4.2.	To'yinmagan uglevodorodlarning xossalari	46
1.4.3.	Alkenlarni ajratib olish	47
1.4.4.	Alkenlarning kimyoviy xossalari	51
1.4.4.1	Vodorodni biriktirib olish	51
.		
1.4.4.2	Alkenlarni oksidlash va ozonlash	52
.		
1.4.5.	Alkadienlarning kimyoviy xossalari	54
1.4.6.	Atsetilenning xossalari	56
1.5.	Neftning geteroatomli birikmalari	58
1.5.1.	Neftning azot saqllovchi birikmalari	61
1.5.1.1	Neftning neytral azot organik birikmalari	62
.		
1.5.2.	Neftning oltingugurt saqllovchi birikmalari	62
1.5.2.1	Merkaptanlar	68
.		

1.5.2.2	Elementar oltingugurt, vodorod sulfid	70
.		
1.5.2.3	Sulfidlar	71
.		
1.5.2.3.	Alifatik sulfidlar	72
1.		
1.5.2.4	Tiofanlar	73
.		
1.5.2.5	Tiofenlar	74
.		
1.5.2.6	Disulfidlar	75
.		
1.5.2.7	Neftdagi sulfidlarni termokimyoviy o`zgarishlari, oksidlanishi	76
.		
1.5.3.	Neftning kislorod saqlovchi birikmalari	77
1.5.3.1	Neft kislotalari	78
.		
1.5.3.2	Fenollar	78
.		
1.5.3.3	Efirlar	78
.		
1.6.	Neftning smolali asfaltenli moddalari	78
1.6.1.	Neytral smolalar	79
1.6.2.	Asfaltenlar	80
1.7.	Neft mineral komponentlari	81
2.	Neft va neft fraksiyalarini sanoatda qayta ishlash kimyoviy jarayonlari	85
2.1.	Neft va neft mahsulotlarini sanoat termik jarayonlari	86
2.1.1.	Termik kreking	86

2.1.1.1	Uglevodorod gazi	87
.		
2.1.1.2	Kreking – benzin	87
.		
2.1.1.3	Kerosin – gazoyl fraksiyasi	87
.		
2.1.1.4	Termogazoyl	88
.		
2.1.1.5	Kreking – qoldiq	88
.		
2.1.2.	Piroliz	88
2.1.3.	Kokslash	89
2.2.	Neft uglevodorodlari va tabiiy gazning termokatalitik o`zgarishlari	90
2.2.1.	Katalitik kreking	90
2.2.1.1	Sanoatda katalitik kreking	91
.		
2.2.2.	Katalitik reforming	92
2.2.2.1	Sanoatda katalitik riforming	92
.		
2.2.3.	Izomerizatsiya	96
2.2.4.	Yoqilg`i yuqori oktanli komponentlarini sintezi	97
2.2.5.	Benzolni alkillash	97
2.2.6.	Degidriirlash	97
2.2.7.	Polimerizatsiya	98
2.3.	Neft va neft mahsulotlari uglevodorodlarini oksidlash	98
2.3.1.	Oksidlash reaksiyasi mexanizmi	98
2.3.1.1	Zanjirning paydo bo`lishi	98

.		
2.3.1.2	Zanjirning davom etishi	99
.		
2.3.1.3	Zanjirlarning tarmoqlanishi	10
.		1
2.3.1.4	Zanjirning uzilishi	10
.		2
2.3.1.5	Katalizatorlar ishtirokidagi suyuq fazali oksidlash	10
		2
2.4.	Neftni qayta ishlashdagi gidrogenizatsiya jarayonlari	10
		4
2.4.1.	Jarayonlarning sinflanishi	10
		4
2.4.2.	Oltinugurt saqllovchi organik birikmalarni gidrirlash	10
		5
2.4.3.	Gidrokreking	10
		6
2.4.3.1	Gidrokreking mahsulotlari	10
.		7
2.4.4.	Gidrotozalash.	10
		7
2.4.4.1	Katalitik gidrotozalash jarayoni	10
.		8
2.4.4.2	Distillatlarni gidrotozalash jarayoni	10
		8
.		
	Adabiyotlar	10
		9

Turobjonov Sadriddin Mahamatdinovich, Azimov Obid
Ganiyevich, Obidov Bilol Obidovich

S

Kimyoning maxsus boblari
o'quv qo'llanma

Muharrir: Botirbekova M.M.