O`ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O`RTA MAXSUS TA`LIM VAZIRLIGI

Eshmuxamedov M.A., У.К.Urinov, Badriddinova F.M., Tadjiyeva G.A.

NEFT VA GAZ KIMYOSI

O`QUV QO'LLANMA

TOSHKENT – 2020

UO‘K: 622.547.912 (075)
KBK 35.514

Eshmuxamedov M.A., У.K.Urinov, Badriddinova F.M., Tadjiyeva G.A. Neft va gaz kimyosi o’quv qo‘llanma. – T.: ToshDTU, 2020. –270 b.

Ushbuo‘quv qo‘llanmada neft va gazni fizik-kimyoviy xossalari, ularni tadqiqoti va tarkibiy qismlarga ajratish usullari hamda neft va gazni tarkibiga kiruvchi birikmalarning asosiy sinflarining xossalari va reaksiyalari ko‘rib chiqilgan. Neftning hosil bo‘lishi, termik va termokatalitik o‘zgarishlari kimyosi, neft va gaz uglevodorodlarining gidrogenolizi va boshqa reaksiyalari jarayonlari masalalari yoritilgan. Yoqilg‘i va moylar asosiy turlarining tarkibi va ekspluatatsion xossalari haqida ma’lumotlar keltirilgan.

O‘zbekistondagi tabiiy gaz, gaz kondensatlari va neft haqidagi ma’lumotlar keltirilib, tahlil qilingan.

Neft va gaz kimyosi, neftni qayta ishlash sanoati muhandis-texnik, ilmiy xodimlari va ushbu sohalar bo‘yicha kadr tayyorlovchi Oliy o‘quv yurtlari professor-o‘qituvchilari va talabalari uchun mo‘ljallangan.

Ushbu o‘quv qo‘llanma «5321400 – Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi» yo’nalishi uchun mo‘ljallangan «Neft va gaz kimyosi» fani bo‘yicha tayyorlangan bo‘lib, u quyidagi qismlarni o‘z ichiga oladi: kirish, neft va tabiiy gazlar, neftni sinflash va tovar neft mahsulotlarining tavsifi, neft va neft mahsulotlarining fizik-kimyoviy xossalari, neft va gaz tarkibini ifodalash va aniqlash usullari, neft va gaz tarkibining o‘rganish va komponentlarni ajratib olish usullari, neftning kimyoviy tarkibi, neftning getroatomli birikmalari va mineral komponentlari, neft’ va neft’ fraksiyalarini sanoatda qayta ishlash kimyoviy jarayonlari, neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan to‘yinmagan uglevodorodlar va ularning fizik-kimeviy xossalari, ishlatilishi.

UO‘K:622.547.912 (075)
KBK 35.514

Taqrizchilar:

Nurmanov C.E.– texnika fanlari doktori, Ozbekiston milliy universiteti
“Umumiy va neft-gaz kimyo” kafedrasi professori;
Amirkulov N.S. – t.f.n., Toshkent davlat texnika universiteti «Neft va gazni qayta ishlash ob’ektlari» kafedrasi dotsenti.

© Toshkent Davlat texnika universiteti, 2020

KIRISH

Mamlakatimizga tabiat mo‘l-ko‘l in’omlar bergan. Amudaryo va Sirdaryo oralig‘iga joylashgan O‘zbekiston o‘z tabiiy–iqlimiy sharoitlari bo‘yicha Markaziy Osiyoning eng ma’qul regionlaridan biri bo‘lib, juda boy mineral xom ashyo resurslariga ega. Uning zaminida D.I.Mendeleev jadvalidagi hamma kimyoviy elementlar mavjud.

Respublika oltin zaxiralari bo‘yicha jahonda to‘rtinchi o‘rinni, uni qazib olish bo‘yicha, ettinchi, paxta tolasi ishlab chiqarish bo‘yicha, to‘rtinchi, eksporti bo‘yicha, ikkinchi o‘rinlarni, uran va mis zaxiralari bo‘yicha mos ravishda ettinchi va o‘ninchi o‘rinlarni egallaydi. O‘zbekiston rangli va nodir– er metallari, neft, gaz, qurilish materiallari, fosforitlar, turli tuzlar, kvars va boshqa foydali qazilmalarni katta zaxiralariga ega bo‘lib, ularni ratsional va kompleks holda ishlatishga intilmoqda. Xuddi shu bois xorij kapitali (investitsiya) asosida foydali qazilmalarni qazib olishni tashkil qilish va ularni kompleks qayta ishlash, mamlakatimiz rivojining eng zaruriy birinchi darajali vazifalaridan bo‘lib, xalqimizning asriy istaklariga mos keladi.

O‘zbekistonni zamonaviy neft-gaz sanoati – iqtisodiyotning eng yirik sohalaridan biri bo‘lib, mamlakatning eng zarur energetik bazasidir. Sohada talaygina ilmiy–texnik potensial vujudga keltirilgan, uni rivojlanishida ma’lum yutuqlarga erishilgan.

Yoqilg‘i energetik kompleksni tezkor rivojlantirish– davlatimiz siyosatidagi asosiy yo‘nalishlardan biridir.

Qo‘lingizdagi ushbu qo‘llanma neft va gazni tarkibini, uning kimyoviy xossalarini o‘rganishga bag‘ishlanganligi uchun soha bo‘yicha ayrim ma’lumotlarni keltirib o‘tmoqdamiz.

1. NEFT VA GAZ KIMYOSI FANININIG MAZMUNI, PREDMETI VA METODI

1.1.NEFT VA GAZ SANOATI HAQIDA MA'LUMOT

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

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

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

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

Tabiiy gazdan asosan polimer materiallar polietilen, polivinil-xlorid, nitril, akril kislota va undan xalq xo`jaligi uchun juda zarur bo`lgan nitron tolasi olinadi.

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

Zavodning umumiy quvvati yiliga 2,5 mln. tonna neft va gaz kondensati aralashmasini qayta ishlashga mo`ljallangan. BNQIZ UKda avtomobil benzinlarining etilsiz markalari Ai–80 TSh 39.3–203:2004 standarti asosida, Ai–91, Ai–95 markalari TSh 39.3–200:2003 standarti asosida, Djet A–1 rusumli aviasion yoqilg`i O'z DSt 1117:2007 standarti asosida, EKO rusumli dizel yoqilg`ilarining yozgi va qishki navlari O'z DSt 1134:2007 standarti asosida, S4–135/220 rusumli uglevodorodli erituvchi TSh 39.3–235:2007 standarti asosida, topka mazutlarini 40 va 100 markalari GOST 10585–99 standarti asosida, suyultirilgan gaz GOST 20448–90 standarti asosida va texnik oltingugurt GOST 127.1–93 standarti asosida ishlab chiqarilmoqda.

1-jadval.

AI-80 va AI-91 etillanmagan avtomobil benzinlari tavsiflari

№	Asosiy ko`rsatkichlar	AI-80 avtobenzini TSh 39.3-203:2004	AI-91 avtobenzini TSh 39.3-200:2003
1	Detanasion barqarorligi: Oktan soni, kam emas	80,0	82,5
2	Benzin dm^3 dagi qo`rg`oshin konsentrasiyasi, g ko`p emas	0,0013	0,010
3	Fraksion tarkibi: haydashni boshlanish harorati, ^oC, kam emas	35	35
	Benzinning 50% haydalish harorati, ^oC, yuqori emas	120	120
	Qaynash harorati oxiri, ^oC, yuqori emas	215	215
4	Benzin to`yingan bug` bosimi, kPa, ko`p emas	66,7	66,7
5	Oltingugurt massa miqdori, ^oC, yuqori emas	0,05	0,05
6	Benzolni hajmiy qismi, ^oC, yuqori emas	5,0	5,0

Zavodga xom ashyo asosan «Muborakneftegaz» USHK, «Muborak GQIZ» USHK, «Sho`rtan GKM» USHK, «Ustyurtgaz» USHK, «Ko`kdumaloqgaz» QK, «Hisorneftegaz» QK, «Sho`rtangazmahsulot» QK, «Jarqo`rg`on neftni qayta ishlash» QK, «Uz Gazoil» OHJ, «Uz–Kor–Gas» OHJ Qklar tomonidan etkazilib turiladi.

Quyida hozirgi kunda Buxoro neftni qayta ishlash zavodida ishlab chiqarilayotgan mahsulotlar tavsifi va fizik-kimyoviy ko`rsatgichlari keltirigan.

2-jadval.

Reaktiv dvigatellar uchun aviasiya yoqilg`isi TS-1 (ГОСТ 10227-86) tavsifi

№	Asosiy ko`rsatkichlar	standart
1	Zichligi 20 ^{o}C da, kg/m^{3}, kam emas	775
2	Fraksion tarkibi:	
	Haydalishning boshlang`ich harorati, $^{o}$C, ko`p emas	150
	10% haydalish haroarti, ^{o}C, ko`p emas	165
	50% haydalish haroarti, ^{o}C, ko`p emas	195
	90% haydalish haroarti, ^{o}C, ko`p emas	230
	98% haydalish haroarti, ^{o}C, ko`p emas	250
3	Quyi yonish issiqligi, kDj/kg, kam emas	42900
4	Tutamasdan yonish balandligi, mm, kam emas	25
5	Yopiq tigelda alangalanish harorati, ^{o}C, past emas	28
6	Kristallanish boshlang`ich harorati, ^{o}C, yuqori emas	-50
7	Aromatik uglevodorodlar massa miqdori, %, ko`p emas	22
8	Merkaptan oltingugurt massa miqdori,%, ^{o}C, ko`p emas	0,005

3-jadval.

Djet A-1 gaztrubinali dvigatellar uchun aviasiya yoqilg`isi (O’zDSt 1117:2007)

№	Asosiy ko`rsatkichlar	standart
1	Aromatik uglevodorodlar massa miqdori, %, ko`p emas	0,003
	Merkaptan oltingugurt massa miqdori,%, ^{o}C, ko`p emas	
	Doktor namunasi	manfiy
2	YOpiq tigelda alangalanish harorati, ^{o}C, past emas	38
3	Muzlash harorati, ^{o}C, past emas	-47,0
4	Quyi yonish issiqligi, mDj/kg, kam emas	42,80
5	Tutamasdan yonish balandligi, mm, kam emas	25
6	Djeftot qurilmasida 260^{o}C da 2,5 soat davomida termooksidlanishga barqarorligi: Bosimning kamayishi kRa (mm Hg), ko`p emas	3,3 (25)
	FSTM Kalorimetrik shkala bo`yicha trubani ajratish nomeri, kam	3
7	Solishtirma elektr o`tkazuvchanlik yoqilg`i uchun, pS/m: antistatik qo`ndirma, chegarasi	50-600
	Qo`ndirmasiz, ko`p emas	10
8	Moylash qobiliyati (dog`ning yoyilish diametri), mm, ko`p emas	0,85

4-jadval.

EKO YO yozgi va EKO Q (O'zDSt 1134:2007) qishgi dizel yoqilg`ilari tavsifi

№	Asosiy ko`rsatkichlar	EKO L	EKO Z
1	Setan soni, kam emas	50,0	50,0
2	Zichligi 20 ^{o}C da, kg/m^{3}, kam emas	860	860
3	Fraksion tarkibi: 50 % haydalish harorati, ^{o}C, yuqori emas	280	280
	90 % haydalish haroarti, ^{o}C, yuqori emas	360	360
4	Qotish harorati, ^{o}C, yuqori emas	-10	-25/-35/-45
5	Loyqalanish harorati, ^{o}C, yuqori emas	-	-5/-15/-35
6	Filtrlanish harorati chegarasi, ^{o}C, yuqori emas	-	-15/-25/-35
7	Oltingugurt massa miqdori,% I tur	0,10	0,10
	II tur	0,05	0,05
	III tur	0,01	0,01
8	YOpiq tigelda alangalanish harorati, ^{o}C, past emas -gaz turibinali va teplovoz va paraxod dizellar uchun	62	62
	-umumiy maqsadlar uchun dizellar	40	40

5-jadval.

Bug` qozoni va texnologik qurilmalar uchun yoqiladigan 100 markali mazut (ГОСТ 10585-99) tavsifi

№	Asosiy ko`rsatkichlar	standart
1	Qovushqoqlik 80 ^{o}C da, ko`p emas, solishtirma	8,0
	Yoki kinematik qovushqoqlik, m^{2}/s. (sST)	59,0·10^{-6} (59,0)
2	Kul miqdori mazut uchun, %, ko`p emas	
	Kam kulli	0,04
	Kulli	0,12
3	Mexanik aralashmalarning massa miqdori,%, ko`p emas	0,5
4	Ochiq tigelda alangalanish harorati, ^{0}S da, kam emas,	90
5	Qotish harorati, ^{0}S da, yuqori emas,	10
	Neft parafinlaridan olingan mazut uchun	25
6	YOnish issiqligi (quyi), kDj/kg, kam emas Mazutning turlari uchun	
	I,II,III va IV	40740
	V,VI va VII	39900

6-jadval.

Lak bo`yoq sanoatida ishlatiladigan S 4 -135/220 uglevodorodli erituvchi tavsifi

№	Asosiy ko`rsatkichlar	standart
1	20 ^{o}C li zichligi, g/sm^{3},	0,754-0.820
2	Fraksion tarkibi:	
	Dastlabki qaynash harorati ^{o}C, past emas.	135
	200 ^{o}C da haydalishi, %, kam emas	98
	Kolbadagi qoldiq ,%, ko`p emas.	2,0
3	Ochiq tigelda chaqnash harorati, ^{o}C, past emas	30
4	Ksilol bo`yicha uchuvchanlik, g	2,0-4,5

7-jadval.

Ma`ishiy xizmat iste`moli va sanoat maqsadlarda yoqilg`i sifatida SPBT uglevodorodli siqilga gaz (ГОСТ 20448-90) tavsifi

№	Asosiy ko`rsatkichlar	standart
1	Komponentlarning massa miqdori,%, butanlar va butilenlar yig`indisi, ko`p emas	60
2	20^{o}C dagi suyuq qoldiq hajmiy miqdori,%, ko`p emas	1,6
3	Vodorod sulfid va merkaptanli oltingugurt massa miqdori, %, ko`p emas	0,013
	Vodorod sulfid miqdori, g	0,003

Respublikamizda neft kimyosi va organik sintez moddalarini olishni ko`paytirish maqsadida 17 fevral 1998 yil «O`zbekneftegaz» Milliy Xolding Kompaniyasining mustaqillik yillaridagi eng muvaffaqiyatli loyihalaridan biri hisoblangan SHo`rtan gaz kimyo majmuasini loyihalash, qurilmalarini etkazish, o`rnatish va ishga tushirish bo`yicha dunyoning neft va gaz sohasidagi ko`zga ko`ringan «AVV Lummus Global» (AQSH), «ERMAFA», «Fisher» (Germaniya), «ABB Soimi» (Italiya), VNIIGaz, «Soyuzvneshtrans» (Rossiya), «Mitsui&Co.Ltd», «Nissho Iwai Corp.», «Toyo Engineering Corp.» (YAponiya) xorijiy kompaniyalari bilan hamkorlikda shartnoma imzolandi. 2001 yil oxirida SHo`rtan gaz kimyo majmuasi ishga tushirildi va 2002 yil 15 avgustidan birinchi o`zbek polietileni chiqarildi.

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

Sho`rtan gaz kimyo majmuasi umumiy quvvati yiliga 4,2 mlrd. m$^{3}$ tabiiy gazni qayta ishlashga mo`ljallangan bo`lib, ular asosida– donador polietilen (125 ming tonna); – suyultirilgan gaz (137 ming, tonna); – gazkondensati (103 ming tonna); – donador oltingugurt (4 ming tonna) ishlab chiqarilayapti. SHo`rtan gaz kimyo majmuasida ishlab chiqarilayotgan barcha polietilen mahsulotlari ekologik va

gigienik sertifikatlarga egadir. Zavod mahsulotlariga 2005 yil Halqaro ISO–9001 sifat sertifikati berildi.

Sho`rtan gaz kimyo majmuasi mahsulotlarining 70 % i Ovropa mamlakatlari (Italiya, Gollandiya, Polsha, Vengriya, Turkiya), Osiyo (Eron, Pokiston, Xitoy) va MDH davlatlari (Rossiya, Ukraina, Ozarbayjon, Qirg`iziston, Tojikiston) ga eksport qilinmoqda.

«O`zbekneftegaz» MXK «Petronas» (Malayziya) va «Sasol» (JAR) bilan hamkorlikda SHo`rtan GKM tozalangan metani bazasida GTL texnologiyasi bo`yicha sintetik suyuq yoqilg`i ishlab chiqaruvchi qo`shma korxona qurilishi, qiymati 2,8 mlrd. dollar bo`lgan loyiha asosida 2017 yilda ishga tushiriladi. Loyihadagi zavod yiliga 3,5 milliard metr kub gazni qayta ishlab, 672 ming tonna dizel yoqilg`isi, 278 ming tonna aviakerosin, 361 ming tonna nafta hamda 63 ming tonna suyultirilgan gaz ishlab chiqarishga mo`ljallangan. Bu esa, Evro–4 va Evro–5 standartlariga javob beruvchi dizel yoqilg`isi, kerosin, nafta va suyultirilgan gaz ichki bozor va eksportga chiqarilishi rejalashtirilgan.

Hozirgi vaqtda Respublikamizda yoqilgi energiyasiga bo`lgan talabni to`la qondirishda «O`zbekneftegaz» Milliy xolding kompaniyasi asosiy o`rin tutadi. Kompaniya 154 korxona va tashkilotni o`z ichiga olib, ulardan 87 tasi aksionerlik hamda 67 tasi davlat korxonalaridir.

«O`zbekneftegaz» tizimida 8 ta yirik kompaniya faoliyat yuritadi: «O`zgeoneftgaz qazib chiqarish», «O`zneftgaz-burg`alash», «O`zneftni qayta ishlash», «O`zneftmahsulot», «O`zneftgazqurilish» va boshqalari neft va gaz sanoatida muhim rol o`ynovchi kompaniyalardir, ya`ni «O`zneftgazmash», «O`zneftgazhimoya-ta`minot», «O`zneftegazaloqa», «O`ztashqineftegaz».

Hozirda Respublikamizda jahon sifat andozalariga mos keluvchi tayyor neft mahsulotlarini tashqi bozorga chiqarilyapti.

O`zbekistonda neft kimyosi rivojlanishi tarixiga hissa qo`shgan olimlar. O`zbekistonda birinchi neftni fraksion tarkibini o`rganish bo`yicha kimyoviy laboratoriya Toshkent shahrida N.B. Teyx tomonidan tashkil etildi va bu laboratoriyada 1931 yilgacha ilmiy izlanishlar olib borildi.

Toshkent davlat universitetida professor S.N. Naumov rahbarligida o`lkamizdagi neftlarni o`rganish tashkil qilindi, so`ngra bu ilmiy izlanishlar S.L. Gusinskaya tomonidan davom ettirildi.

1932 yilda Respublika Fan qo`mitasi tashkil etildi va uning negizida 1940 yil yanvarida O`zbekiston fanlar akademiyasi tashkil topdi. Fanlar Akademiyasi tarkibiga Kimyo instituti ham kirdi, bu institutda neftning uglevodorod tarkibini aniqlash va neft mahsulotlarini sifatini yaxshilash usullarini ishlab chiqish bo`yicha muhim ilmiy izlanishlar olib borildi.

1941-1945 yillarda O`zbekistondagi neftlarni o`rganish bo`yicha guruh tashkil etildi. Urish davrida kimyo institutida N.D. Ryabova rahbarligida suyuq yoqilg`ilarni olish va ularni o`rganish laboratoriyasi tashkil etildi. 1943 yil noyabrida O`zFA kimyo institutida ko`mir va neft kimyosi, organik sintez, tabiiy birikmalar kimyosi va boshqa bir qator laboratoriyalar tashkil etildi. Institutda kimyo fani va texnologiyalari barcha sohalari bo`yicha fundamental izlanishlarni olib borish jadallashtirildi, shuningdek G.X. Xodjaev rahbarligida neftni uglevodorod tarkibini

o`rganish, A.S. Sultonov rahbarligida organik sintez va neft kimyosi sanoati uchun yangi katalizatorlarni yaratish ishlari bo`yicha tadqiqotlar olib borildi.

1965 yilda E A Aripov rahbarligida adsorbsiya laboratoriyasida mahalliy xom ashyolar asosida adsorbentlar yaratildi va ular neft mahsulotlari adsorbsiyasini yaxshilash uchun ishlatildi.

N.D. Ryabova va uning ilmiy xodimlari prof. B.N. Xamidov va prof. G.R. Narmetovalar adsorbsiya laboratoriyasida neft va gazokondensatlar tarkibi va xossalarini o`rganish, hamda neft va gazokondensat fraksiyalardan turli neft mahsulotlari olish maqsadida yangi adsorbentlar qo`llab, ularni tahlil qilish va ajratish bo`yicha katta amaliy ishlarni amalga oshirdilar.

Hozirgi vaqtda Respublikamiz neft kimyosi va texnologiyasi rivojiga ko`plab olimlar o`z hissalarini qo`shmoqdalar.

Professor SH.M. Saydaxmedov mahalliy xom ashyolar asosida neft moylarini olish, professor I.M. Saydaxmedov dizel yoqilg`ilari sifatini yaxshilash, neftning kolloid xossalarini o`rganish, professor N. YOdgorov neft kuduqlaridan neft chiqimini yaxshilashda polimer gidrogellardan foylanish, professor O.M. YOriev neft va neft mahsulotlari uchun geterohalqali birikmalar asosida depressor qo`ndirmalar sintezi va ularning tadqiqi bo`yicha ilmiy izlanishlar samarali olib borilmoqda

1.2. NEFT VA GAZNING PAYDO BO’LISHI TO’G’RISIDA TUSHUNCHA.

Neft va gazning paydo bo‘lishi haqidagi nazariyalar

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

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

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

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

Neftning mineralli kelib chiqishi gipotezalari

Neftning barcha mineralli kelib chiqish gipotezalarini uglevodorodlar, kislorod, oltingugurt va azot saqlagan neftning komponentlari oddiy dastlabki moddalar – C, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O va radikallardan yuqori haroratlarda sintez qilish g‘oyasi birlashtirildi.

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

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

yoki umumiy holda

$$MC_m + m\,H_2O \rightarrow MO_m + (CH_2)_m$$

D.I.Mendeleevning fikricha, hosil bo‘lgan gaz holidagi uglevodorodlar yer qatlamining yuqoridagi sovuq qismiga ko‘tarilib, u yerda kondensirlangan va g‘ovak qoldiqli jinslarda to‘planib turgan. O‘sha vaqtda chuqurlikdagi jinslarda ham metall karbidlari ma’lum bo‘lmagan. Hozirgi vaqtda D.I.Mendeleev taxmini tasdiqlandi, karbidlar (Fe_3C, TiC, Cr_2C_3, WC, SiC) topilgan. Ammo ular juda katta uyumlarni hosil qilmaydi, bu juda kichik (millimetrning ulushlari) juda kam uchraydigan va jinslarda tarqalgan mineral qo‘shimchalardir. Shuning uchun tabiatda ma’lum bo‘lgan juda ko‘p miqdorda uglevodorodlarning hosil bo‘lish jarayonini bu nuqtai–nazardan tushuntirish juda qiyin. Shubhasiz suv yuzadan katta chuqurlikka sizib o‘ta olmaydi. Ammo bu muhim emas, chuqurlikdagi jinslarning flyuid fazasi ma’lum sharoitlarda o‘zida suvni saqlaydi, shuning uchun uning karbidlar bilan o‘zaro ta’siri mumkin bo‘lgan narsadir. Ehtimol oddiy uglevodorodlarning hosil bo‘lishi ham mumkin, ammo katta miqdorda emas.

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

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

N.A.Kudryavsevning tushunchalari eng katta mashhurlikka ega bo‘ldi. Ular vaqt davomida ancha o‘zgarib turdi, ammo ularning mohiyati shundan iboratki, yerning chuqur zonalarida neft va gaz H_2, CO, CO_2 va CH_4 aralashmasidan uglevodorodlarni CO va H_2 dan to‘g‘ridan – to‘g‘ri sintez qilish reaksiyasi natijasida hamda =CH, $–CH_2$, CH_3 radikallarning polimerlanishi natijasida hosil bo‘ladi.

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{200^\circ C} CH_4 + H_2O$$

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

Bu fikrlarga yaqin bo‘lgan fikrlar boshqa Rossiya olimlari – V.B.Porfirev, P.N.Kropotkin, E.B.Chekalyuk hamda AQSH tadqiqotchisi T.Gold tomonidan bildirilgan.

Neftning abiogen sintezi isbotini topish maqsadida ba’zi tadqiqotchilar sintetik yoqilg‘ilarni sanoatda olish jarayonlariga (Fisher–Tropsh sinteziga o‘xshagan) murojaat qilganlar. Ammo neftning tarkibi to‘g‘risidagi bilimlar chuqurlashgani sari tabiiy va sintetik uglevodorodli aralashmalarning tarkibidagi chuqur farqlar yaqqol ko‘rina boshladi. Sintetik uglevodorodli aralashmalarda neftlarda bo‘lgan murakkab tuzilgan uglevodorodli molekulalar, tirik modda komponentlarining to‘yingan struktur analoglari – yog‘ kislotalar, terpenlar, sterollar va boshqalar deyarli yo‘q. Neftning mineralli kelib chiqish gipotezasi tarafdorlarining bir qator argumentlari termodinamik hisoblashlarga asoslangan. E.B.CHekalyuk neft hosil bo‘lish haroratini ba’zi izomer uglevodorodlar orasidagi nisbatlar bo‘yicha aniqlashga harakat qilgan, bunda u yuqori haroratli sintez termodinamik muvozanatli aralashmalarning hosil bo‘lishiga olib keladi deb faraz qildi. Bunday yo‘l bilan hisoblangan neftni hosil qilish harorati 450–900 ^{0}C ni tashkil etdi, bu yerning yuqori mantiyasi chegarasidagi 100–160 km chuqurlikdagi zonaning haroratiga to‘g‘ri keladi. Ammo xuddi o‘sha neftlarning boshqa izomer juftlari uchun hisoblashlar haroratning boshqa qiymatlarini (100 dan 20000 ^{0}C gacha) beradi, bu qiymatlar yer qobig‘i va mantiyasi sharoitida haqiqiy emas. Hozirgi vaqtda neftlarning izomer uglevodorodlari muvozanatda bo‘lmagan sistemalar ekanligi isbotlangan. Ikkinchi tomondan, yuqori bosimlar sohasida bir necha (o‘n ming paskal) uglevodorodlar termodinamik xossalarining hisoblashlari haddan yuqori ekstrapolyasiyalarga murojaat qilishga to‘g‘ri kelganligi uchun ancha shartlidir. Asosan yerning chuqurlikdagi sharoitlarida C va H_2 bo‘lganda CH_4 ning gomologlarining hamda ba’zi yuqori molekulali moddalarning sintezi sodir bo‘lishi ham mumkin. Tarkibi bo‘yicha shunday murakkab va qonuniyatli uglevodorodlar, azot, oltingugurt va kislorod saqlagan birikmalardan tarkib topgan tabiiy neftning mineralli sintezining mumkinligini isbotlab beradigan yetarli darajada na nazariy, na eksperimental ma’lumotlar yo‘q. Tabiiy neft optik faollikga ega va

molekulyar hamda izotopli darajada ko‘pgina belgilari bilan organizmning tirik moddasi va cho‘kindi jinslarning bioorganik moddasiga o‘xshaydi.

Yaqinda muhim izotop ma’lumotlar olingan bo‘lib, ular ham cho‘kindi qatlamlarda neft–gaz uyumlarining hosil bo‘lishida mantiy moddalarning roli uncha katta emasligi to‘g‘risida dalolat beradi. Ma’lumki, uglevodorodlarning uyumlarida doimo ko‘p bo‘lmagan miqdorda geliy saqlanadi (odatda foizning o‘ndan bir ulushidan ko‘p emas). Mantiyadagi geliy uchun $^3N:^4N \sim 1{,}2 \cdot 10^{-5}$, cho‘kindi jinslar uchun $1–3 \cdot 10^{-8}$ dan ko‘p emas, ya’ni ming marta kam nisbat xarakterlidir. CH_4 miqdorining geliyga mantiyada nisbati 10 ga yaqin. Bu ma’lumotlardan ko‘rinib turibdiki uglevodorodlarning uyumlarida mantiyadan kelib tushgan geliyning ulushi ko‘pgina hollarda umumiy miqdoriga hisoblaganda 1 % dan yuqori emas, mantiy metanining ulushi esa – 0,1 % dan yuqori emas. Ko‘rinib turibdiki, CH_4 mineralli hosil bo‘lishi yer qa’rida haqiqatdan sodir bo‘ladi, ammo uning ulushi undan farqli o‘laroq yuqori molekulali uglevodorodlarning neft–gazli uyumlarning cho‘kindi qatlamlarida juda kamdir.

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

Neftning organik kelib chiqish to‘grisidagi tushunchalarining rivojlanishi

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

Engler (1888 yil) seld yog‘ini haydashda jigarrang moylarni, yonuvchan gazlarni va suvni hosil qildi. Moylarning yengil fraksiyalarida S_5 dan S_9 gacha uglevodorodlar, >300 ^{0}C dagi fraksiyada parafinlar, naftenlar, olefinlar va aromatik uglevodorodlar saqlagan. Neftning hayvon yog‘laridan hosil bo‘lish gipotezasi vujudga keldi.

1919 yilda N.D.Zelinskiy ko‘lning sapropelli balchig‘ini haydashga duchor qildi, bu balchiq to‘liq o‘simlik materialidan lipidlarning miqdori ko‘p bo‘lgan planktonli yo‘sin (suvda o‘sadigan ko‘kat)larning qoldiqlaridan tarkib topgan edi. Bunda koks, smolalar, gaz va pirogenetik suv hosil bo‘lgan edi. Gaz CH_4, CO_2, H_2 va H_2C dan tarkib topgan edi. Smolada benzin, kerosin va og‘ir smolali moddalar bor

edi. Benzinda alkanlar, naftenlar va arenlar aniqlangan edi; kerosinda siklik polimetilen uglevodorodlar ko‘pchilikni tashkil qilgan edi. Hosil qilingan uglevodorodlarning aralashmasi ko‘p jihatdan tabiiy neftga o‘xshash edi, og‘ir fraksiyalar optik faolikga ega edi.

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

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

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

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

Keyinroq ma’lum bo‘lishicha unda plaktonli yo‘sinlarning mayda qoldiqlaridan tarkib topgan odatda sapropelli material ko‘pchilikni tashkil qilar ekan. Cho‘kindi loyli jinslarda uning o‘rtacha konsentratsiyasi 1 % dan kamroq ammo neftli sanoat bilan bog‘liq bo‘lgan bir qator bituminoz slanslarda 5–6 gacha va hatto10–20 % gacha bo‘ladi.

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

Dengiz plaktonli organizimlari va balchiqli bakteriyalarni tekshirish shuni ko‘rsatadiki ular ko‘p miqdorda o‘z tarkibida ilpidli materialni saqlaydi (ba’zida 40 % gacha), ulardan uglevodorodlar hamda kam miqdorda uglevodorodlarning o‘zlari –

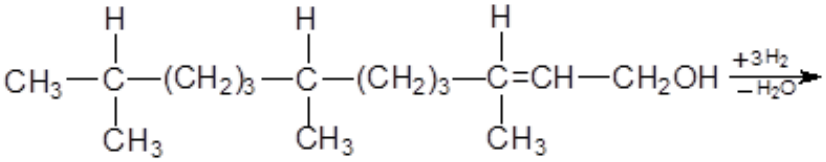
0,06 % gacha oson hosil bo‘ladi. Dengiz balchiqning organik moddasida 3–5 % gacha bituminoz moddalar va 0,5 % gacha bo‘lgan uglevodorodlar aniqlangan shu bilan birga ular neft uning xarakterli bo‘lgan sinf alkanlar, nadetenlar va arenlar bilan ifodalangan ular neftdan farq qilib tarkibida engil benzinli fraksiyalarni saqlamaydi. 100–150 ^{o}S gacha bo‘lgan harorat va 2–3 km ga cho‘ktirishni o‘zida sinagan cho‘kindi jinslarning sapoprelli organik moddasini o‘rganish shuni ko‘rsatdiki, uning tarkibida allaqachon 10–20 % gacha bituminoz moddalar (moylar, smolalar, asfaltenlar), 10–12 % uglevodorodlar shu jumladan 2–3 % gacha past harorotda qaynaydi–ganlar (S_6–S_{14}) uglevodorodlar bor.

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

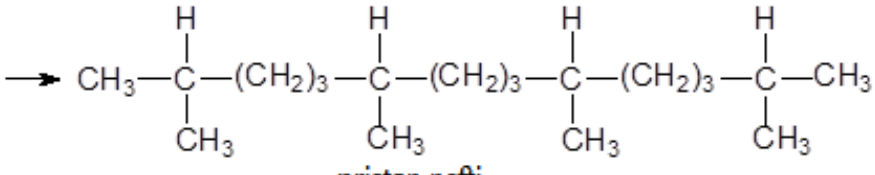
Tafsilli tekshirishlar natijasida M.B.Vassoevich tomonidan mikroneft deb atalgan cho‘kindi jinslarning tarqoq organik moddaning uglevodorodlari va uning konlaridagi neftlar o‘rtasida ko‘p o‘xshashliklar borligi aniqlandi. Neftlarda tirik moddalardan meros qolgan biomolekulalarning (kimyoviy paleontologikga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

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

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



fitol xlorofila



pristan nefti

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

Juda ko‘p «biomarkerlar» cho‘kmalarning organik moddasida va neftlarda steran va triterpanlar turidagi politsiklik uglevodorodlar bilan xususan gopanlar bilan ifodalanadi. Ularning ko‘pchiligi so‘zsiz barcha tirik organizimlarda eng oddiy sianobakteriyalardan tortib yuqori sut emizuvchilariga qadar bo‘lgan steroidlar va

triterpenoidlar kabi biomolekulalarga xos bo‘lgan hosilalar bo‘lib hisoblanadi va muhim biokimyoviy ahamiyatga ega. Ularga xolesterin, fitosterin va boshqalar kiradi.

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

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

$$C_{16}H_{32}O_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + CO_2$$

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

Shunday qilib molekulyar darajada va «biomarketlar» borligining ko‘pgina belgilari bo‘yicha organizimlarning tirik moddasi, neft hosil qiluvchi jinslardagi cho‘kindilarning organik moddasi va uyumlardagi neftlar orasida bog‘liklik kuzatiladi. Tirik moddadan meros qilib olishga biogenli molekulyar strukturalarning umumiy miqdori neftlarda ba’zida ularning massasiga hisoblaganda 30 % tashkil qiladi.

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

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

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

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

Neft va gazning hosil bo'lishi to'g'risida hozirgi zamon tushunchalar

Ma'lumki sapoprelli slanslar 150–170^{o}C gacha qizdirilsa ekstrfaol (ekstrafaol) moddalar chiqishining oshishiga olib keladigan organik moddaning kuchsiz termik parchalanishi boshlanadi, 200^{0}C da ekistrfaol moddalar ko'proq hosil bo'ladi, 370–400^{0}C da 1 soat davomida qizdirganda slanets organik moddasining 60–80% eruvchan holatga o'tadi. Neft uglevodorodlarining barcha asosiy sinflarini va CO_2, CH_4, H_2S, hamda pirogenetik suvni saqlagan ko'pgina smolali–asfalten moddalar hosil bo'ladi.

Xuddi shunday termik parchalanish jarayoni (yoki termokatalitik) tabiiy sharoitlarda sopoprelli organik moddani saqlagan qatlamlarni ularning ustida to'planayotgan yosh cho'kmalarning tagiga cho'ktirishda sodir bo'ladi. Ammo tabiiy sharoitlarda u juda sekin sodir bo'ladi, odatda cho'kmalarning 50–100 dan 300 m/mln. yil cho'kish tezligi bilan hosil bo'lgan uyumlari ko'p qismining tarqalishi va 150–160^{0}C gacha harorat bilan xarakterlanadigan 2–3 km chuqurlikga tushish 10 dan 60 mln. yilgacha amalga oshadi. Harorati 1^{0}C ga 60–400 ming yil vaqt ichida ko'tariladigan soporelli organik moddaning bunday sekin tabiy termik o'zgarishning «texnologik» jarayonini tasavvur qilish juda qiyin, ammo o'tkazilgan tabiy sharoitlarda mumkin isbotlandiki tabiiy sharoitlarda u haqiqatdan ham to'plangan cho'kmalarning kuchli qatlamlari bilan to'ldirilgan chuqurliklarda juda keng amalga oshadi.

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

Organik moddaning gazli fazasi tarkibida bu bosqichda hosil bo'ladigan uglevodorod (IV) –oksidning miqdori metan va uning gomologlarining miqdoriga qaraganda ancha ko'p. Organik moddaning molekulyar sturukturasi bu bosqichda uncha destruksiyalanmaydi. Faol neft hosil bo'lish jarayonning har qanday davomiyligida 400–600 mln. yilgacha sodir bo'lmaydi. Harorat 50–70^{0}C gacha (ehtimol, hato 90^{0}C gacha) bo'lganda organik modda molekulyar strukturasining destruksiyalanish reaksiyasining faollanish bo'sag'asiga hali erishilmagan va har qanday uzoq davom etadigan geologik vaqt harorat yetishmasligini qoplay olmaydi.

Ancha chuqur bo'lgan zonada (2,5–3 km gacha 90–100–150 ^{0}C gacha bo'lgan haroratda) sapoprelli organik moddaning termik o'zgarish jarayonining yo'nalishi tamoman o'zgaradi. Kerogenda uglerod miqdori bir oz o'zgarganda vodorodning miqdori ancha o'zgaradi; Xloroformin bitumoidning konsentratsiyasi tez va ancha oshadi hamda maksimumga yetadi shu jumladan yuqori molekulali neft uglevodorodlarining (C_{15}-C_{45}) ham, benzinli fraksiyaning past haroratda qaynaydigan uglevodorodlari (C_6–C_{14}) hosil bo'ladi va maksimal konsentratsiyaga organik moddaning gazli fazasi tarkibida metan gomologlarining (C_2–C_5) konsentratsiyasi maksimumga yetadi; CH_4 ning miqdori hozircha ko'p emas.

Bitumoidning ko'pgina qismining va neft uglevodorlarining geologik ma'noda tez hosil bo'lishi bosqichini N.B.Vassoevich neft hosil bo'lishning bosh fazasi deb atadi (NHBF). 150–160 ^{0}C gacha bo'lgan haroratlar zonasida neft hosil bo'lishning

bosh fazasining yoshi 10–20 mln. yil bo‘lgan «yosh» cho‘kmalarida ham to‘liq amalga oshishga ulgurdi, bundan ham qadimgi bo‘lgan qatlamlarda esa xususan ko‘rib turganimizday, geologik vaqt masshtabida tabiiy sharoitlarda bitumoid va neft uglevodorlarining hosil bo‘lishi bilan boradigan kerogen molekulyar sturukturasining ancha faol destruksiyalanish jarayoni laboratoriya sharoitidagiga qaraganda 2–2,5 marta past bo‘lgan haroratda bir necha milliondan ko‘p bo‘lmagan vaqt davomida amalga oshadi.

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

Neft hosil qilishning bosh fazada hosil bo‘lgan asfalten smolali va neft uglevodorodlarining aralashmasi elementli va guruhli tarkibi bo‘yicha A.F.Dobrenskiy tomonidan sapoprelli moddaning neftga aylanishidagi oraliq bosqich deb qaralgan astfalstlarga o‘xshaydi. Tabiy ma’lumotlar bo‘yicha qayd qilinadigan neftning hosil bo‘lish manzarasi bu fikrlarga to‘liq javob beradiganday. Ammo neft hosil bo‘lish keyingi borish jarayoni A. F. Dobrenskiy faraz qilganday emas balki boshqacha rivojlanadi. Qattiq kerogendan ko‘p miqdorda asfaltsmolali moddalar va past haroratda qaynaydiganlar ham kiritilgan neft uglevodorodlari hamda gazlarning (S_1, S_2 –S_5 , SO_2, H_2S, N_2) hosil bo‘lishi hajmning bir necha marta oshishi bilan sodir bo‘ladi. Buning natijasida yuqorida yotgan qatlamlar og‘irligi ta’sirida zichlashayotgan loyli jinslarda anomal yuqori bosimlar vujudga keladi, bu bosimlar qo‘shni g‘ovakli suvga to‘yingan qumtoshlardagi normal gidrostatik bosimdan 20–30 MPa ga yuqori bo‘ladi. Kritik bosimga yetganda vaqt–vaqti bilan loyli jinslarning mikroyoriqlar hosil bo‘lishi bilan boradigan flyuido uzilishlari va siqilgan neft hamda gazli uglevodorodlarning suvga to‘yingan qumtoshlarga irg‘itilishi bilan sodir bo‘ladi, u yerda ularning akkumulyasiyalanishi (to‘planishi) dan neftning uyumlari hosil bo‘ladi.

Kerogenda bituminoz moddalar va uglevodorodlar konsentratsiyasining tez oshishi 2,5–3 km gacha bo‘lgan chuqurlashgan zonada qayd qilinishiga sabab shuki ularning chuqurlik va haroratning o‘sishi bilan eksponensial o‘sib borayotgan generatsiyalanish (paydo bo‘lish) tezligi uglevodorodlarning loyli jinslardan

emigratsiyalanish tezligidan yuqori bo‘ladi. So‘ngra neft uchun dastlabki lepidli materialning konsentratsiyasi kamayishi sari uglevodorodlar generatsiyasining tezligi ancha pasayadi ularning emigratsiyalanish tezligi esa oshadi bu esa uglevodorodlarning hosil bo‘lish tezligidan yuqori bo‘lib avval o‘sishning to‘xtashiga so‘ngra esa 2,5–3 km dan chuqurroqda bo‘lgan organik moddadagi neft uglevodorodlari va bitumoidlar konsentratsiyasining tez tushishiga olib keladi.

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

Juda kam miqdorda qolayotgan bitumoid asosan chuqurlik va haroratning o‘sishi bilan alkan va arenlarning miqdri oshib boradigan va kamayib boradigan siklanlardan tarkib topgan uglevodorodlar bilan ifodalangan.

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

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

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

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

Sapoprelli organik moddaning termik o‘zgarishlari va olingan eksperimental malumotlarga binoan neft uglevodorodlari emigratsiyalanish jarayonining balansli hisoblashlari neft hosil bo‘lishining nazariy miqdoriy modelini yaratishtga yordam berdi. Neft hosil bo‘lishnning bosh fazasi neft uglevodorodlarning generatsiyasining maksimal tezligi bilan odatda 80–90 dan 150–180 ^{0}C gacha haroratda 2–3 km chuqurlik diapazonida harakterlanadi. Past geotermik gradientda chuqurlik bilan birgalikda harorat asta–sekin oshganda NHBF chuqurroq zonada taxminan 6–8 km gacha bo‘lgan chuqurlikda amalga oshadi. Hosil bo‘ladigan bitumoz moddalar va neft uglevodorodlarining umumiy miqdori 30% dan yuqori g‘ovakli qatlam

kollektorlariga emigratsiyalangan neftning miqdori sopoprelli organik moddaning daslabki massasining 20 % ni tashkil qiladi. Loyli neft hosil qiladigan jinslardan suvga to‘yingan g‘ovakli qatlamga chiqarilgan neftning qalqib chiqishi qatlamlarning ancha ko‘tarib turilgan joylaridan (antiklinal strukturalarda) asta–sekin neft to‘plamlarining xosil bo‘lishiga olib keladi. Neft hosil bo‘lishi va uning qatlamlarning shakllanishi shu bilan tugaydi.

Neft hosil qiladigan yotqizig‘lar keyinchalik cho’ktirilganda haroratning oshishi bilan kerogenning qoldig‘ida uglerod miqdorining ancha oshishi (95–97 % gacha) va vodorodning kamayishi (05–1 % gacha) kuzatiladi. Metamorflashayotgan kerogen massasining ancha yoqotilishi kuzatiladi. Empirik ma’lumotlarga binoan chuqurlik zonasida 3–6 km (harorat 200–260 ^{0}C gacha bo‘lganda) metanning organik modda tarkibidagi neft uglevodorotlariga nisbati bir necha o‘n martaga oshadi. Organik moddadagi CH_4 miqdorining maksimumgacha tez o‘sishi so‘ngra esa pasayishi qayt qilinadi. Nazariy balansli hisoblashlarga binoan bu bosqichda metanning asosiy qismi hosil bo‘ladi, ya’ni organik moddaning daslabki massasidan hisoblaganda 12 % gacha shu tufayli bu bosqich gaz xosil bo‘lishining bosh fazasi deyiladi.

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

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

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

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

1.3. NEFT VA GAZNING UMUMIY XOSSALARI.

Neftning kimyoviy tarkibi va u haqida qisqacha ma’lumot

Neft sarg‘ish, ko‘ng‘ir, qoramtir rangli moysimon suyuqlik, zichligi 0,73 dan 0,95 g/sm^3 gacha – 20 da +20 ^{0}C gacha haroratda qotuvchi juda murakkab tarkibli turli uglevodorodlar va geteroatomli organik birikmalar aralashmasidan tarkib topgan moddalar. U yuqori koloriyali yoqilg‘i (40000 dan 44000 gacha k/kg). Neftning

kimyoviy tarkibi asosan quyidagi elementlardan tashkil topgan : C 83–87 %; H 2–14 %; S 0,3–3 %; O 0,1–1,0 %; N 0,001–0,4%.

Bundan tashqari juda kam miqdorda metalloorganik birikmalar shaklida vanadiy, nikel temir, titan, kobalt, germaniy va boshqa elementlardan iborat bo‘ladi. Neft tarkibida uch turdagi suyuq va erigan holda qattiq uglevodorodlar, ushlaydi: alkanli uglevodorodlar (asosan to‘g‘ri zanjirli, C–1 dan C–30 gacha) neftda to‘yinmagan uglevodorodlar bo‘lmaydi, turli uzunlikdagi yon zanjirlari bo‘lgan siklopentan va siklogeksan hamda ularning hosilalari tipidagi monotsiklik naftenlar va di–, tri hamda politsiklik polimetilenli uglevodorodlar, (shu jumladan, yon zanjiri bo‘lganlari ham) aromatik uglevodorodlar, benzol va ularning gomologlari, naftalin, antratsen va uning gomologlari, naftearomatik gibrid uglevodorodlar va ularning hosilalari, neft, tarkibida u yoki bu sinf moddalarning ko‘pligiga qarab olti tipga bo‘linadi. Metanli (yoki alkanli), metanonaftenli, naftenli, metalonaftenoaromatik, naftanoaromatik va aromatik. Neftning yoshi aromatikdan metanli uglevodorodlarga o‘tgan sayin o‘sib boradi. Texnologik klassifikatsiyaga binoan neft 0,5% gacha oltingugurt saqlovchi kam oltingugurtli 0,51% dan 2% gacha oltingugurt saqlovchi oltingugurtli, 2% dan ortiq oltingugurt saqlovchi – ko‘p oltingugurtli, 1,5% gacha alkan saqlovchi kam alkanli 1,51 dan 6% gacha alkan saqlovchi–alkanli, 6% dan ko‘proq alkan saqlovchi ko‘p alkanli neftlarga bo‘linadi.

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

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

Neftdan uchuvchan uglevodorodlar: metan, etan, propan va butan (yo‘ldosh gaz) alohida ajratib olinadi va asosan, yoqilg‘i sifatida ishlatiladi. Bu aralashmani past haroratda fraksiyalab haydash yo‘li bilan undan yuqoridagi moddalarni ayrim–ayrim ajratib olish va olingan moddalardan sof organik birikmalar (monomer moddalar) sintezlash neftekimyo sanoatining eng asosiy vazifalaridandir.

8-jadval.

Suyuq neftni qaynash haroratiga qarab ajratilgan fraksiyalari

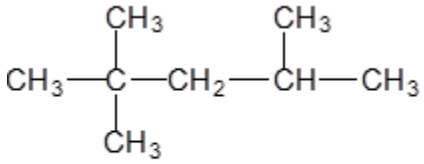
№	Fraksiya	Qaynash harorati ^{0}C
1	Petroley efir	20–60 ^{0}C
2	Solvint nafta	60–120^{0}C
3	Benzin	40–200 ^{0}C
4	Kerosin	175–325^{0}C
5	Gazoyl	300–500 ^{0}C
6	Vakuum–distilat	400 ^{0}C

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

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nCO_2 + (n+1)H_2O$$

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

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



izooktan yoki 2,3,4-trimetilpentan

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

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

1. Benzinga ba’zi moddalar qo‘shilsa, u bir me’yorda yonadi. Bu xil moddalardan tetraetilqo‘rg‘oshin $(C_2H_5)_4Rb$ keng ko‘lamda qo‘llanadi. Tetraetilqo‘rg‘oshindan benzinga 0,2–0,8 ml/l miqdorda qo‘shilganda benzinning oktan soni 80 gacha oshishi mumkin. Bunday benzin etillangan benzin deb ataladi.

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

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

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

Gazoyl yoki boshqacha d i z e l y o q i l g ‘ i s i ham deyiladi. U 250–300 ^{0}C da qaynaydi. Uning ko‘pchilik qismi krekingga uchratilib, benzin olinadi va dizel dvigatellarida yoqilg‘i sifatida ishlatiladi.

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

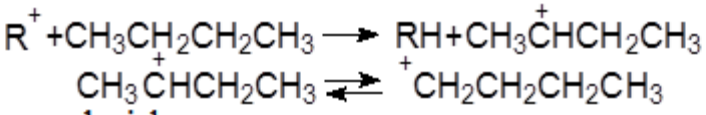
Izomerlanish. Benzin fraksiyasini reforming qilish, ya’ni tarmoqlangan uglevodorodlar miqdorini oshirish vaqtida katalizatorlar ishlatiladi. Bu xil katalitik reaksiyalarda molekulasida uglerod kationi bor oraliq moddalar hosil bo‘ladi. Masalan, 100 ^{0}C va undan yuqori haroratda alyuminiy galloid katalizatori ishtirokida butan izomerlari o‘rtasida tezda muvozanat vujudga keladi:

$$CH_3(CH_2)_2CH_3 \xrightleftharpoons{150^{o},\ AlBr_3} (CH_3)_3CH$$

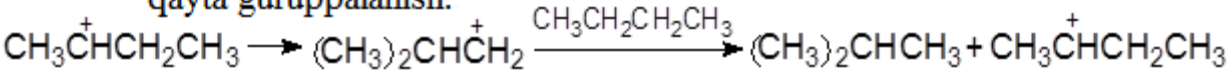
Toza alyuminiy bromid bu reaksiyaga katalizatorlik qila olmaydi, uning katalizatorlik ta’siri faqat oz miqdorda alkilgalogenid, spirt yoki alken va suv aralashmasi qo‘shilgandagina kuchayadi. Demak qo‘shimcha moddalar katalizator bilan reaksiyaga kirishib, uglerod kationlarini hosil qiladi va bu kationlar zanjirsimon reaksiyani boshlab beradi. Zanjirsimon reaksiya vaqtida yangidan hosil bo‘layotgan kationlar qayta guruhlanadi va so‘ng izomerlanadi. Tashabbuslanish (erkin radikal hosil bo‘lishi)

$$R{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^+AlC^-l_4$$

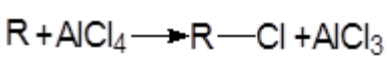
H ning o'tishi;



qayta guruppalanish:



zanjirning uzilishi;



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

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

9-jadval.

Neftning turli fraksiyalarini 1 soat davomida 425 ^{0}C da krekinglanganda hosil bo‘ladigan benzin miqdori

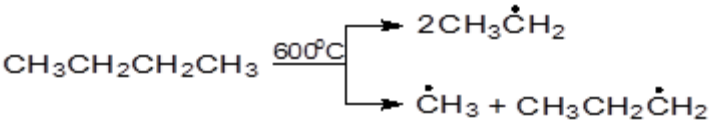
Neft fraksiyalari	Hosil bo‘lgan benzin miqdori %
Solvint neft	–
Kerosin	15
Gazoyl	16
Qoldiq	18
Og‘ir distillyat	22

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

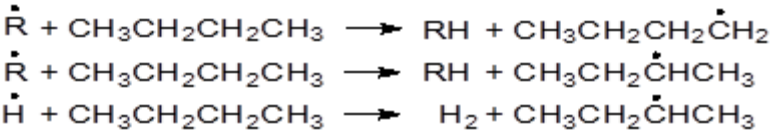
Moysimon og‘ir uglevodorodlar termik kreking qilinganda C-C bog‘lar uzilishi hisobiga turli moddalar hosil bo‘ladi. Bu jarayonni *n*–butan pirolizi misolida ko‘rib chiqaylik. 600 ^{0}C da *n*–butandan hosil bo‘ladigan erkin metil va etil radikallar *n*–butandan vodorod atomini tortib olib zanjirsimon reaksiyani boshlab beradi. Bunday jarayonda molekulalarning parchalanishi natijasida vodorod ham hosil bo‘ladi.

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

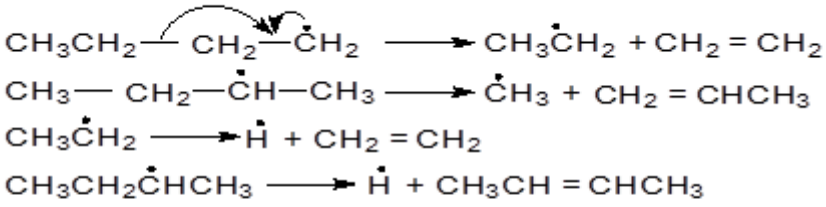
Erkin radikallarning hosil bo‘lishi (tashabbuslanish):



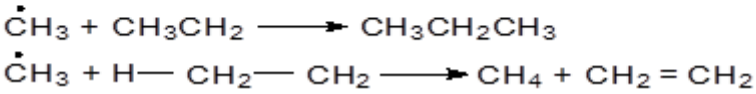
Vodorod ajralib chiqishi:



Radikallarning disproporsiyalanishi



Zanjirning uzilishi:

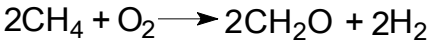


Neftni yoki uning ba’zi fraksiyalarini termik va katalitik krekinglashda juda ham murakkab kimyoviy jarayonlar sodir bo‘ladi. Biz bu yerda shu kimyoviy reaksiyalarni soddalashtirilgan holda ko‘rib chiqdik, xolos.

Tabiy gazning kimyoviy tarkibi va ularning ishlatilishi

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

Metanning eng istiqbolli kimyoviy qayta ishlash jarayonlaridan biri uning oksidlanishidir.



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

Bu usul qo‘llanilganda tarkibida 0,1 % azot oksidlari bo‘lgan metan–havo aralashmasi 600–700 ^{0}C qizdirilgan reaktordan tez o‘tkaziladi. Bu usulda reaksiyaga kirishgan metandan ajralib chiqadigan formaldegid 70 % ni tashkil etadi.

Formaldegid faol kimyoviy birikma, u boshqa moddalar bilan oson reaksiyaga kirishadi shu tufayli ham formaldegid organik sintezning bebaxo yarim mahsulotiga aylanib qoldi. Formaldegid asosida mochevina–formaldegid, fenol formaldegid smolalari, yangi polimer, poliformaldegid, organik bo'yoqlar, dori va antiseptik preparatlar tayyorlanadi. Formaldegiddan foydalanish miqyosi yil sayin kengayib bormoqda.

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

$$2CH_3OH + O_2 \longrightarrow 2CH_2O + 2H_2O$$

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

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2 \longrightarrow 2CH_3OH$$

$$2CH_3OH + O_2 \longrightarrow 2CH_2O + 2H_2O$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Keyingi vaqtlarda mochevina-formaldegid smolalardan foydalanishning eng yirik sohasi bunyodga kelmoqda. Ma’lum bo‘lishicha, yerga faqat mineral o‘g‘itlargina emas, balki polimer o‘g‘itlar ham solinishi lozim ekan. Bu tuproq va o‘simliklarga yaxshi ta’sir qilar ekan.

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

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

Metan gomologlarini olinishi va neftkimyo sanoatida ishlatilishi – CH_4. Metan tabiiy gazlar va neft bilan birga chiqadigan gazning asosiy qismini tashkil qilib, sanoatda va turmushda keng ko‘lamda ishlatiladi. Metan yaxshi yonadi va yonganda (8560 *kkal/m* ^{3}*)* issiqlik chiqadi. Shu sababli u yoqilg‘i sifatida ham ishlatiladi. Hozirgi vaqtda metandan juda ko‘p xomashyolar olinadi. Masalan, metan maxsus qurilmada havoni kamroq berib 1500 ^{0}C gacha qizdirilganda vodorod va uglerod (bu aralashma qorakuya holida bo‘ladi) olinadi:

$$CH_4 \xrightarrow{1500^0C} C + 2H_2$$

Hosil qilingan bu qorakuya esa avtomobillarga shinalar ishlab chiqarishda qimmatbaho xom ashyodir. Metan suv bug‘i yoki uglerod (II)–oksid bilan birgalikda

850^0C atrofida nikel katalizator ustidan o‘tkazilganda (konversiya qilinganda) uglerod (II)–oksid va vodorodga parchalanadi:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$

Hosil qilingan gazlar ***sintez–gaz*** deyiladi va ular metil spirt, ammiak olishda hamda boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Metan tabiatda yer ostida qolib ketgan o‘simlik va hayvonlarning chirishidan hosil bo‘ladi. Shuning uchun ham metan «botqoqlik gazi» deb yuritiladi. Yer ostida toshko‘mirning qisman parchalanishidan ham metan paydo bo‘ladi. Shu sababli metan «kon gazi» (qaldiroq gaz) ham deyiladi. Metanning havo bilan aralashmasiga gugurt chaqilganda portlab yonadi; ko‘mir konlarida portlashlar ham, ko‘pincha, shu tufayli ro‘y beradi. Metan neft va yorituvchi gaz tarkibida ham uchraydi. Hozirgi vaqtda juda ko‘p gaz konlari topilgan bo‘lib, ulardan olingan tabiiy gazlar sanoatning turli sohalarida ishlatilmoqda. Ba’zi tabiiy gaz konlari (Buxoro, Saratov, Stavropol, Dashaza va boshqa gaz konlari) gazining tarkibi, asosan, metandan iborat.

Metanning ahamiyati xalq xo‘jaligida juda katta bo‘lganligi uchun kimyogarlar uni sun’iy yo‘l bilan ham olish mumkinligini topganlar.

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

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu \longrightarrow CH_4 + 4Cu_2S$$

1897 yilda 1200 °C da to‘g‘ridan–to‘g‘ri uglerodga vodorod ta’sir ettirib metan olish yo‘li topildi:

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$$

Bu reaksiya nikel katalizatori ishtirokida 475 ^{0}C da olib borilganda metaning unumi anchagina ortishi keyinroq aniqlandi.

Hozirgi vaqtda metanni yuqorida ko‘rsatilgan to‘yingan qator uglevodorrdlarining olinish usullaridan istalgan biri bilan sintez qilish mumkin.

Laboratoriyada metan alyuminiy karbidga suv ta’sir ettirib yoki sirka kislotaning natriyli tuziga o‘yuvchi ishqor ta’sir ettirib olinadi:

$$C_3Al_4 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Metanni uglerod (P) oksid va uglerod (1U) oksidni 250–400 °C da nikel katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytarib olinishi mumkin.

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$

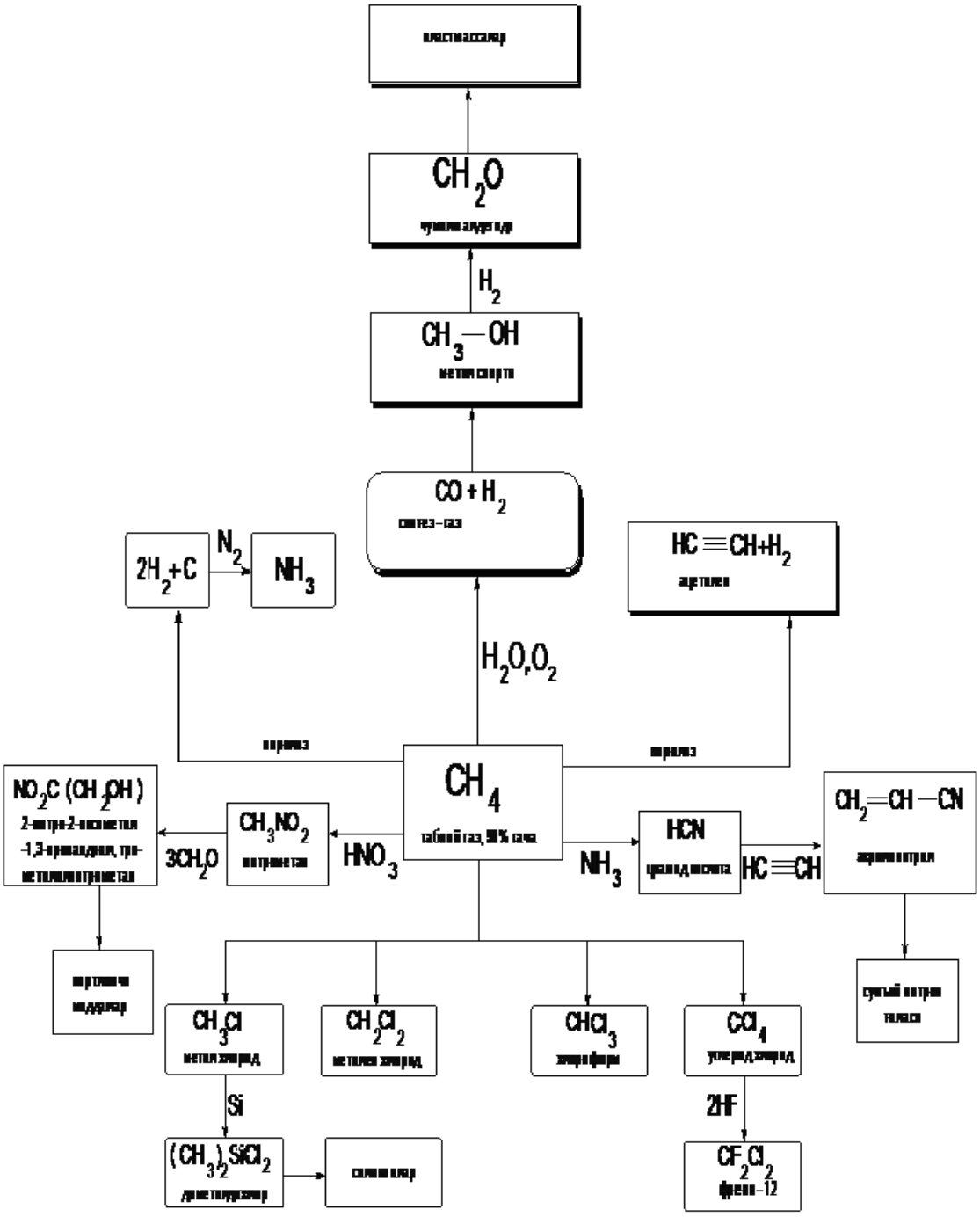
Sanoatda metan tabiiy gazdan olinadi. Metan rangsiz, hidsiz gaz bo‘lib, suvda kam, spirtda esa yaxshi eriydi. Metan yonganda ko‘kimtir alanga hosil qiladi.

Etanning olinishi – C_2H_6. Etan tabiatda neft tarkibida va neft bilan birga chiqadigan yo‘ldosh gazlar tarkibida uchraydi. Toshko‘mirni quruq haydaganda ajraladigan gaz tarkibida ham etan bo‘ladi.

Laboratoriyada etan etil yodidning spirtdagi eritmasini qaytarish yo‘li bilan olinadi:

$$C_2H_5I + 2H \rightarrow C_2H_6 + HI$$

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



1–rasm. Neft kimyosi sanoatida metanni ishlatilish sohalari

Sanoatda etan etilenni nikel katalizator ishtirokida gidrogenlash usuli bilan olinadi:

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_3$$

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

Etan rangsiz, hidsiz gaz bo‘lib, kam yorug‘lik berib yonadi. Suvda yomon, spirtda esa yaxshiroq eriydi. 1 hajm absolyut spirtda 1,5 hajm etan eriydi. Etanni 4°S da 46 atm. bosimda suyuqlikka aylantirish mumkin. Er qatlamidan ko‘proq etan chiqqan joylarda u yoqilg‘i sifatida ishlatiladi. Etan oz miqdorda sovitkich mashinalarda ham ishlatiladi.

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

Propan–C_3H_8. Propan ko‘pgina tabiiy gaz tarkibida uchraydi. Neft kreking qilinganda ham propan hosil bo‘ladi. Propan laboratoriyada propil iodidni qaytarib olinadi. Bunda rux va mis katalizator bo‘ladi:

$$C_3H_7I + 2H \longrightarrow C_3H_8 + HI$$

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

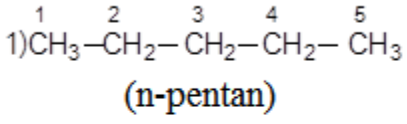
Butan – C_4H_{10}. Butan ikki xil izomerga ega bo‘lib, ikkala butan ham propan uchraydigan joylarda bo‘ladi.

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

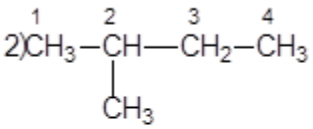
$CH_3CH_2I + 2Na + ICH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2\ CH_2\ CH_3 + 2NaI$ Izobutan esa izobutil iodidining qaytarilishi natijasida olinadi: $(CH_3)_2CHCH_2I + H_2 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_3I + HI$

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

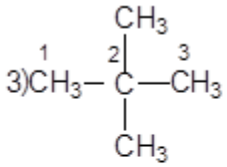
Pentan – C_5H_{12}. Pentan uch xil izomer shaklida bo‘lib, ular, asosan, neft tarkibida uchraydi:



(n-pentan)



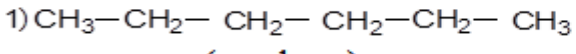
2-metilbutan,
dimetiletilmetan; izopentan



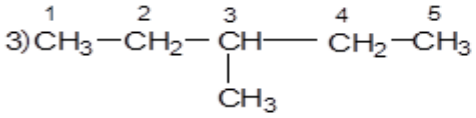
2,2-dimetilpropan,
tetrametilmetan,
neopentan

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

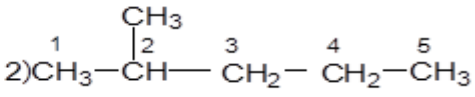
Geksanlar – C_6H_{14}**.** Geksanning beshta izomeri bo‘lib, ular neft tarkibida uchraydi.



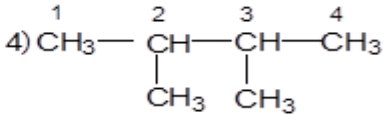
(n-geksan)



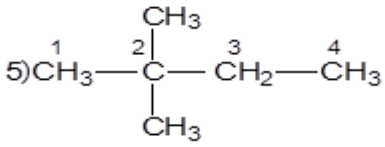
3-metilpentan, metildietilmetan



2-metilpentan, dimetilpropilmetan



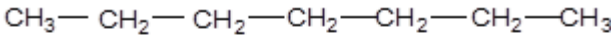
2,3-dimetilbutan, dimetilizopropilen metan



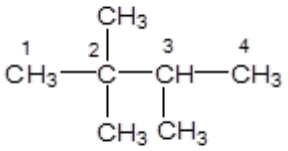
2,2-dimetilbutan, trimetiletilmetan
yoki neogeksan

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

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



n-geptan



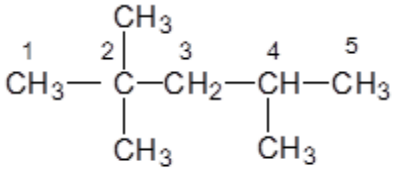
2,2,3-trimetilbutan
(neogeptan) yoki triptan

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

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

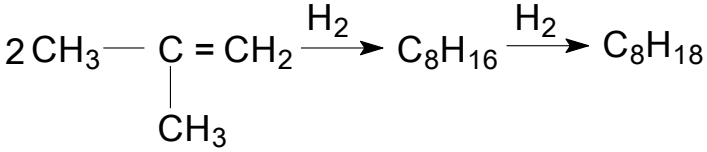
Triptan – suyuqlik, qaynash harorati 80,9 °C, solishtirma zichligi $d_4^{20}=0{,}690$. Triptan sanoatda ko‘p miqdorda olinadi va yoqilg‘i sifatida (motor yoqilg‘isi) ishlatiladi.

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

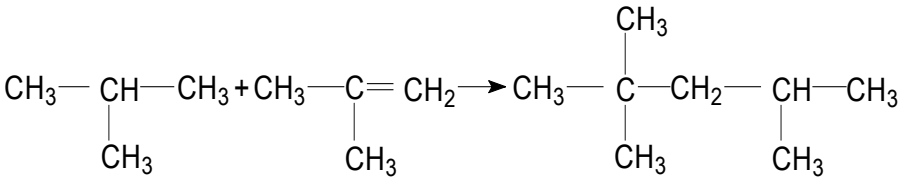


2,2,4-trimetilpentan (izooktan)

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



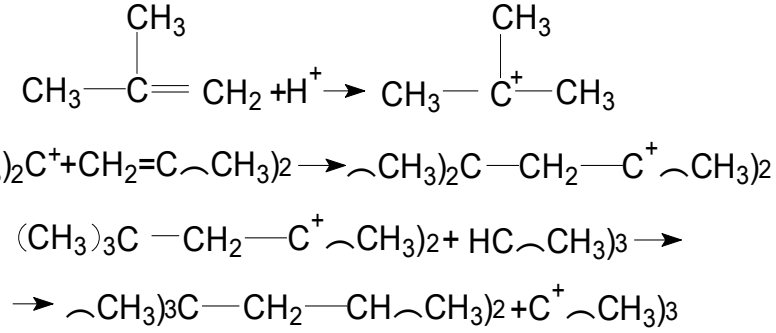
Hozirgi vaqtda izooktan sanoatda izobutanni kislotali katalizatorlar (*H_2SO_4, H_3PO_4, HF, $A1C1_3$*) ishtirokida izobutilen bilan alkillash orqali olinadi:



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

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

Bu reaksiya mexanizmini taxminan quyidagicha ifodalash mumkin:



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

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

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

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

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

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

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

1.4. NEFT VA GAZNI KOMPONENTLARGA AJRATISH USULLARI.

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

1. Neftni haydash usullari.
2. Rektifikatsiya usullari.
3. Ekstraksiya usullari.

4. Absorbsiya.
5. Absorbsiya usuli ularning turlari.
6. Kristallizatsiya usuli.

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

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

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

10-jadval.

Fizikaviy usullar bilan neftni komponentlarga ajratish

Faza holati	Oddiy usullar	Murakkab usullar
Gaz–gaz	Membrana orqali diffuziya	Gaz tashuvchilar diffu–ziyasi
Gaz–suyuqlik	Haydash va rektifikatsiya	Suv bug‘i bilan haydash absorbsiya, azeotrop rek-tifikatsiya, ekstroaktiv
Gaz–qattiq faza	Vozgonka	Adsorbsiya
Suyuqlik suyuqlik	Membrana orqali diffuziya	Ekstraksiya
Suyuqlik–qattiq faza	Kristallash	Adsorbsiya, ekstraksiya kristallash, adduktiv–lik kristallash

Haydashning eng muhim turlari quyidagilardir.

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

Neftni haydash va rektifikatsiyalash

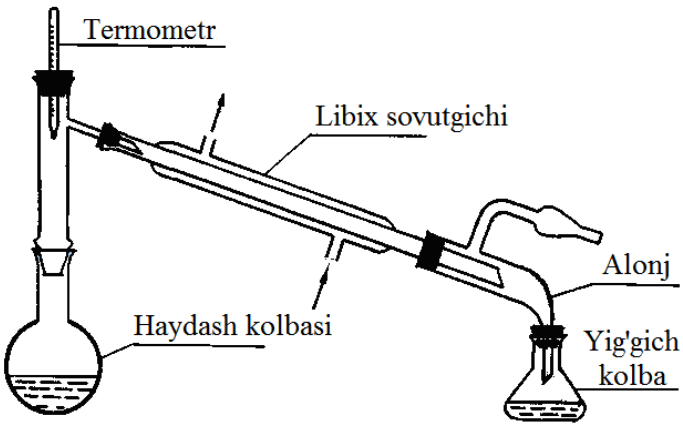
Neft mahsulotlarini haydash usuli bilan tozalash, ularning qaynash haroratidagi farqqa asoslangandir. Haydash usulida bir–birida aralashadigan suyuq moddalarni yoki suyuq neft mahsulotlarni qattiq modddalardan (ularning eritmalarida) ajratiladi.

Haydash usulida 120–130 ^{0}C qaynaydigan moddalarni tozalashda yoki bir–biridan ajratishda suv sovutkichlardan shiddat bilan o‘tkaziladi, 130 ^{0}C dan yuqori haroratda qaynaydigan moddalarni tozalash va ajaratishda suv sovutkichidan suvni sekinlik bilan o‘tkazamiz.

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

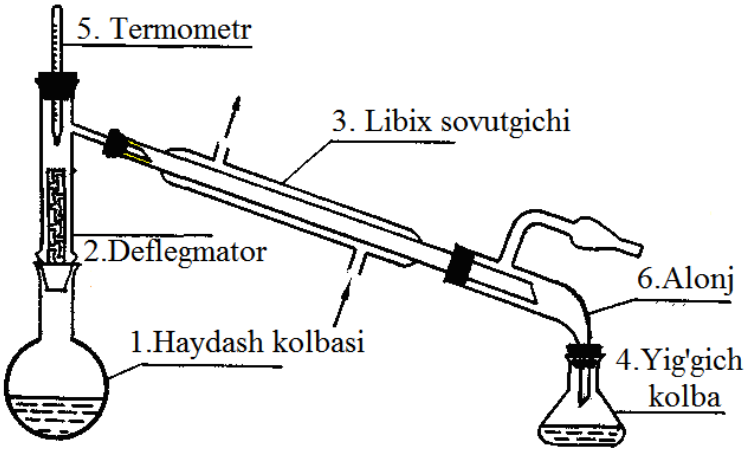
Moddalarni qaynash harorati orasidagi farqi katta bo‘lsa, ularni **oddiy haydash** usuli bilan ajratib olinadi. Avval past haroratda qaynaydigan modda ajratib, keyin yuqori haroratda qaynaydigan modda haydashda yoki qattiq modda ajralib kristallanib qoladi.

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



2-rasm. Oddiy haydash qurilmasi

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

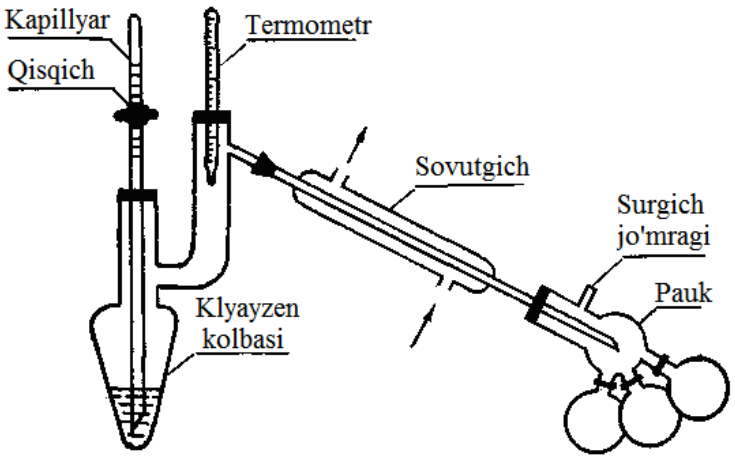


3-rasm. Deflekmator bilan haydash usuli

To‘laroq tozalash uchun aralashma ya’ni II fraksiya yana qayta–qayta haydaladi. Bunday takroriy haydash usulda moddalarni To‘la ajratish mumkin. Bunday haydash usuli ko‘p vaqt va mehnatni talab qiladi. Buni yengillashtirish va vaqtni tejash uchun deflegmatorlar ishlatiladi. Ko‘tariladigan modda bug‘lari

deflegmatorlarda sovub, qisman kolbaga qaytib tushadi, qisman esa deflegmatorlarning maxsus likopchalarida kondensatlanadi, lekin pastdan ko‘tarilayotgan bug‘ ta’sirida yana qizib qaytadan bug‘lanadi va haydaladi.

Kolbadagi suyuqlikning bir tekis qaynashi uchun «qaynatgichlar» dan (chinni bo‘laklari, pemza yoki ikki tomoni kavsharlangan shisha kapilyarlardan) foydalaniladi. Oddiy haydash usulida ba’zi bir moddalar, ayniqsa qaynash harorati yuqori bo‘lgan moddalar haydalanilayotganda qisman parchalanadi. Shuning uchun bunday moddalarni vakuum ostida haydab olinadi. Bosimni ikki marta kamaytirish moddalarning qaynash haroratini 14–20 ^{0}C ga, bosimni 10–20 mm. simob ustuniga kamaytirish esa moddaning qaynash haroratini atmosfera bosimidagiga qaraganda 80–120 ^{0}C ga kamaytirishga olib keladi. Masalan: modda normal atmosfera bosimida 220 ^{0}C da qaynasa, 380 mm simob ustinida 200–205 ^{0}C da, 10–20 mm. Simob ustunida 200–205 ^{0}C da 190 mm simob ustunida 185– 190 ^{0}C da, 10–20 mm.simob ustunida esa 100– 120 ^{0}C da qaynaydi.



4-rasm.Laboratoriyada vakuumda haydash asbobi

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

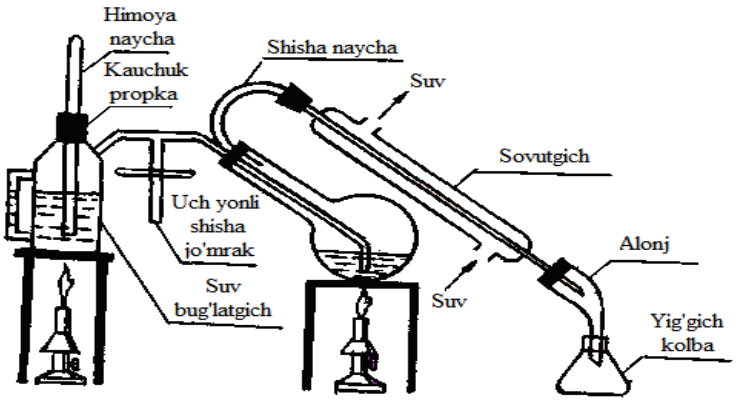
$$R = R_s + R_h$$

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

$$R_s = R - R_h < R$$

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

Suv bug‘i bilan haydashda quyidagi asbobi ishlatiladi.



5-rasm.Suv bug‘i yordamida haydash laboratoriya asbobi

Neftni haydash. Tabiiy neft tarkibida hamma vaqt suv, mineral tuzlar va turli hil mexanik aralashmalar bo‘ladi. Shuning uchun neftni haydashdan oldin suv, tuz va boshqa aralashmalardan tozalash maqsadga muvofiq bo‘ladi.

11-jadval. Neftni haydash natijasida olinadigan asosiy fraksiyalar

Fraksiyalar	**Fraksiyalarning qaynash chegarasi ^{0}C**	**Uglevodorodlar molekulasidagi uglerod atomlarining soni**
Benzin	20 – 200	4 –12
Kerosin	175 – 275	9 –16
Gazoyl	200 – 400	15 – 25
Surkov moylari	300 dan yukori (vakuumda haydaladi)	20 – 70

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

12-jadval. Termik kreking gazlarining tarkibi (og‘irlik foizlarda)

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

13-jadval.

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

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

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

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

Ko‘p komponentli aralashmani rektifikatsiya qilishda misol uchun benzinni xaydash jarayonida haroratning ixtiyoriy intervalida (5,6 yoki 10^0C da) kam miqdordagi konponentlarni tahlil qilish uchun qisman olib tekshirish mumkin. Laboratoriya sharoitida rektifikatsion kolonna ko‘p pog‘onali bo‘lib, ajralishning aniqlik darajasi ko‘p omillarga bog‘liq. Bu qerda muhim ahamiyatga ega bo‘lgan narsa nasadka formasi va materali bo‘lib, u juda yaxshi ishlov berilgan yuzaga ega bo‘lishi kerak, chunki unda bug‘larning flegmalar bilan o‘zaro to‘qnashuvi sodir bo‘ladi. Agar nasadkaning sifati qanchalik yaxshi bo‘lsa, bitta nazariy hisoblangan tarelkaning balandligi shunchalik kam bo‘ladi, buning hisobiga kolonnaning balandligi ham kamayadi. Flegma sonini ham to‘g‘ri tanlab olish o‘ta muhim hisoblanadi. Flegma soni flegma hajmining bir vaqt oralig‘ida olingan hajmning nisbatiga aytiladi.

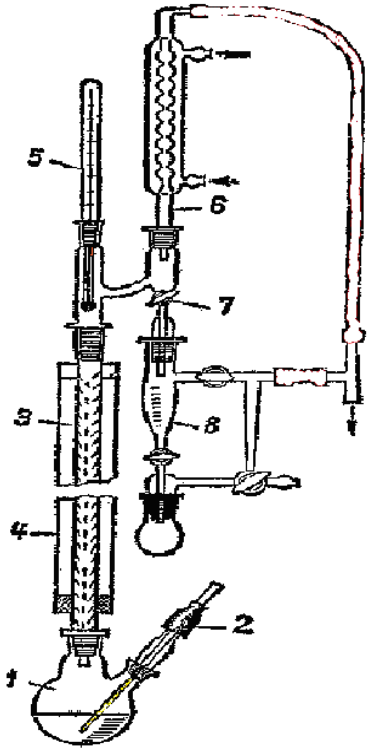
Rektifikatsiyalashning aniqligi bundan tashqari yana kolonna diametriga xamda boshqa konstruktiv xarakteristikalariga xam bog‘liq. Boshqacha qilib aytganda, issiqlikdan izolyasiyalanganligiga ham bog‘liq. Laboratoriya kolonnasining ish sharoitida effektivligini nazariy tarelkalar soni bilan baholash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

Aralashma komponentlarining uchuvchanligi o‘rtasidagi farq ancha katta bo‘lsa, bunda oddiy haydash usulidan foydalaniladi. Oddiy haydash paytida suyuqlikning bir marta qisman bug‘lanishi yuz beradi. Odatda bu usul suyuq

aralashmalarni birlamchi ajratish hamda murakkab aralashmalarni keraksiz qo‘shimchalardan tozalash uchun ishlatiladi.

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

Suyuq aralashmalarni rektifikatsiya yordamida ajratish kolonnali apparatlarda olib boriladi, bunda bug‘ va suyuqlik fazalari o‘rtasida uzluksiz va ko‘p marotobalik kontakt yuz beradi. Fazalar o‘rtasida modda almashinish jarayoni boradi. Suyuq fazadan yengil uchuvchan komponent bug‘ tarkibida o‘tadi, bug‘ fazasidagi qiyin uchuvchan komponent esa suyuqlikka o‘tadi.



***6-rasm. Rektifikatsiyalash qurilmasi*:**

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

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

Neft mahsulotlarini ekstraksiya usuli bilan tozalash va ajratish

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

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

$$K = C_x / C_y$$

Bu erda ; Sh – moddaning ekstragentdagi konsentratsiyasi

S_u – moddaning aralashma eritilgan erituvchidagi konsentratsiyasi

K – taqsimlanish koeffitsienti

Erituvchini ma’lum miqdoridagi moddani to‘laroq ajratib olish uchun erituvchi qayta–qayta ekstraksiya qilish kerak. Qattiq moddalarni aralashmadan kamroq miqdordagi erituvchi bilan qayta–qayta ekstraksiya qilib ajratib olish mumkin. Bu usul agar xona haroratida olib borilsa **migratsiya**, qizdirish bilan olib borilsa, **digerirlash**, agar to‘xtovsiz ekstraksiya qilinsa **perkolyasiya**, **perforatsiya** deyiladi.

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

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

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

Neft va gazni absorbsiya, adsorbsiya usullarida tozalash

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

1) fizik absorbsiya;
2) kimiyoviy absorbsiya (xemosorbsiya);

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

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

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

1) sirtiy va plyonkali absorber;
2) nasadkali absorber;
3) torelkali yoki barbotajli absorber;
4) sochiluvchan absorber;

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

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

a) trubali absorber
b) listli–nasadkali absorber
v) ko‘tariladigan suyuqlik plenkali absorberlar

Sanoatda absorbsiya quyidagi maqsadlarda ishlatiladi.

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

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

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

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

Adsorbitsiya jarayoni ko‘pincha gaz va suyuuqlik aralashmalaridagi yutilayotgan komponentning konsetratsiyasi kam miqdorda bo‘lganda , adsorbtivni butunlay ajratib olish uchun qo‘llaniladi. Agar yutilaytgan komponentning konsertratsiyasi yuqori bo‘lsa, u xolda adsorbsiya jarayoni qo‘llaniladi.

Adsorbsiya jarayoni ikki xil: fizik va kimyoviy (xemosorbsiya) bo‘ladi. Fixik adsorbitsiyada adsorbent va yutilayotgan komponent o‘zaro kimyoviy jihatdan ta’sir qilmaydi. Kimyoviy adsorbsiya prossesida adsorbent bilan yutilayotgan moddanging molekulalari o‘zaro ta’sirlashib, adsorbentning yuzasida kimyoviy birikma hosil bo‘ladi.

Klassifikatsiyalash jihatdan adsorbentlarni uch turga bo‘lish mumkin:

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

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

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

Adsorbentlardagi xromatografik zonalarning yuvilib ketish sabablarini ko‘rib chiqishda shuni nazarda tutish kerakki, adsorbsiya izotermasi ko‘pincha to‘g‘ri chiziq shaklida bo‘lmaydi, natijada zonaning orqa tomoni asimmetrik yuvilib ketadi va xromatogrammada «dum» lar paydo bo‘ladi.

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

1) kislota, ishqor yoki anorganik tuzlar bilan ishlov berish;

2) qutbli adsorbentlar sirtidagi gidroksil guruhlarni xlorsilan yoki boshqa moddalar vositasida bog‘lash;

3) suv bug‘i bilan to‘yintirish;

4) geometrik modifikadiyalash.

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

Ikkinchi usulda adsorbent sirtda joylashgan faol guruhlar nofaol guruhlarga almashtiriladi. Masalan, silikagelni silanlashda gidroksil guruhlar nofaol metall guruhlarga almashinadi.

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

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

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

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

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

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

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

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

Grafitlangan qurum*:* odatdagi qurumga 3000 ^{0}C da vakuumda yoki inert gaz muhitida ishlov berish orqali olinadi. Grafitlangan qurum sirtining adsorbsion xossalari grafit guruhining adsorbsion xossalariga juda yaqin bo‘lib, ular nospetsifik adsorbentlar qatoriga kiradi.

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

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

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

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

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

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

1) aniqlanuvchi moddalarning kolonkada adsorbent bilan kimyoviy yoki katalitik ta’sirlanishi natijasida yo‘qolishi yoki o‘zgarishi;

2) adsorbent ishlashini tiklash qiyinligi

3) kolonkaning barqaror ishlamasligi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. NEFT VA GAZ TARKIBINI FIZIK-KIMYOVIY USULLARDA TEKSHIRISH

2.1. NEFT VA NEFT MAHSULOTLARINI TARKIBINI FIZIK–KIMYOVIY USULDA TEKSHIRISH

1. Neft va neft mahsulotlarini tarkibini fizik–kimyoviy usulda tekshirish

Keyingi yillarda neft va gaz mahsulotlaridan olingan murakkab organik biror moddalarning tuzilishini aniqlashda kimyoviy usullar bilan bir katorda tahlilning fizik–kimyoviy usullaridan keng foydalanilmoqda. Fizik–kimyoviy usullar kimyoviy usullarga qaraganda bir qancha afzalliklarga ega:

– Birinchidan fizik–kimyoviy usullar qo'llanilganda tahlilni juda qiska vaqtda va kam miqdor moddalar bilan bajarish mumkin.

– Ikkinchidan, fizik–kimyoviy usullar yordamida kimyoviy usul bilan erishib bo'lmaydigan natijalar olish mumkin.

Fizik–kimyoviy usulning bu afzaliklari kimyoviy usulni butunlay inkor etadi, deb tushunish noto'g'ri, albatta. Aksincha, fizik–kimyoviy usullardan birgalikda foydalanilganda samarali natija olish mumkin.

Tahlilning fizik–kimyoviy usullari moddalarning kimyoviy reakstiyalari jarayonida fizikaviy xossalarini o'rganishga asoslangan. Fizik–kimyoviy tahlil usullarining bir necha xili mavjuddir. Ulardan hozirgi vaqtda sanoat ayniqsa neft va gaz sanoatida neft va gaz mahsulotlarining xossalarini o'rganishda ulardan olingan organik moddalarni shuningdek ilmiy tekshirish laboratoriyalari ishlarida keng foydalaniladi. Ularning orasida tajribada katta ahamiyatga ega bo'lganlari quyidagilardir:

1) spektral va boshqa optik usullar;
2) elektrokimyoviy usullar;
3) xromatografik–tahlil usullari;

Yuqorida ko'rsatilgan uchta guruh orasida tahlil usullari sonining ko'pligi jihatidan va tajribada eng muhim ahamiyatga ega bo'lgani bu spektral va boshqa optik usullar guruhidir. Spektral va boshqa optik usullar guruhi quyidagi tahlil usullarini o'z ichiga oladi:

- atom–emission spektrlar;
- atom–absorbstion spektrlar;
- infraqizil spektrlar;
- alangaviy spektrometriya;
- lyuminesstenstiya va boshqa usullar. Bu usullar moddaning elektromagnit nurlar bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladigan har xil effektlarini o'lchashga asoslangan.

Elektrokimyoviy tahlil usullari guruhi elektr o'tkazuvchanlikni, potenstiallarni va boshqa xossalarni o'lchashga asoslangan bo'lib, potenstiometriya, konduktometriya, voltamperometriya va boshqa usullardan iborat.

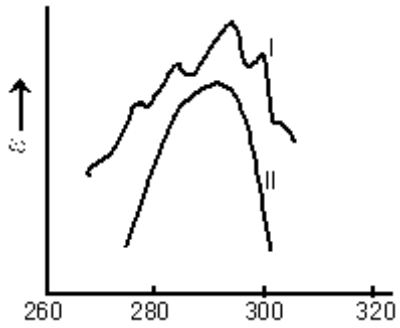
Xromatografik tahlil usullari guruhiga, gaz va gaz–suyuqlik xromatografiyasi, yupqa qatlamli, ion almashinish va boshqa xromatografik usullari kiradi. Bu usullarni keyinchalik alohida ko'ramiz.

Neft va gaz mahsulotlari tarkibidagi organik moddalarni tahlil qilish maqsadlarda fizik va fizik–kimyoviy xossalaridan foydalanish fizik–kimyoviy tahlil usullariga asoslangan. Fizik–kimyoviy tahlil usullari muhim afzalliklarga (yuqori sezgirlikka, natijalarning tez olinishiga) ega va qator ko'rsatgichlari bo'yicha klassik usullardan ustunlikka egadir. Fizik–kimyoviy tahlil usullarining yuqori sezgirligi, natijalarning tez olinishi, ularning universalligi, bu usullarni avtomatlashtirish mumkinligi va ko'pgina boshqa afzalliklari, ularni xalq xo'jaligida, fan va texnikaning turli sohalarida qo'llash imkonini beradi. Mahsulot sifatini oshirish va mehnat unumdorligini oshirish kabi muhim masalalarni hal qilishda ham g'oyat muhim ahamiyatga ega. Shuningdek, bu fizik–kimyoviy usullar kimyo fanining yangi sohasi–kosmik tahliliy kimyoning asosini tashkil etadi.

Neft va gaz mahsulotlarini tahlil qilishda hozirgi vaqtda fizik–kimyoviy tahlil usullardan optik usullaridan Fotokolori–metrik, Ultrabinafsha (UB), Infraqizil (IQ), spektroskopiya, yadro magnit rezonansi (YaMR) elektronparamagnit rezonansi (EPR), mass–spektrometriya, rentgenostruktura, shuningdek xromatografiya usullari keng qo'llaniladi.

2. Ultrabinafsha spektroskopiyasi (UB)

Moddalarni optik spektrining qisqa to'lqinli ko'rinadigan qismiga yondosh sohasini tekshirish bilan shug'ulanadigan spektroskopiyaga **ultrabinafsha spektroskopiya** deyiladi. Ultrabinafsha spektro-skopiya elektronlarning bir energiya pog'onasidan boshqa energiya pog'onasiga o'tishiga asoslangan. Shuning uchun bu spektrni ko'p hollarda ***elektron spektr*** deb ham ataladi. Molekulaning har qanday elektron holati shu molekulaning aylanma va tebranma qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun kerakli energiya elektronlarni yuqoriroq energetik pog'onaga o'tkazish uchun talab qilinadigan energiyadan kichik bo'lishi ma'lum. Shuning uchun ham molekulaga energiyasi ancha katta bo'lgan ultrabinafsha nurlar tushurilganda uning har uchchala (aylanma, tebranma, elektron) energiyasi o'zgaradi. U holda elektron ultrabinafsha (UB) spektrlar juda murakkab bo'lishi mumkin, chunki spektrda uch xil energiya o'zgarishlariga muvofiq keladigan chiziqlar kuzatiladi. Aylanma va tebranma spektrlar, ba'zan spektrning nozik strukturasi ham deyiladi. Nozik strukturalar UB–spektrlarni interpretastiya (ya'ni, izoh berish) qilishda juda qiyinlik tug'diradi. Buni bartaraf qilish uchun moddalar spektlari eritmada olinadi. Erituvchi molekulalari erigan moddaning aylanma–tebranma harakatiga xalaqit bergani uchun spektr eritmada olinganda nozik strukturalar bo'lmaydi yoki juda kam kuzatiladi.



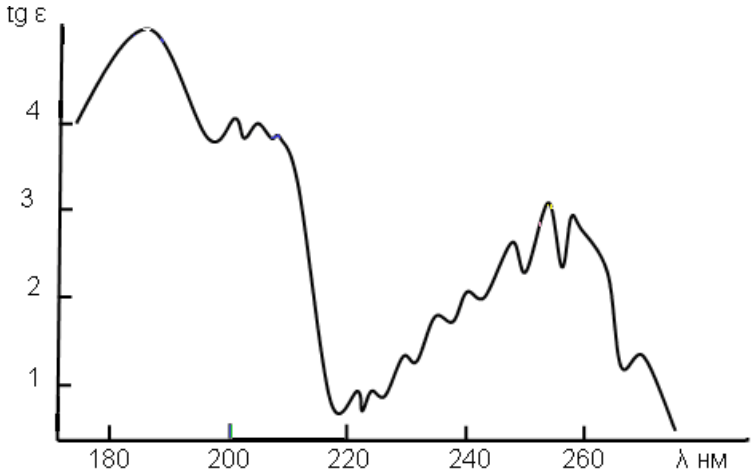
7-rasm. Sirka aldegidining UB spektrlari (I) gaz fazada, (II) spirtda

Ko’p moddalar ultrabinafsha nur qismidan 100 dan 400 nm gacha nurlanishiga, ba’zi birikmalar esa ko’rinadigan nur qismida 400 dan 800 nm gacha nurlanishiga ega bo’ladi.

Ultrabinafsha spektroskopiya neft va gazdan sintez qilingan organik birikmalarni, shuningdek o’simlik va hayvonlar organizmidan ajratib olingan yangi tabiiy birikmalarning tuzilishini o’rganishda boshqa spektroskocho’qqi usullar kabi katta ahamiyatga ega.

Moddaning har qanday shu moddaning ultrabinafsha spektrini olish mumkin. Buning uchun amalda moddalarni erituvchi sifatida 95 % li etil spirt, metil spirt, dietilefir, geksan va geptanlar ishlatiladi.

UB–spektroskopiya to’lqin uzunligi 100–800 mmk bo’lgan nurlar ta’sirida valent elektronlarning bir orbitaldan ikkinchisiga o’tishida ular yutadigan nurning to’lqin uzunligi va jadalligini o’lchashga asoslangan.. Benzol uchta yutilish chiziqiga ega: λ_{maks} =180 mmk; ε = 50000; 200mmk , ε = 70000; 230—260 mmk; ε = 200 (8-rasm).



8-rasm. Neftdan olingan benzolning geptandagi UB spektri.

Neft va gazni tarkibini o’rganishda UB–spektroskopiyadan turli maqsadlarda foydalanish mumkin. Shulardan ba’zilarini ko’rib chiqamiz.

1) ma’lum va noma’lum moddalarning UB–spektrini bir xil sharoitda olib, ayni moddalarning bir xil yoki bir xil emasligi isbotlash mumkin.

2) molekula ichida vodorod bog’lanishlar bog’ yoki yo’qligini aniqlashda UB–spektrlardan foydaniladi. Agar vodorod bog’lar mavjud bo’lsa, batoxrom siljish kuzatiladi.

3) yangi modda 200–800 mmk sohada nur yutsa (tinik, bo'lmasa), demak u alkan alkanol alifatik amin va efirlar sinfiga mansub bo'lmaydi. U holda yangi modda boshqa sinf birikmasi bo'ladi.

4) UB–spektroskopiyadan foydalanib, dialmashingan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlarning joylanish tartibini aniqlash mumkin.

3. Infraqizil (IQ) – spektroskopiya tahlil usulida neft va gazdan olingan organik moddalarning tuzilishini o'rganish

Bu usul moddalarning kimiyoviy tuzilishini va tarkibiy qismining qanday funkstional guruhlardan tashkil topganligini aniqlashga yordam beradi, bu usulda tahlil uchun juda oz miqdorda modda sarflanishi va tahlilning tez bajarilishi, yaqqolligi bilan boshqa usullardan afzal turadi.

Har qanday birikmaning o'ziga xos infraqizil spektri bo'lgani uchun bu spektr shu birikmaning pasporti ham deyiladi.

Har bir molekulada atomlar o'zaro kimiyoviy bog'langan va doimiy tebranma harakatda bo'ladi. Masalan, modda ***x*** va ***u*** atomlardan tuzilgan bo'lsa, ularning tebranishi prujinasimon qisqarish yoki cho'zilish yo'nalishida bo'ladi. Bu atomlarning tebranishi matematik jihatdan Guk qonuniga asosan quyidagi formula bo'yicha topiladi:

$$\nu = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

ν – to'lqin son (ya'ni 1 sm uzunlikka to'g'ri keladigan to'lqinlar soni);

S – yorug'lik tezligi;

f – bog'lanishlarning konstantasi (doimiysi);

μ – keltirilgan massa.

Keltirilgan massa quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$$

m_x va m_u – x va u atomlarning massasi.

Bunda $f = 4\pi^2 c^2 \mu\ \nu^{-2}$; agar barcha konstantalarning son qiymatlarini qo'ysak, $f=0{,}06\mu\nu^{-2}$ tenglamaga ega bo'lamiz. Misol tariqasida *JSl* birikmasi uchun f ni hisoblab chiqaylik. Tekshirish ko'rsatishicha *JSl* uchun $\nu=318\ sm^{-1}$

μ ni $\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$ asosida topamiz:

$$\mu = \frac{127 \cdot 36}{127 + 36} \cong 30$$

So'ngra $f=0{,}06\mu\nu^{-2}$ asosida f ni hisoblaymiz:

$$f = 0{,}06 \cdot 30 \cdot 384^{-2} = 2{,}4 \cdot 10^5 \ \frac{дин}{см}$$

Endi SO uchun f ni topaylik. SO uchun $\nu = 2170{,}2\ sm^{-1}$

$$\mu = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = \frac{192}{28} = 6{,}86$$

$$f = 0{,}06 \cdot 6{,}86 \cdot 2170{,}2^{-2} = 61{,}6 \cdot 10^5 \frac{дин}{см}$$

Binobarin, *JCI* bog'lanishi SO bog'lanishiga qaraganda taxminan o'ttiz marta

bo’shdir.

Moddaga elektromagnit nur ta’sir ettirilganda modda ***«hayajonlangan» h***olatga o’tishi ma’lum (chunki, molekulaning energiyasi ortadi). Odatda modda optik spektr sohasiga muvofiq, keladigan energiya yutsa, uning aylanma, tebranma va valent elektronlari energiyasi ortadi. Aylanma energiya molekulaning aylanma harakatidan vujudga keladi. Tebranma energiya molekuladagi atomlarining bir–biriga nisbatan tebranishidan hosil bo’ladi. Shuni unutmaslik kerakki, molekula va undagi atomlarning aylanma–tebranma harakatlari odatdagi sharoitda ham mavjud bo’lib, bu aylanma–tebranma harakat odatiy holatdagi harakat, unga mos keladigan energiya normal aylanma va tebranma harakat deyiladi. Malekulaga nur energiyasi berilsa, uning aylanma va tebranma harakati ko’payadi, muvofiq, ravishda energiyasi ham ortadi. Berilgan energiyaga hamda modda tabiatiga qarab aylanma va tebranma harakat kuchayish kamroq yoki ko’proq bo’lishi mumkin. Bunda molekula odatdagi tebranma (yoki aylanma) energiyasi holatdan ***«hayajonlangan»*** tebranma (yoki aylanma) energiyasi holatga (yoki pog’onaga) o’tadi. Molekulada aylanma va tebranma energiya pog’onalari bir nechta deb qaraladi. Molekulaning aylanma energiyasini oshirish uchun ancha kichik energiya etarli (rasmdan ko’rinib turibdi). Bu energiya optik spektrning uzoq infraqizil (ya’ni to’lqin uzunligi katta bo’lgan) nurlar sohasiga muvofiq keladi. Molekulaning aylanma spektrlari uncha ahamiyatli emas. Molekulaning tebranma energiyasini oshirish maqsadida (uni energiyasi ko’proq bo’lgan tebranma pog’onaga o’tkazish uchun) unga yaqin infraqizil sohada yotuvchi (ya’ni to’lqin uzunligi qisqa bo’lgan) nur tushiriladi. Shuni eslatib o’tamizki, tebranish natijasida molekulaning dipol momenti davriy o’zgarib tursagina molekula spektrning IQ–sohasida nur yutadi. Valent elektronlarini hayajonlangan, holatga o’tkazish uchun optik spektrning to’lqin uzunligi yana kam kichik bo’lgan ko’zga ko’rinadigan va ultrabinafsha sohasida yotuvchi nurlardan foydalaniladi.

Molekulaning tebranishi ikkita katta guruhga ajratiladi:

1. valent tebranishlar.
2. deformastion tebranishlar.

Neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik moddalar molekulasi spektrining bu qismi juda murakkab bo’lib, bu sohadagi yutilish (yoki yutilmagan qism) maksimumlarini u yoki bu atomlar va atom guruhlariga xos deb xulosa chiqarib bo’lmaydi. Lekin bu soha yaxlit molekulaga xos bo’lgani uchun undan foydalanib, yangi modda ilgaridan ma’lum bo’lgan biror modda bilan bir xil yoki har xilligini aniqlash mumkin. Buning uchun yangi modda va ma’lum moddaning spektrlari 800–1500 sm^{-1} sohada bir–biriga taqqoslanadi. Spektrlar aynan bir xil bo’lsa, har ikkala modda ekanligi isbotlangan bo’ladi.

Infraqizil spektroskopiyadan foydalanib, neft va gaz mahsulotlari tarkibidagi moddalar tuzilishini aniqlash uchun quyidagilarni amalga oshirish mumkin.

Birinchidan: Neftdan yoki gazdan ajratib olingan noma’lum moddaning IQ–spektrini ma’lum modda spektri bilan taqqoslab, ularning bir xilligini isbotlash, agar spektrlar bir xil bo’lmasa–yu, har ikkala moddaning ko’pgina xususiyatlari bir–biriga yaqin bo’lsa, bu yangi modda etarli darajada tozalanmaganligini ko’rsatadi. Shunday qilib, IQ–spektroskopiya moddalarining tozalik darajasini aniqlashga ham imkon beradi.

Ikkinchidan: Turli tip bog'lari bo'lgan izomerlari IQ–spektroskopiyadan foydalanib osongina aniqlash mumkin, Masalan C_2H_6O formulaga ikki modda: etil spirt va dimetil efir muvofiq, keladi. Etil spirtda O–H bog', dimetil–efirda esa C–O bog' mavjud.Shuningdek spirt spektrida O–H, dimetil efirda esa C–O bog'ning yutilish maksimumi kuzatiladi. Izomerlarni bilib olishga doir yana bir misol keltiramiz.

Neftdan olingan aromatik moddalarni aromatik halqalardagi S–N bog'larning yassi bo'lmagan tebranishlari 700–800 sm^{-1} sohada kuzatiladi. Orto–dialmashingan benzol hosilalarida esa bu soha 735–770 sm^{-1}ga muvofiq keladi. Meta– va para–dialmashingan hosilalar muvofiq. ravishda 750 – 810 sm^{-1}, 800–860 sm^{-1} sohalarda maksimumlarga ega. Ko'rinib turibdiki, dialmashilgan benzol hosilasining IQ–spektrini olish bilan uning qaysi izomer ekanligi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Izomerlarning spektrini etalon namuna bilan takqoslab ko'rib, aralashmadagi har xil izomerning nisbiy miqdorini, ham aniqlasa bo'ladi.

Uchinchidan. Noma'lum modda molekulasida qanday guruhlar borligi yoki biror molekulada reakstiya natijasida qanday bog'lar hosil bo'lgani (yoki yo'qolgani) IQ–spektrda shu bog'larning yutilishi maksimumini kuzatish bilan aniqlanadi. Masalan, N–H guruh metillansa yoki astetillansa reakstiya mahsuloti spektrida N–H ning yutilish maksimumi yo'qolib, o'rniga N–metil va N–astetil guruhlarining tavsifiy chastotalari paydo bo'ladi. Bundan tashqari, IQ–spektrlardan foydalanib, faqat muayyan guruh to'g'risida emas, balki uning yon guruhlari to'g'risida ham ma'lumot olish mumkin. Ayni guruhning maksimumi uni qanday atom va guruhlar o'rab turganligiga qarab bir oz o'zgaradi. Masalan, to'yingan aldegid va ketonlarda karbonil guruh 1705–1725 sm^{-1} da maksimumga ega bo'lsa, karbonil elektronoaksteptor (F, Cl, C=N, > C=O*)* guruhlar bilan bevosita tutash bo'lgan hollar (α–galoid yog' ketonlar hamda α–dekotonlar)da yutilish nisbatan yuqori chastotali soha (muvofiq, ravishda 1725–1745 sm^{-1}, 1710–1730 sm^{-1}) da kuzatiladi. Aksincha, karbonil elektronodonor guruhlar (aromatik halqa yoki qo'shbog') bilan bog'langan hollarda esa, yutilish 20–40 sm^{-1} kam chastotali tomon siljiydi.

To'rtinchidan: Qaytar organik reakstiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan o'rganishda IQ–spektroskopiyadan foydalaniladi. Buning uchun spektrdagi yutilish jadallikligi alohida komponentlarning yutilish jadallikligi bilan taqqoslanadi.

Beshinchidan: IQ–spektroskopiyadan foydalanib, molekulaning konfi-gurastiyasi va konformastiyasi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, tebranganda C=C bog'ning uzayishi simmetrik etilen uglevodorod-larda molekulaning dipol momentini o'zgartirmaydi. Shu tufayli trans–izomerning spekrida C–C bog'ning yutish maksimumi bo'lmaydi, stis–izomerda esa mavjud.

Siklogeksanning konformastiyasini IQ–spektrlardan foydalanib aniqlash mumkin. Ekvatorial C–X bog' aksial bog'ga nisbatan 10–50 sm^{-1} ga katta.

Oltinchidan: IQ–spektroskopiya tadqiqiga yana bir misol keltiramiz. Gidroksil guruhning yutilish maksimumi 3500–3650 sm^{-1} da kuzatiladi. Gidroksil guruh vodorod bog'lanish hosil qilgan hollarda yutilish qisqa chastotali soha tomon siljiydi va yutilish maydoni kengayadi. Vodorod bog'lanishi qancha mustakam bo'lsa, siljish shuncha kuchli bo'ladi. 3500–3650 sm^{-1} dagi ensiz yutilish maksimumi odatda bog'lanishsiz erkin gidroksil guruh uchun xosdir. Agar vodorod bog'lanish juda mustahkam bo'lsa (masalan, xelat birikmalar) siljish 2500-3200 sm^{-1} gacha bo'lishi mumkin.

Yettinchidan: Bir necha bosqichda boradigan kimyoviy reakstiyalarning yo'nalishini IQ–spektrlari yordamida nazorat qilib turish mumkin.

2.2. YADRO MAGNIT REZONANSI (YAMR) USULINING NAZARIY ASOSLARI.

1. Yadro magnit rezonansi (YaMR) usulining nazariy asoslari

Yadro magnit rezonans usulini 1946 yilda Parsell va Blox bir–biridan xabarsiz holda yaratdilar va shundan so'ng kimyo fanida qo'llana boshladi. Ma'lumki, har qaysi yadro spin kvant soni bir bilan tavsiflanadi va bu spinlar 0,1/2,1, 3/2,2 qiymatga ega bo'ladi. Agar yadroda nuklonlar soni juft bo'lsa – (S^{12}, O^{16}) umumiy spin kvant soni nolga teng bo'ladi. Agar ularning soni toq bo'lsa (F^{19} , S^{13}) umumiy spin kvant soni $+\frac{1}{2}$ yoki $-\frac{1}{2}$ qiymatga ega bo'ladi. Umumiy spin kvant soni 0 nolga teng bo'lgan yadro magnit maydonida bir energetik holatda bo'ladi (2·0+ 1). Bunday yadrolar YaMR–spektroskopiya uchun ob'ekt bo'la olmaydi. Yadroning spini $\frac{1}{2}$ (N^1, S^{13}, F^{19} , R^{31}) bo'lsa, yadro tashqi magnit maydonida 2 ta energetik holatda turadi.

Shunga qarab yadroda musbat zaryad ham turlicha taqsimlanadi. Zaryadli yadro o'z o'qida aylanganda magnit momentiga ega bo'ladi. Bunday yadrolarning xossalarini YaMR usulida tekshirish mumkin. Yadroga radio nurlanish berilganda energiya yutilib, bir magnit–energiya darajadan ikkinchi magnit–energiya darajaga o'tadi. Bor qoidasiga asosan birinchi holatdan ikkinchi holatga o'tish uchun:

$$\Delta E = hv = M \cdot g \cdot H$$

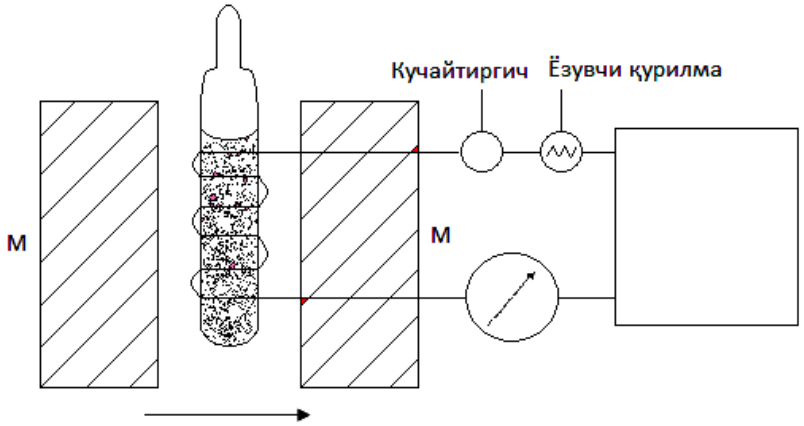
energiya talab qilinadi. Bu erda N–maydon kuchlanishi M–Bor magnetoni, ġ– ajralishning spektroskopik omili.

Shunday qilib, moddalarni yadromagnit rezonans usulida tekshirishda tekshiralayotgan moddaga kuchli magnit maydoniga tik ravishda klistron (generator) yordamida ma'lum takrorlikda radio to'lqin beriladi. Yuqoridagi tenglamaga muvofiq,

$$v = \frac{M \cdot gH}{h}$$

H– ning ma'lum qiymatida tenglamaning o'ng tamoni v ga teng bo'ladi, ya'ni tenglama sharti bajariladi. Bunda magnitlangan modda tomonidan radioto'lqin (energiya) yutiladi. Bu hol shkalada maksimumlar shaklida namoyon bo'ladi. Shkala τ birligida belgilanib, 1 dan to 10 gacha bo'lingan bo'ladi. Shkalaning uzunligi maydon deb hisoblansa, 1 dan to 5 gacha bo'lgan masofa kuchsiz va 5 dan 10 gacha bo'lgan masofa kuchli maydon deb yuritiladi. Kuchsiz maydonda gidroksil – ON, karboksil – COOH, aldegid R–COOH, benzol C_6H_6, suv H_2O dagi protonlar aks etadi. Kuchli maydonda esa metin – CH, metilen – CH_2 va metil CH_3 protonlari aks etadi. Shu bilan birga protonlarga molekuladagi qo'shni protonlar va boshqa funkstional guruhlar ta'sir etadi, natijada shkalada protonlarning ko'rinishi har xil bo'ladi. Masalan ajratilgan metil guruh bo'lsa, uning uchta protoni shkalada bitta cho'qqili uch protonga teng bo'lgan singletga ega bo'ladi. Agar metil guruhning

yonidagi uglerodda bitta proton bo’lsa uning ta’sirida ikkita cho’qqili uch protonga uch protonga teng bo’lgan dublet hosil bo’ladi. Shunday qilib, YaMR usuli molekuladagi vodorod atomlarining sonini va qanday holatda joylashganligini yaqqol ko’rsatib, birikmaning tuzilishini aniqlashda katta yordam beradi.



9-rasm. YaMR– spektometrining umumiy ko’rinishi

Lekin ana shu kichik miqdor, energiya (ΔE) moddaning radio chastotali to’lqin yutishi va uni ko’zatish uchun kifoya. Pog’onalar energiyalarining farqi tashqi maydonning kuchlanganligiga to’g’ri proporstionaldir.

$$\Delta E = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi}$$

Bunda: h – Plank doimiysi, *J*– proporstionallik koeffistienti, N_0– tashqi maydon kuchlanganligi,

$E = h\nu$ bo’lgani uchun $h\nu = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi}$ *ёки,* $\nu = \frac{J \cdot H_0}{2 \cdot h}$

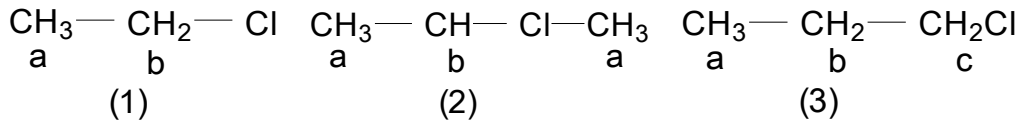
Tenglama yadro magnit rezonansi (YaMR) ning asosiy tenglamasidir. Yadro magnit rezonansini kuzatish uchun modda ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli doimiy magnit maydoniga kiritiladi. Ampulaga galtak o’ralgan bo’lib, undan radio chastotali o’zgaruvchan tok o’tkaziladi. Tokning chastotasini generatordan o’zgartirib turish mumkin. Ampulaga o’ralgan g’altakdan o’tgan tok o’zgaruvchan magnit maydoni hosil qiladi, Energiya modda tomonidan ana shu maydon ko’rinishida yutiladi. Generatordan berilayotgan chastota (v) ni oshira borib uni shunday qiymatga etkazish mumkinki, bu qiymat tenglamani qanoatlantiradi. Ana shu paytda modda energiya yutadi. Odatda bunda rezonans vujudga keldi deyiladi. Modda energiya yutganda zanjirdagi tok kamayib ketadi. Energiya yutilishi tugagandan keyin, zanjirdagi tok asli holiga qaytadi. Endi chastotaning har qanday o’zgartirilish moddaga ta’sir qilmaydi. Spektrdagi cho’qqi (cho’qqi) signal deyiladi. Chastota (v) doimiy qoldirilib, magnit maydoni kuchlanganligi (N_0) o’zgartiriladi. (N_0) qiymati tenglamani qanoatlantirganda rezonans kuzatiladi. Hozir 40,60,100 Mgst (megagerst 10^6 gerst) chastotada ishlaydigan spektrometrlar mavjud.

Yadro magnit rezonansi (YaMR)–spektrlar odatda eritmalarda (modda suyuq bo’lsa, shu holicha) olinadi. Eritmaning konsentrasiyasi 5–20 % atrofida bo’ladi. Spektr olish uchun zarur bo’lgan modda miqdori 25–30 mg. Erituvchi sifatida YaMR–spektr bermaydigan ($SS1_4CSi$) yoki boshqa organik birikmalar (rezonans bermaydigan sohada

energiya yutuvchi moddalar ($CDC1_3$– deyteroxloroform) ishlatiladi. Yadro magnit rezonansi (YaMR)–spektr to'rtta kattalik bilan tavsiflanadi:

1. Signallar (cho'qqi) cho'qqilarning o'rni.
2. Signallar soni
3. Signallar jadalligi.
4. Signallarning ajralib ketishi.

Yadro magnit rezonansi spektrlardagi signal (cho'qqi) cho'qqilar soni turlicha bo'ladi. Spektrdagi cho'qqilar sonini turlicha o'rab olingan protonlar belgilaydi. Boshqacha aytganda, bir xil tipdagi protonlar bitta cho'qqi beradi. Masalan, spektrda beshta bo'lsa, shu modda molekulasidagi vodorod atomlari besh xil deymiz. Bir xil o'rab olingan protonlar (ya'ni beshta chastotada rezonans beruvchi) ekvivalent protonlar deyiladi. Har xil o'rab olinganlari esa (turli chastotali energiyalar yutuvchi) noekvivalent protonlardir:



(1) da metil guruhidagi uchta proton (a), metilen guruhidagi ikkita proton (b) ekvivalentdir. Shuningdek, (2) da oltita proton (a, a) o'zaro ekvivalent va hokazo.

Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida (YaMR) signallar jadalligi. Magnit ekvivalent protonlar bitta cho'qqi berishini ko'rib o'tdik. Xo'sh, unda ekvivalent protonlar sonini nima belgilaydi? Har qaysi signal jadallikligi cho'qqining soniga proporstionaldir. Lekin cho'qqilar balandligini o'lchash ishonchli emas, chunki bu jadalliklik boshqa omillarga ham bog'liq, bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham odatda cho'qqi balandligini uning kengligiga ko'paytmasidan, ya'ni cho'qqi maydonini o'lchash usulida foydalaniladi. Bu usul protonlar sonini aniq, topishga imkon beradi, YaMR–spektrometrlarga maxsus elektron qurilmalar o'rnatilgan bo'ladi. Uni ***integrator*** deyiladi. Bu usulda topilgan protonlar jadalligiga integral jadalliklik deyiladi. Integrator xuddi zinapoyaga o'xshash egri chiziq chizadi. Sodda qilib bu «zina» balandligi cho'qqining kengligi bilan balandligi hisobga olingan holdagi balandligidir. Zinalarning balandligi protonlar soniga proporstional. Agar moddaning formulasi bo'lmasa, integral jadallikliklaridan foydalanib protonlar soni quyidagicha topiladi. Noma'lum modda spektri integrator yordamida olinadi, ya'ni unda cho'qqilarning integral jadallikliklari keltirilgan bo'lsin. Aytaylik, modda molekulasi o'ziga xos signallar beruvchi funkstional guruh (–C=O–H, –SOON, SN_3–SO–) ga ega. Odatda, guruhlar kuchsiz maydonda signal beradi. Masalan, molekulada metoksi guruh bo'lsa uning qaerda rezonans berishi bizga ma'lum. Shu signalning integral jadallikligi 1,5 katakka teng deylik. U holda integral jadallikligi 9,0 bo'lgan cho'qqika 6 ta proton to'g'ri keladi, Boshqa cho'qqilar uchun ham shunday hisoblashlarni bajarish kiyin emas.

Elektron paramagnit rezonans spektroskopiyasi

Elektron paramagnit rezonans spektroskopiya usulini 1944 – yilda Rossiya olimi U.K.Zavoyskiy tomonidan kashf etildi. Bu usulda dastlab fiziklarning turli nazariy moddalarini tekshirishga qaratilgan edi. Ammo tez orada shu narsa aniqlandiki, EPR spektri parametrlari rezonans kuzatilayotgan maddaning tarkibi va tuzilishiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Bu EPR spektroskopiyasining paramagnit moddalar, ya'ni juftlashmagan (toq spinli) elektoron tutgan zarrachalar (erkin radikallar, ion radikallar, oraliq metallarning kompleks birikmalari, triplyot holatdagi molekulalar) tadqiqotiga keng qo'llanishiga sabab bo'ldi.

EPR spektroskoniyasi va uning nazariy tadqiqotlarining umumiy kimyo va kordinastion kimyoda ishlatilishi taxminan 50 – yillar boshida rivojlandi. EPR usuli kompleks birikmalarining eritmaagi tuzilishi, kompleks hosil bo'lish termodinamikasi va kinetikasi, ligandlarning markaziy ionga bog'lanishi, metall – ligand bog'larining tabiati, ularning bir – biriga o'zaro ta'siri magnit xususiyatlari kabi muammolarni tushuntirish uchun juda kerakli sanaladi. Anorganik kimyo va umumiy fizika kursidan ma'lumki yorug'lik ham zarracha, ham to'lqin xususiyatlariga ega.

$$C = \lambda v \text{ yoki } \lambda = G / v$$

C – to'lqin tezligi,

λ – to'lqin uzunligi,

v – to'lqin chastotasi

Yorug'lik va elektromagnit to'lqinlari uchun S – o'zgarmas kattalik (300000 km/s). Demak, S=Const bo'lsa, (1) tenglamaga muvofiq to'lqin uzunligi va chastotasio'zaro teskari bog'langan kattaliklardir, ya'ni λ oshsa, v kamayadi. Turli xil elektromagnit to'lqinlar (yoki nurlar) to'lqin uzunliklarining λ ortib borishi tartibida joylashtirilsa, elektromagnit spekt hosil bo'ladi.

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur mkayyan energiyaga ega bo'ladi va bu kattalik uning chastotasiga proporstionaldir:

$$E = hv$$

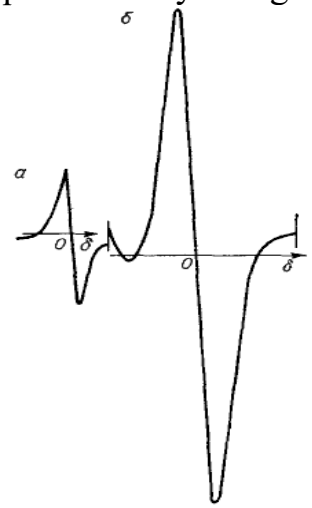
h – domiysi, $6{,}625*10^{-34}$ x/Gst

Moddaga tushirilgan nur undan o'tib ketishi yoki yutilishi mumkin. Energiya yutilganda modda molekulasiturli o'zgarishlarga uchraydi. Eng qisqa to'lqinli γ – nurlar (radioaktiv nurlar) yadrolarning energetik holatini o'zgartiradi (gamma rezonans spektroskopiyasi). Gamma – nurlarga nisbatan kattaroq to'lqin uzunligiga ega bo'lgan, rentgen nurlari atomlarning ichki, yadroga yaqin qavatdagi elektronlar energiyasi o'zgartiradi (rentgenospektroskopiyasi). Ul'trabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'siridamolekula va atomlarning valent elektronlari energetik holatlari o'zgaradi (UB– va elektron spektrlar). Infraqizil nurlar molekuladagi atomlarni tebrantiladi (IQ – yoki tebranish spektrlari).

Katta to'lqin uzunligi va kichik energiyali radioto'lqinlar yadro (YaMR) va elektron (EPR) spinlarining energetik holatini o'zgartiradi. Demak, EPR spektroskopiyasi elektronlarning magnit holatini o'zgartiradigan radioto'lqinlar yutilishini o'lchashga asoslangan usuldir. EPR spektrlari kuzatilishining asosiy sharti o'rganiladigan modda tarkibida juftlash-magan elektronning bo'lishi lozim.

EPR spektroskopiyasining qo'llanish sohalari juda ko'p va xilma – xil: medistina, biokimy, anorganik, analitik, koordinastion kimyo, geologik izlanishlar.

Demak EPR spektrlari yutilish energiyasi intensvligining katta kichikligi ta'sir etayotgan tashqi magnit maydon kuchlanganligiga to'g'ri proporstional deb qarash mumkin. EPR spektri yutilish liniyalari keng polosali va har doim yaxshi ajralgani uchun ularning birinchi hosilasini yozish tajribada qabul qilingan. Bunda maksimum nuqtalari absstissa o'qi bilan kesishgan joyda belgilanadi, spektrining ajralmagan tutash yutilish chiziqlari aohida liniyalar sifatida absstissa o'qi bilan kesishmasdan, uning yuqori va pastki tomonidan qayd etiladi (10–rasm), hamda spektrdagi maksimum liniyalarning sonini aniqlash imkonyati tug'iladi.



10-rasm. Etalon va neftning EPR spektri

Moddani EPR spektrini olish uchun tekshiriladigan moddaga kuchli magnit maydonga ega bo'lgan yuqori chastotali generatorda tushiriladi. EPR spetri yakka signalni namoyon qiladi, uning interperetastiyasi paramagnit markazi soni Nx bilan hisoblanadi. Paramagnit markaz soni quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$Nx = Net.Ix\ \Delta H^2 x/\ (Iet.\ \Delta Net.^{\cdot 2} m)$$

Singlet signallari qayd etishda spektrometrning ishlash sharoitiga ko'ra ularning shakli har xil bo'ladi. Lorenst liniyalari shakli Gauss liniyalari shakliga nisbatan o'tkirroq maksimumga va uzunroq "qanotlar"dek yoziladi. Organik radikallar odatda Gauss liniyalari shaklida, paramagnit kompleks birikmalar spektrlari Lorenst liniyalari shaklida, yozilishi maqsadga muvofiq. EPR spektrlaridagi liniyalar intensivligi ularning biror muayyan xarakteristikasi bo'lmasdan, balki shu liniyalar orasidagi masofa relaksastion jarayonlariga bog'liq ravishda o'zgaruvchan va moddaning elektron, geometrik tuzilishini aniqlaydigan kattalikdir.

Standart EPR spektrometrlari asosan x – diapazon (λ =3 sm, $v \cong 9500$MGst, $H_0 \cong 3400$ E) va Q diapazon uchun (λ‹ 1sm $v \cong 35000$ MGst, $H_0 \cong 12000$ E) mo'ljallab chiqarildi. Qisqa to'lqinli spektrometrli qattiq holatdagi moddalar bilan past haroratda ishlashga, kattaroq to'lqin uzunlikdagi spektrometrlar eritmadagi moddalarni o'rganishga mo'ljallangan.

Mass–spektrometriya tahlil usuli

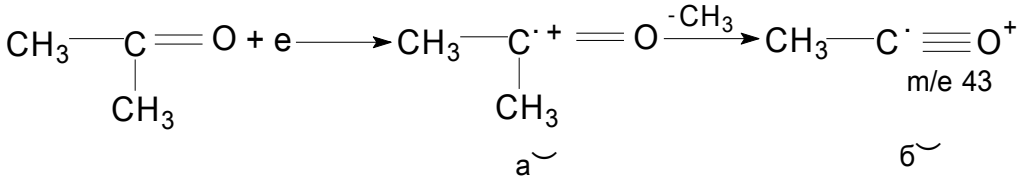
Hozirgi zamon kimyosida mass–spektrometriya usuli katta ahamiyatga ega bo'lib, bu tahlil usuli neft va gaz mahsulotlaridan olinadigan moddalarning sifatini va molekulyar og'irligini aniqlashga imkon berishi bilan birga: ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonansi (YaMR) usullarida olingan ma'lumotlarni to'ldiradi.

Mass–spektrometriya moddani tekshirishning shu modda massasini (ko'pincha, massaning zaryadga nisbati m/e ni) va tekshirilayotgan moddadan olinadigan yoki o'rganilayotgan aralashmada bor bo'lgan ionlarning nisbiy miqdorini aniqlashga asoslangan usuldir. Bu usulda modda mass–spektral asboblar yordamida tekshiriladi.

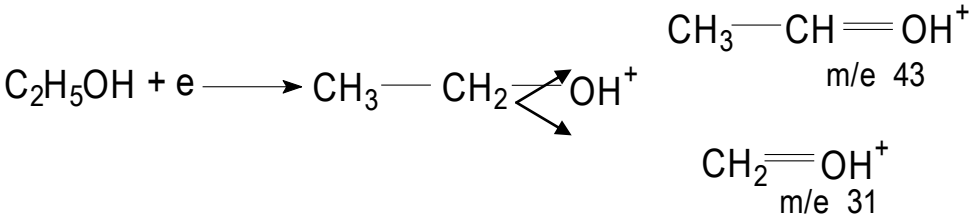
Mass–spektrometriya usuli bilan molekuladagi funkstional guruhlar molekulaning qaysi joyida joylashganligini, ayniqsa, molekulaning tashqarisiga joylashgan yon zanjirlarni aniqlash mumkin. Bu usul bilan neftdan olingan yangi birikmalarning tuzilishini aniqlashda ayniqsa ahamiyatli bo'lib, tahlil uchun oz miqdorda (1–2 milligramm) modda sarflanadi va qisqa vaqt ichida ma'lumot olinadi.

Tekshirilayotgan modda gaz, suyuq, qattiq bo'lishidan qatiy nazar, ular past haroratda bug' holatiga o'tkaziladi. So'ngra elektron oqimi bilan molekulaga kuchli zarba beriladi, natijada molekula elektron chiqarib, musbat zaryadli zarrachaga aylanadi. Bu zarrachalar magnit maydoniga ta'sir etib, kollektor orqali hisobga olinadi.

Masalan, asteton molekulasiga elektronlar oqimi ta'sir ettirilganda dastlab u musbat zaryadli zarracha (a) ga aylanadi, so'ngra metil radikal chiqib ketib 43 m/e og'irligiga ega bo'lgan zarracha (b) hosil bo'ladi.



Etil spirtining parchalanishi quyidagi sxema bo'yicha ikki yo'nalishda ketadi:



Birinchi yo'nalishda bir atom vodorodini yo'qolib 45 m/e og'irligiga ega bo'lgan massa, ikkinchi yo'nalishda metil guruh yo'qotib 41 m/e og'irlikka ega bo'lgan massa hosil qiladi.

Boshqacha aytganda macs–spektrometriya gaz holatidagi moddani chuqur vakuumda (10^{-7},10^{-9} mm. simob ustunida) elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan ion–«bo'lak»larni tahlil qilishga asoslangan. Odatda elektronlar oqimi energiyasi 50–70 elektron–volt (ev.) atrofida bo'ladi. Bu energiya ionlanish energiyasidan va molekuladagi bog'larni uzish uchun kerakli energiyadan ancha ko'p. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta'sirida moddadan bitta elektron ajralib chiqadi. Bu elektron geteroatomning umumlashmagan juftining yoki qo'shbog', yoxud aromatik

sistemaning bitta elektroni bo'lishi mumkin.

Natijada molekulyar ion deb ataluvchi kation (M^+) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ion (M^+) ning molekulyar massasi dastlabki organik moddaning molekulyar massasi bilan bir xil bo'lishi o'z–o'zidan tushunarli. Shunday qilib bir vaqtning o'zida moddaning molekulyar massasi ham shakllanadi:

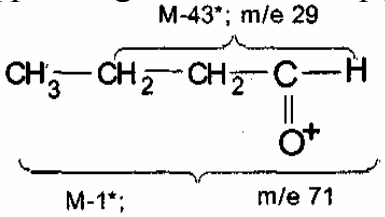
$$M + e \rightarrow M^+ + 2e$$

So'ngra hosil bo'lgan molekulyar ion (M^+) ning bir qismi, ba'zan hammasi parchalanadi. Ayrim hollarda neytral molekulalar ham hosil bo'lishi mumkin. Qizig'i shundaki, ionlar, asosan, musbat bir zaryadlidir.

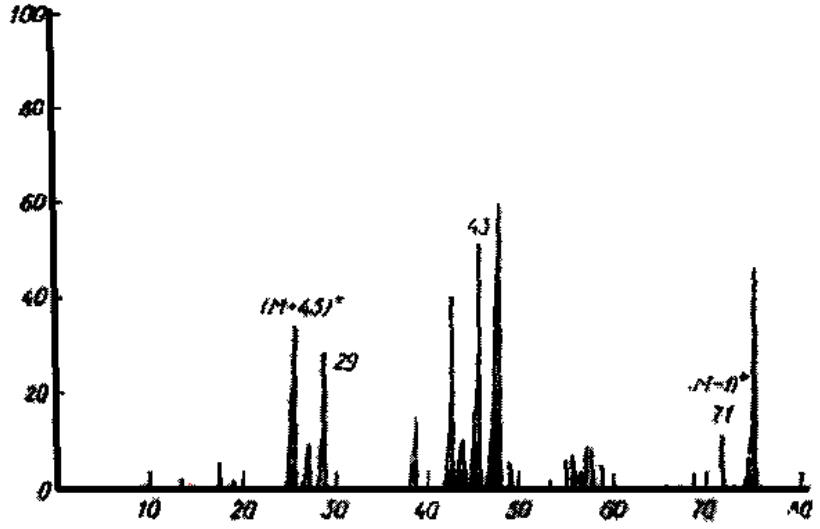
Kamdan–kam hollarda musbat ikki va manfiy zaryadli bo'lishi kuzatiladi. Elektronlar chuqur vakuumda bombardimon qilingani uchun ionlar kam hosil bo'ladi. Bu esa, o'z navbatida spektrning murakkablashib ketmasligi ta'minlaydi. Tahlil qilinadigan moddaning juda kam miqdori (1mg va hatto 10^{-3} mg) mass–spektrometriyani fizik usullar ichida oldingi o'rinlardan biriga qo'yadi.

Ionlar aralashmasida qaysi ion miqdori ko'p bo'lsa, unga muvofiq keladigan cho'qqi shuncha baland bo'ladi. Mass–spektrdagi eng baland cho'qqili asosiy ion deyiladi. Mass–spektrlar grafik usulda ifodalanganda asosiy ionning jadalligi 100% deb qabul qilinib, boshqa ionlarning jadalligi shunga nisbatan hisoblab topiladi.

Masalan asosiy ion cho'qqining balanddigi 80 mm bo'lsin. Jadallikligi jihatidan ikkinchi o'rinda turuvchi ion uchun bu qiymat 65 mm ga teng deylik. U holda keyingi ion jadallikligi qiymatga teng $\frac{65 \cdot 100}{80} = 81{,}3\%$ bo'ladi. Nisbiy jadalliklikni ordinata o'qiga, massa sonlarini esa absstissa o'qiga qo'yib, mass–spektrning grafik tasviri hosil qilinadi. Shu usulda chizilgan moy aldegidning mass–spektri keltirilgan. Spektrdagi jadallik cho'qqilarining hosil bo'lishini quyidagicha ifodalash mumkin.



Mass–spektrdagi jadallik ion m/e 44 (100%) dir. t/e 29 (M – 43) ham ~55% ni tashkil qiladi. Molekulyar ion m/e 72 (M^+) ning jadallikligi ham ancha yuqori (~ 75%, m/e 71 (M – 1) ion jadallikligi ~ 10%. Shunday qilib, moy aldegid molekulasining 75 %i o'zgarishsiz qoladi (molekulyar ion holida). Qolgan qismi esa S–S, S–N bog'lar bo'yicha parchalanadi. Molekulyar ionning parchalanishidan hosil bo'lgan mayda bo'laklar ko'pincha fragmentlar, bu jarayonning o'zi esa fragmentlanish deb ataladi.



11-rasm. Moy aldegidning mass– spektri.

Ba’zan molekulyar ion (M) maksimal jadallikga ega bo’ladi. Absstissa uchining o’ng tomonidan eng chetki cho’qqi molokulyar ionga muvofiq keladi deb qarash mumkin edi. Ko’p hollarda xaqiqatdan ham shunday. Lekin goho chetlanish kuzatiladi. Molekulyar ion spektrda umuman bo’lmasligi ham mumkin, ya’ni u to’la fragmentlanishga uchragan.

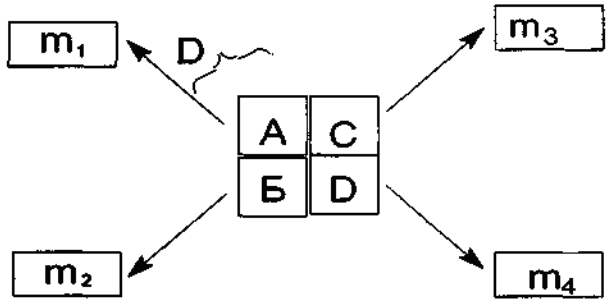
Ba’zan spektrda (M+1), (M+2) kabi ionlar ham ishtirok etadi. Ularning hosil bo’lishiga sabab izotoplardir. Masalan, benzol spektrida $C_6H_6^+$ formulaga mos keluvchi molekulyar ion (M^+; m/e 78) bilan birgalikda M +1 (m/e 79) va M+2(m/e 80) cho’qqilar ham mavjud. Birinchisi (m/e $C_5{}^{13}C_2H_6^+$ va $C_6H_5D^+$, ikkinchisi esa(m/e 80) $C_4{}^{13}C_2H_6^+$, $C^{13}{}_5\,CH_5D^+$, va $C_6H_4D_2^+$, ionlar hisobiga vujudga keladi. Lekin birikmalarga og’ir izotop (^{13}C ,D) lap miqdori kam bo’lgani uchun M+1 va M+2 cho’qqilar jadallikligi kam bo’ladi. Benzoldagi cho’qqilar jadallikligi kam bo’ladi. Benzoldagi bu cho’qqilar jadallikligi muvofiq ravishda 6,58 va 0,18 % ga teng. Og’ir izotopning molekuladagi miqdori qancha ko’p bo’lasa, M+1 va M+2 ionlarning jadallikligi shuncha yuqori bo’ladi.

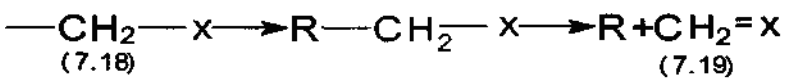
Savol tug’iladi: mass–spektrda M+1, M+2, M+3 ionlar bo’lsa, molekulyar ionni qanday aniqlash mumkin. Spektr oxiridagi cho’qqilar (maksimumlar) ichida molekulyar ionni bilib olish kiyin emas. Odatda nisbatan jadallikligi yuqori bo’lgan cho’qqi M+ ga muvofiq keladi. M+1 va M+2 cho’qqilarni hosil qiluvchi og’ir izotoplarning nisbiy miqdori kam bo’lgani uchun M+1 va M+2 cho’qqilarning jadallikligi deyarli barcha hollarda juda past bo’ladi (xlor va brom almashingan birikmalar bundan mustasno). Ikkinchidan, faraz qilaylik biror birikma uchun (M^+ m/e 44 bo’lsin. U holda bu qanday modda? Bu massa (44 u.b) ga H_2O, CO_2, C_2H_4O, S_3N_8 kabi moddalar muvofiq keladi. Spektri olingan modda shularning qaysi bittasi ekanligini topish uchun shu birikmalarning har qaysisi uchun M+1 va M+2 larning M+ga nisbatan jadallikligi nazariy yo’l bilan hisoblab chiqiladi. Hisoblashlar og’ir izotoplarning tabiatdagi nisbiy miqdoridan foydalanib amalga oshiriladi. Shu usul bilan olingan nazariy natijalar quyidagi jadvalda keltirilgan.

Masalan, spektrdagi M+ ning jadallikligi M^+ ga nisbatan 1,16%; M + 2 niki esa 0,40% bo’lsin. U holda bu sonlar jadvaldagi SO_2 ning ko’rsatgichlariga muvofiq, keladi.

Demak, biz spektrini olgan modda karbonat angidrid ekan.

Izotoplardan mass–spektrometriyada boshqacha ham foydalaniladi. Ko'p hollarda ayni cho'qqika muvofiq. keluvchi ion molekulaning qaysi qismidan hosil bo'lganligini aniqlash uchun izotoplar ^{13}C, ^{13}C, ^{34}C, D – (deytriy) molekulaga atayin kiritiladi. Masalan biror molekula (I) ning parchalanishidan spektrda kuzatiladigan ionlar (m_1 m_2, m_3, m_4) ning bittasi, aytaylik, m_1 molekulaning qaysi qismi (A, B, S yoki D) dan hosil bo'lishi aniqlash uchun molekulaning A–1 qismidagi vodorod atomlaridan bittasi deyteriyga almashtiriladi va yana spektr olinadi.





12-rasm. Spektrda kuzatiladigan ionlar

Agar spektrdagi m_1 ionga muvofiq keladigan cho'qqi bitta birlik o'ngga (ya'ni m_1 –N +D) siljisa, taxmini to'g'ri chiqqan bo'ladi. Ko'pincha molekulaning u yoki bu qismiga og'ir izotoplar o'rniga turli guruhlar (CH_3^-, $C_2H_5^-$, CH_3COO^-) kiritiladi. Bunda molekulaning shu qismidan hosil bo'lgan cho'qqilar muvofiq ravishda 15, 29, 59 birlik o'ngga siljiydi Mass–spektrometriyada bu usul (ya'ni muayyan maqsadni ko'zlab molekulaga izotoplar kiritish) deyteronishon deyiladi. Deyterinishon juda ko'p qo'llaniladigan samarali usul hisoblanadi.

Mass–spektrda ko'pincha massasi kasr songa teng bo'lgan ionlar kuzatiladi. Bu ionlarga muvofiq, keladigan cho'qqilar eniga cho'zilgan (nozik emas), jadalligi esa kam bo'ladi. Bunday ionlar metastabil ion yoki cho'qqilar deyiladi. Metastabil cho'qqilar hosil bo'lishining sababi quyidagicha: bombardimon qilish kamerasida ko'pincha beqaror ionlar hosil bo'ladi. Bu ionlar mass–spektrometrning tezlashtiruvchi elektr maydonida harakat qilayotganda parchalanadi. Undan nisbatan kichik m/s ga ega bo'lgan ionlar neytral molekula hosil bo'ladi. Parchalanish ion magnit maydoniga kirmasdan sodir bo'ladi. Spektrda har ikkala (parchalangan va hosil bo'lgan) ionlar cho'qqilari o'rtasida (o'zi aslida, yo'q) massasi kasr songa teng bo'lgan teng bo'lgan metastabil ion cho'qqii kam namoyon bo'ladi. Bu cho'qqi ba'zan «yolg'on» cho'qqi deyiladi. Agar hosil bo'lgan ion massasi (m_2)ning kvadrati parchalangan ion massasi (m_1) ga bo'linsa, metastabil ionning massasi kelib chiqadi. Masalan, allil effirining mass–spektrida uchta normal cho'qqi (m/e 29; m/e 28; m/e 27) bilan bir katorda «yolg'on» cho'qqi (m/e 25,1) kam uchraydi.

Shunga ko'ra $\frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{27^2}{29} = 25{,}1$. Bundan juda muhim xulosa chiqarish mumkin: demak, massasi m/e 27 ga teng ion m/e 29 bo'lgan iondan hosil

bo’ladi (m/e 28 dan emas). Darxakikat, $\frac{(27)^2}{28} \neq 25{,}1$ shunga o’xshash, bunday normal cho’qqi *(t/e 43; t/e 58)* lar va metastabil cho’qqi *t/e* 31,9) hosil qiladi. Metastabil ion 58→43 ning parchalanishidan hosil bo’lgan deyish mumkin.

$$\frac{(43)^2}{58} = 31{,}9$$

Ko’rinib turibdiki: mass–spektrda metastabil ionlarning bo’lishi parchalanishning u yoki bu yo’nalishida borganligidan dalolat beradi, shuning uchun ham metastabil ionlardan fragmentlanish sxemasini tuzish (qaysi ionlar qaysi qismlardan hosil bo’lganligini aniqlash)da foydalaniladi. Parchalanayotgan (m_1) va hosil bo’lgan (m_2) ionlar massasi o’rtasidagi farq zaryadsiz fragment (neytral malekula yoki radikal)ning massasiga muvofiq keladi. Biz ko’rgan misollarning birinchisida bu fragment ikkita vodorod atomi yoki vodorod molekulasi (29–27=2), ikkinchisida esa metil radikali (58–43=15) dir.

3. Xromatografik tahlil usulining nazariy asoslari

Neft va gaz mahsulotlaridan olingan kimyoviy birikmalarni ajratish, tahlil qilish va ularning xossalarini tekshirishning kimyoviy, fizikaviy va fizik–kimyoviy usullari orasida xromatografik tahlil usullari muhim o’rinni egallaydi**.**

Xromatografik tahlil usullari soddaligi, samaravorligi, tanlovchanligi, tezkorligi, shuningdek, uni boshqa fizik–kimyoviy usullar bilan birgalikda avtomatlashtirish mumkinligi tufayli keng tarqalgan.

Xromatografiya usullarining o’ziga xos xususiyati ularning universalligida bo’lib, turli konsentrasiyalarda olingan anorganik va organik qattiq, suyuq hamda gazsimon moddalarni ajratish va aniqlashga imkon beradi. Bu usullarning yana bir muhim tomoni shundaki, ular yordamida xossalari birbiriga yaqin bo’lgan birikmalarni to’la va oson ajratish mumkin.

Xromatografiya tekshiriluvchi ob’ektlarni sifat va miqdoriy tahlil qilishga, moddalarning fizik–kimyoviy xossalarini o’rganishga, texnologik jarayonlarni nazorat qilish va avtomatik boshqarishga imkon beradi. Keyingi vaqtlarda xromatografiya atrof muhitni nazorat qilishning asosiy usullaridan biri bo’lib qoldi.

Xromatografiyaga birinchi bo’lib rus botanik olimi M.S. Stvetning tadqiqotlari va uning 1903 yilda bosib chiqarilgan «Adsorbstion hodisalarning yangi kategoriyasi va ularning biokimyoviy tahlilda qo’llanilishi» «nomli maqolasi asos soldi.

O’zi taklif etgan usulning asoslarini Stvet quyidagicha ta’riflaydi: «Aralash eritma adsorbent ustuni orqali filtrlan-ganda pigmentlar... turli rangdagi alohida zonalarga ajraladi. Murakkab pigmentning turli tarkibiy qismlari spektrdagi yorug’lik nurlari singari adsorbent ustunida ma’lum qonuniyat asosida bir–biridan har xil rangli qavatma–qavat bo’lib ajraladi va ularni sifat jihatdan aniqlash imkoni tug’iladi. Bunday rangbarang preparatni men xromato–gramma deb, tegishli usulni esa xromatografik usul deb atadim».

Moddalarni xromatografik ajratish usullari sorbstiya jarayonlariga asoslangan. Bu erda sorbstiya deganda gaz, bug’ yoki erigan moddalarning qattiq yoki suyuq yutuvchilarga (sorbentlar) yutilishi tushuniladi. Teskari jarayon desorbstiya deyiladi. Sorbstiya tushunchasi umumiy bo’lib, u adsorbstiya (fazaning sirtiga yutilish) va absorbstiya (fazaning hajmiga yutilish) dan iborat.

Sorbstiyani ikki yo’l bilan: statik va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. Statik sorbstiya ikkala fazaning nisbiy harakatsiz holatida ro’y beruvchi sorbstion jarayon bo’lib, moddaning fazalar orasida taqsimlanish muvozanati qaror topishi bilan yakunlanadi. Dinamik sorbstiya harakatchan faza harakatsiz fazaga nisbatan bir yo’nalishda siljiydigan sorbstion jarayondir. Moddalar aralashmasini xromatografik ajratish usuli dinamik sorbstiya jarayoniga asoslangan. Barcha xromatografik usullarning mohiyati shundaki, tarkibiy qismlarga ajratiladigan modda harakatchan faza (suyuq yoki gazsimon) bilan birgalikda harakatsiz sorbent (harakatsiz faza) qatlami orqali o’tadi, yutilishi turlicha bo’lgani uchun sorbent orqali turlicha tezlikda o’tadi. Aralashmalarni ajratishning ba’zi turlaridan farqli ravishda xromatografik usullarning o’ziga xos xususiyati sorbstiya va desorbstiya jarayonlarning sorbentning yangi qatlamlarida ko’p marta takrorla–nishidadir. Bu esa ajratishning juda samarali bo’lishini ta’minlaydi. Demak, xromatografiya aralashmalarni ajratishning dinamik, sorbstion usuli bo’lib, u moddalarni ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan (fazalardan biri harakatchan bo’lib, ikkinchisi qo’zg’almas) va sorbstiya hamda desorbstiya jarayonlarining ko’p marta takrorlanishi bilan bog’liq.

Xromatografik usullarni klassifikastiyalashning turli yo’llari mavjud.

1. Qo’zg’almas va harakatchan fazalarning fizik tabiatiga qarab suyuqlik xromatografiyasi (harakatchan faza suyuq bo’lganida) va gaz xromatografiyasi (harakatchan faza gaz bo’lganida). Suyuqlik xromatografiyasini o’z navbatida qo’zg’almas fazaning agregat holatiga qarab qattiq–suyuq fazali xromatografiyaga (QSX) (qo’zg’olmas faza qattiq modda) va suyuq–suyuq fazali xromatografiyaga (SSX) (qo’zg’almas fazasi suyuqlik) ajratish mumkin. «Suyuqlik–suyuqlik» xromatorgafiyasi (SSX) ko’pincha, taqsimlovchi xromatografiya, deb yuritiladi.

Gaz xromatografiyasi qo’zg’almas fazaning agregat holatiga qarab «gaz–adsorbstion» (GAX) va «gaz–suyuqlik» xromatografiyasiga (GSX) yoki gaz taqsimlovchi xromatografiyaga bo’linadi.

2. Sorbstiya mexanizmiga qarab xromatografiya molekulyar va xemosorbstion xromatografiyaga bo’linadi. Molekulyar xromatografiyada qo’zg’almas faza (sorbent) bilan ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari orasidagi o’zaro ta’sir kuchlari tabiati bo’yicha molekulalararo Van–der–Vals kuchlaridir. Xemosorbstion xromatografiyaga ion almashish, cho’ktirish, kompleks hosil qilish (yoki ligand almashish), oksidlanish–qaytarilish xromatografiyasi kiradi. Xemosorbstion xromatografiyada tegishli kimyoviy reakstiyalar sorbstiyaga sabab bo’ladi.

3. Xromatografiyalash usullari bo’yicha frontal, ochiltirish (elyuent) va siqib chiqarish xromatografiyalariga bo’linadi. Tahliliy kimyoda ko’pincha, ochiltirish usuli qo’llaniladi.

4. Bajarish texnikasi bo’yicha kolonkali (nayli) xromatografiya (qo’zg’almas faza nayda joylashtirilgan) va yuza qog’oz xromatografiyasi hamda yupqa qatlamli

xromatografiyalarga (qo'zg'almas faza sorbent qog'oz varag'iga yoki shisha va metall plastinkaga yupqa qatlam qilib joylashtirilgan) ajratiladi.

Xromatografik tahlilning mohiyati quyidagilardan iborat. Kolonkaga (sorbentning yupqa qatlamiga, yoki kog'oz lentaga) ajratiladigan aralashmadan ozgina (qo'zg'almas faza sig'imidan juda kichik hajmda) solinadi. Aralashmaning tarkibiy qismlari sorbentning yuqori qatlamlarida (tekis yuzadagi xromatografiyada esa namuna solingan joyda) yutila boshlaydi. Bunda yaxshi yutilmaydigan komponent kolonka bo'ylab keyingi qatlamlarga (qog'ozda dog'ning chekkalari tomon) yaxshi yutiladiganlariga nisbatan kattaroq tezlik bilan o'tadi. Dastlabki xromatogramma hosil bo'ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to'liq ajralmagan bo'ladi. Aralashmani tarkibiy qismlariga to'liq ajratish uchun dastlabki xromatogrammani ochiltirish (aralashma tarkibiy qismlarini erituvchida eritish) kerak. Buning uchun xromatografik kolonka biror erituvchi bilan yuviladi. Xromatogramma ochiltirilganda aralash zonalar alohida zonalarga ajraladi, ularning har birida alohida modda bo'ladi, keyin bu zonalar kolonka bo'ylab aralashib ketadi.

Bunda qo'zg'almas va harakatchan fazalar orasida taqsimlanish koeffistienti katta bo'lgan moddalar kolonka bo'ylab tezroq harakatlanadi va kolonka harakatchan faza bilan etarli darajada yuvilganda kolonkadan birinchi bo'lib chiqadi. Kolonkadan chiqayotgan elyuat filtrat tarkibida aralashmaning alohida komponentlari bo'ladi, ularni biror idishga yig'ish va mos keluvchi usullar bilan tekshirish mumkin.

Har qanday sorbstiya jarayonining o'ziga xos taqsimlanish konstantasi ($K_{taqs.}$) bo'ladi. Bu konstanta ma'lum bir shakldagi moddaning qo'zg'almas fazadagi muvozanat konsentrasiyasining (S_1) moddaning harakatchan fazadagi konsentrasiyasiga (S_2) nisbatidan iborat;

$$K_{taqs} = S_1 / S_2$$

Xromatografiyada aniqlanuvchi modda ikkala fazada ham bo'lishi mumkin. Bu holda taqsimlanish koeffistienti K_D aniqlanuvchi modda A ning muvozanat holatida fazalar orasida taqsimlanishini belgilaydi va quyidagi ifodalovchi koeffistientdan foydalaniladi:

$$K_D = C_{\text{A qo'zg'.}} / S_{\text{A har.}}$$

bunda $S_{Aqo'zg'}$ va S_{Ahar} turli shakllardagi A moddaning (miqdorining) tegishlicha qo'zg'almas va harakatchan fazalardagi umumiy tahliliy konsentrasiyasi. Taqsimlanish koeffistienti aniqlanuvchi modda tabiatiga, qo'zg'almas va harakatchan fazalar tabiatiga, haroratga, pH ga, suyuqlik xromatografiyasida esa eritmaning konsentrasiyasi va ion kuchiga bog'liq bo'ladi.

Ayni modda zonasining harakatlanish (siljish) tezligi taqsimlanish koeffistienti K_D ga teskari mutanosibdir. K_D ning qiymati katta bo'lganda moddaning ko'proq qismi harakatsiz fazada bo'lib, juda sekin siljiydi. K_D kichik bo'lganida modda kolonka bo'ylab harakatchan faza bilan birga tez harakatlanadi. K_D qiymati turlicha bo'lgan har qanday ikkita modda turli tezlik bilan harakatlanadi va bu xromatografik ajratish usulining asosiy omili hisoblanadi.

Suyuqlik–adsorbstion xromatografiya. 50 yillarning oxirida detektorlashning juda sezgir usullari paydo bo'lishi va polimerlar asosida yangi selektiv adsorbentlar yaratilishi natijasida suyuqlik–adsorbstion xromatografiya eritmalardagi ko'p komponentli aralashmalarni ajratish va tekshirishning juda sezgir, ancha tanlovchan

va tezkor usuli bo’lib qoldi. Yuqori bosimlarni qo’llash joriy etilishi bilan usulning amaliy ahamiyati yanada oshdi.

Suyuqlik–adsorbstion xromatografiya ishlatiluvchi asboblari bo’yicha ikki variantda: kolonkali va yupqa qatlamli variantlarda bajarilishi mumkin. Ular bir qator muhim xususiyatlari bo’yicha bir–biridan keskin farqlanadi.

Suyuqlik xromatografiyasi ko’pincha neft va gaz mahsulotlari tarkibini o’rganishda, organik kimyo texnologiyasi va tahlilida qo’llaniladi. Masalan, bu usul bilan neft, kerosin, benzin uglevodorodlarning tarkibi aniqlanadi, stis va trans izomerlar, alkaloidlar va boshqalar yaxshi ajratiladi. Suyuqlik xromatografiyasi bug’lanmaydigan va beqaror birikmalarni ajratish, tahlil qilish va tekshirish usullarini ishlab chiqishda ayniqsa katta ahamiyat kasb etadi.

1970 yillarning boshlarida yuqori samarali suyuqlik xromato-grafiyasi–YuSSX (yuqori bosimli suyuqlik xromatografiyasi, tezkor suyuqlik xromatografiyasi) rivojlana boshladi. YuSSX usullarini ishlab chiqishga gaz xromatografiyasi usullari bilan tarkibiy qismlarga ajratishning iloji bo’lmagan, yuqori haroratda (400 °S dan yuqori) qaynaydigan va beqaror birikmalarni tahlil qilish zarurati, shuningdek, kolonkali suyuqliq xromatografiyasi samaradorligini oshirish zarurati turtki bo’ldi.

Amalda Rossiyaning «Ximavtomatika» birlashmasining Djerjinskiy shahridagi filiali tomonidan ishlab chiqarilgan «Svet–300», «Svet–3000» seriyali xromatograflar qulay va samarali ekanligini ko’rsatdi.

Xromatografni tarmoqqa ulash va ish rejimiga o’tkazish asbobning har bir konkret markasi uchun tuzilgan yo’riqnomaga binoan bajariladi. Asbob quyidagicha ishlaydi: yuqori bosim nasosi termostatga o’rnatilgan kolonka orqali elyuentning rostlanadigan oqimi o’tishini ta’minlab boradi. Tekshiriluvchi namuna shprist yordamida jumrak orqali elyuent oqimiga kiritiladi. Bunda namuna kiritish paytida asbobning tuzilishiga qarab elyuent oqimi yo to’siladi yoki to’silmaydi. Namuna kiritilib bo’lgach, elyuent 12 MPa gacha bosim ostida kolonkaga kiritiladi, kolonkada aralashma tarkibiy qismlarga ajratiladi. Kolonkadan chiquvchi oqim detektorga yo’naltiriladi va unda aralashmadagi har bir komponentning optik zichligi yoki nur sindirish ko’rsatkichi qayd etiladi. Xromatografik cho’qqilarni avtomat elektron potenstiometr yozib boradi.

Yupqa qatlamdagi xromatografiya. Yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli rus olimlari N.A. Izmaylov va M.S. Shrayberlar tomonidan 1938 yilda ishlab chiqilgan bo’lib, hozirgi zamonda neft va gaz tarkibini shuningdek organik kimyoda qo’llaniluvchi tahlil usullarining eng muhimlaridan biri hisoblanadi va anorganik birikmalar tahlilida ham tobora jadal qo’llana boshlamoqda.

Agarda sorbent kolonkada emas, plastinkada yupqa qatlam holida joylashtirilgan bo’lsa, xromatografiya turlaridan biri bo’lgan yupqa qatlamdagi xromatografiya vujudga keladi.

Shisha, metall yoki plastmassadan tayyorlangan plastinka yuzasiga sorbent yupqa qatlam holida joylashtiriladi. So’ngra plastinka chetidan 2–3 sm qoldirib, tarkibida tahlil qilinadigan modda bor suyuqlik tomiziladi, suyuqlik tomizilgan joy s***tart chizig’i*** deyiladi. Plastinkaning start chizig’idan pastki cheti harakatchan faza vazifasini bajaruvchi erituvchiga botiriladi. Qapillyar kuchlar ta’sirida erituvchi sorbentning yupqa qatlami bo’ylab siljiydi va tekshiriluvchi aralashmaning

komponentlarini sorbent–sorbat sistemasining xossalariga mos ravishda turli tezlikda siljitadi. Buning natijasida moddalar aralashmasi tarkibiy qismlarga ajraladi.

Sorbentning yupqa qatlamidagi xromatografik ko'chirish kolonkadagi singari harakatchan suyuq fazaning qo'zg'almas tashuvchi qatlami bo'ylab o'tishi va ajratilayotgan aralashma komponentlarining qatlam bo'ylab turli tezlikda ko'chishi tufayli sodir bo'ladi. Ammo yupqa qatlamda ajratilayotgan aralashma moddalari kolonkadagi singari faqat bo'ylama yo'nalishda emas, balki ko'ndalang yo'nalishda ham diffuziyalanadi. Bundan tashqari, harakatchan faza yupqa qatlamda kapillyar kuchlar tufayli siljiydi.

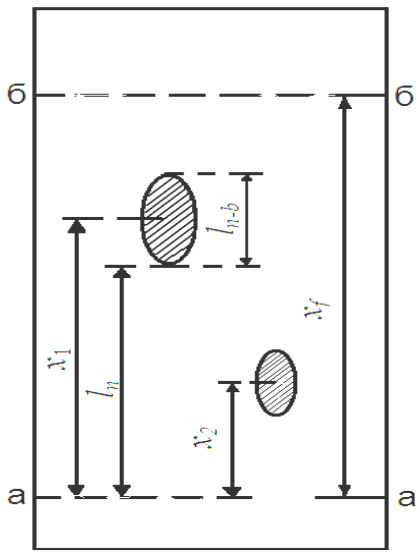
Yupqa qatlamdagi jarayonni ikki o'lchamli deb hisoblash kerak. Bunda ko'ndalang yo'nalishdagi diffuzion massa uzatish bo'ylama diffuziya bilan deyarli bir xil bo'ladi.

Yupqa qatlamdagi xromatografiya (YuQX) ning asosiy xususiyatlari. Yupqa qatlamdagi sorbentsorbat sistemasining sorbsion xossalarini tavsiflash uchun harakatchanlik R_f tushunchasi kiritiladi. Harakatchanlik qatlamdagi modda zonasi markazining harakatlanish tezligi u_k ning erituvchining harakatlanish tezligi (a_f) ga nisbati bilan aniqlanadi:

$$R_f = \frac{u_k}{a_f}$$

Bu kattaliklarni bevosita o'lchash qiyin bo'lgani sababli modda zonasining start chizig'idan to zona markazigacha o'tgan masofa x_1 ning erituvchi tomonidan shu vaqtning o'zida o'tilgan masofa X_f ga nisbati R_f deb olinadi (13-rasm). X_f start chizig'idan boshlab tajriba oxirida erituvchi etgan chegaragacha bo'lgan masofaga teng:

$$R_f = \frac{x_1}{x_f}$$



13-rasm. Yupqa qatlamda xromatogafiyalash kattaliklarini o'lchash sxemasi.

Ravshanki, x_1 x_f dan katta bo'lishi mumkin emas. Shu sababli qiymatlari nol bilan bir orasida bo'ladi.

Agar turli moddalar uchun x_1 ning qiymatlari bir xil bo'lmasa, unda R_f ning qiymatlari ham turlicha bo'ladi. Demak, R_f sorbat–sorbent sistemasi uchun sorbstion xarakteristika vazifasini o'tashi mumkin va tajriba sharoitida ayni sorbent hamda erituvchi uchun o'zgarmas kattalikdir.

Berilgan moddaning harakatchanligini standart tarzida qabul qilingan ma'lum moddaning harakatchanligi bilan taqqoslash mumkin, bunda:

$$R_{f.нисб.} = R_{f.x} / R_{f.CT.}$$

Kolonkali xromatografiyada kolonkaning samaradorligi nazariy tarelkalar soni *p* orqali aniqlanadi, R_f qiymatini *p* qiymatlari bilan bog'lash mumkin, bu holda:

$$k_f = \frac{R_{f1x1} - R_{f1x2}}{\sqrt{R_{f1x1}} - \sqrt{R_{f2x2}}}\sqrt{n}$$

bo'ladi. Bunda: R_{f1x1} va R_{f1x2}–ajratiluvchi aralashmadagi ikki qo'shni komponentlar harakatchanliklarining qiymatlari; k_f –yupqa qatlamda ajratish koeffistienti: u aralashmadagi ikki qo'shni komponentning ajralish darajasini ko'rsatadi. Agar $R_{f1x1=} R_{f1x2}$ bo'lsa, unda k_f= 0 bo'ladi.

Nazariy tarelkalar soni ***p*** YuQX usuli bilan aniqlanishi mumkin. Buning uchun ayni moddaning start chizig'idan to shu modda zonasini hosil qilgan dog'ning quyi chegarasigacha bo'lgan masofa l_p ni o'lchash va shu dog'ning quyi chegarasidan yuqori chegarasigacha bo'lgan masofa l_{p-v} ni o'lchash kerak. (13-rasmga qarang). Bunda nazariy tarelkalar soni *p* quyidagi tenglamadan aniqlanadi:

$$n = 16 \cdot \left(\frac{\ln}{\ln - в}\right)^2 .$$

Nazariy tahlil R_f ning qiymati kichkina bo'lganida va tahlil vaqti qisqartirilganda sorbentdagi modda zonasining yuvilib ketishi maksimal bo'lishini, demak, modda konsentrasiyasi maksimal bo'lishini va tahlilning sezgirligi ortishini ko'rsatadi. Yupqa qatlamdagi donacha diametrining kichrayishi tahlil vaqtining cho'zilishiga olib keladi va diffuzion yuvilib ketishini kuchaytiradi.

Hozirgi vaqtda YuQX analitik kimyoning muhim usullaridan biri hisoblanadi. U murakkab aralashmalarni tahlil qilishda tengi yo'q usuldir. Bajarish uslubi va ishlatiluvchn asboblari jihatidan sodda, tezkor bo'lib, tahlil qilish uchun modda ko'p miqdorda talab etilmaydi.

Suyuqlik–suyuqlik xromatografiyasi. Suyuqlik–suyuqlik xromato-grafiyasi mohiyati bo'yicha gaz–suyuqlik xromatografiyasiga yaqindir. Bunda ham qattiq tashuvchi yuzasida suyuq faza pardasi hosil qilinadi va shunday sorbent bilan to'ldirilgan kolonka orqali suyuq eritma o'tkaziladi. Xromatografiyaning bu turi suyuqlik–suyuqlikda taqsimlanish xromatografiyasi yoki soddaroq qilib, ***taqsimlanish xromatografiyasi*** deyiladi. Quruq tashuvchi yuzasidagi suyuqlik qo'zg'almas suyuq faza, sorbent orqali o'tadigan erituvchi esa suyuq harakatchan faza deb ataladi. Suyuqlik–suyuqlik xromatografiyasi kolonkada (kolonkali varianti) yoki qog'ozda o'tkazilishi (qog'ozdagi xromatografiya) mumkin.

Qog'ozda taksimlanish xromatografiyasi. Qog'ozda xromatografiya–lashda qo'zg'almas suyuq faza tashuvchisi sifatida o'zining g'ovaklarida anchagina miqdorda suyuqlikni tutib tura oluvchi qog'ozning maxsus navlari ishlatiladi.

Qolonkali variantdagi singari bunda ham ikki turdagi qog'ozdan: g'ovaklarida suvni tutib turadigan gidrofil va maxsus yo'l bilan tayyorlangan hamda qutbsiz organik suyuqliklarni tutib turadigan gidrofob qog'ozdan foydalaniladi.

Qog'ozda xromatogrammalar olish usullari yupqa qatlamdagi xromatografiya usullariga o'xshash bo'ladi.

Qog'ozdagi xromatografiyaning muvaffaqiyatli qo'llanilishi taqsimlanish koeffistienti turlicha bo'lgan suyuq fazalar xilining ko'pligi va ba'zi boshqa afzalliklaridan tashqari ajratiluvchi aralashmaga bir vaqtning o'zida yoki ketma–ket elektr maydonini ta'sir ettirish mumkinligi tufaylidir. Bu usul *elektroforetik xromatografiya* deb ataladi.

Xromatografiyalash elektroforez bilan birga olib borilganda tekshiriluvchi aralashma tomchisi tomizilgan qog'oz tasmasiga elektrolit eritmasi shimdiriladi va doimiy tok manbaiga ulanadigan elektrodlar orasiga joylashtiriladi. Bir vaqtning o'zida harakatchan faza ham siljiy boshlaydi. Elektroforez tugagach, qog'ozni asbobdan chiqarib quritiladi va ko'tarilib boruvchi yoki pasayuvchi xromatografiya usulida xromatografiyalash kamerasiga o'tkaziladi. Xromatografiyalash tugagandan so'ng qog'oz ochiltiriladi va miqdoriy hamda sifat tahlili o'tkaziladi. Bunday usul tahlil vaqtini ancha qisqartiradi va aralashmani tarkibiy qismlarga yaxshiroq ajratilishini ta'minlaydi.

Xromatografiyalash qog'ozi. Xromatografiyalash qog'ozi kimyoviy toza va neytral bo'lishi, tekshiriluvchi aralashmani va harakatlanuvchi fazani adsorbilamasligi, zichligi bir xil bo'lishi va harakatchan fazannng ma'lum tezlikda siljishini ta'minlashi kerak. Qog'ozning ichki tuzilishi va undagi tolalarning qanday yo'nalishda joylashganligi muhim ahamiyatga ega. Odatda ishlatiluvchi qog'ozning navlari gidrofil bo'ladi quruq holatda tarkibida 20 –22 % suv bo'ladi, bu miqdor qo'zg'almas faza sifatida suv ishlatiladigan tajribalar uchun etarlidir. Bunda harakatchan faza sifatida suvda erimaydigan suyuqliklar ishlatiladi.

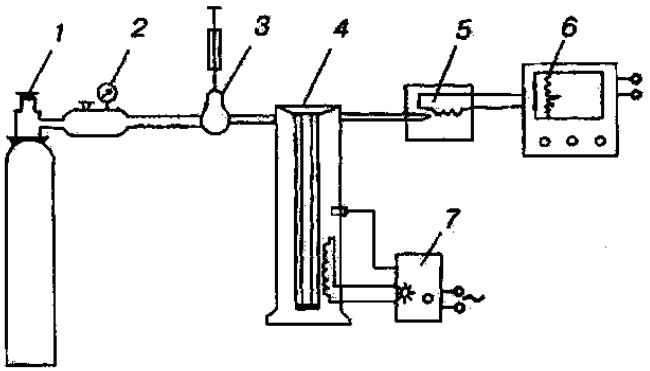
Qog'oz xromatografiyasida miqdoriy aniqlanishlar ham YuQX dagi singari yo xromatografik xarakteristikalar (xromatogrammadagi dog' sathi va uning bo'yalish jadallikligi) bo'yicha yoki yuvib chiqarish usuli bilan bajariladi. Ko'pincha, xromatogramma dog'lar soniga qarab bir necha alohida qismlarga kesib olinadi, har bir dog' tegishli erituvchida eritiladi va ajralib chiqqan modda eritmasi mos keluvchi (fotometrik, polyarografik va boshqa.) usul bilan aniqlanadi.

Gaz xromatografiyasi tahlil usuli. Hozirgi paytda eng muhim xromotagrofiya usullari gaz–qattik modda xramotagrafiyasi, gaz–adsorbstion xromotagrafiya (GAX, bunda qo'zg'almas faza sifatida qattiq adsorbent ishlatiladi) va gaz–suyuqlik xromotagrafiyasidir (GSX, bunda qattiq sorbent donachalari yuzasidagi suyuqlik pardasi qo'zg'almas faza bo'ladi).

Gaz xromotagrafiyasida tekshiriluvchi aralashmaning tarkibiy qismlari (komponentlari) gaz faza bilan qattiq yoki suyuq fazalar orasida taqsimlanadi. Gaz xromatografiyasida harakatchan fazani gaz yoki bug' tashkil qiladi.

Gaz xromotagrafiyasini o'tkazishda ma'lum haroratgacha qizdirilgan tashuvchi gaz oqimiga tahlil qilinadigan namuna kiritiladi. Namuna tarkibidagi moddalar tashuvchi gaz oqimida bug'lanib, termostatlangan, qo'zg'almas fazali (adsorbentli) kolonkaga kiradi. Kolonkadagi adsorbentda gazsimon moddalar aralashmasining

ko’p marta takrorlanuvchi adsorbstiya va desorbstiya (yoki suyuqlik pardasida erish va ajralib chiqish) jarayonlari sodir bo’ladi. Bunda murakkab aralashmaning tarkibiy qismlarga ajratilishi tekshiriluvchi moddalarning fazalar orasida taqsimlanish koeffistienti yoki adsorbstiyalanish koeffistienti bilan aniqlanadi. Kolonkadan chiqishda aralashma alohida moddalarga ajralaib, gaz oqimi bilan birga dektorga kiradi.



14-rasm.Gaz xromatograf sxemasi.

1–tashuvchi gazning doimiy oqim manbai, 2–gaz oqim rostlagichi, 3–tekshiriluvchi namuna miqdorini o’lchab kiritish uchun dozalovchi moslama (dozator), 4–termostatlangan xromotagrafiya kolonkasi, 5–detektor, 6–o’ziyozar moslama, 7–kolonkali isitish bloki.

Gaz xromatografiyasining bir turi bo’lgan kapillyar xromatografiyada aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish samaradorligi ancha katta bo’ladi. Bu usulda xromotografik kolonka sifatida diametri OD–0,5 mm va uzunligi bir necha o’nlab metr bo’lgan kapilyarlardan foydalaniladi. Bunda kapilyarlar qattiq tashuvchi vazifasini bajaradi. Ularning ichki devorlari qo’zgalmas suyuq yoki qattiq faza pardasi bilan qoplangan bo’ladi. Kapilyarlar uzunligining kattaligi va diametrining kichikligi aralashmalarning tarkibiy qismlarga yaxshi ajratilishini, xromatografiyalashni katta tezlikda olib borishni va gaz xromatografiyasining juda sezgir bo’lishini ta’minlaydi.

Kapillyar xromatografiyaning asosiy qiyinchiliklari katta uzunlikdagi ingichka kapilyarlarni tayyorlash, ularning devorlarida suyuq yoki qattiq fazaning yupqa qatlamini hosil qilish va namuna komponentlarining mikro miqdorlarini detektorlashdan iborat.

Kapilyarlar misdan, alyuminiydan, shishadan, zanglamaydigan po’latdan, plasstmassalardan yasaladi. Kimyoviy moddalar ta’siriga barqarorligi, tozaligi va tayyorlash osonligi tufayli shishadan tayyorlangan kapillyar kalonkalar amalda ko’p ishlatiladi. Zaruriy uzunlikda tayyorlangan kapillyar baraban yoki kassetaga o’ralib, ichki yuzasiga qo’zg’almas suyuq faza qoplanadi va gaz xromatografiyaning termoshkafiga joylashtirilib, asbobning gaz zanjiriga ulanadi.

Kapillyar kolonka devorining ichki yuzasiga qoplash uchun dastlab suyuq faza tanlanadi, u devorni yaxshi xo’llaydigan va aralashmaning tarkibiy qismlari yaxshi ajratilishini ta’minlaydigan bo’lishi kerak. Avval kapillyar kalonka harakatchan organik erituvchi bilan bosim ostida yuviladi, so’ngra kuruq azot oqimida quritiladi. Kapillyar kalonkaning ichki yuzasini qoplash uchun ishlatiladigan qo’zg’almas faza

uchuvchan erituvchida eritiladi va eritmaning ozgina miqdori gaz bosimidan foydalanib kalonka orqali o'tkaziladi. Eritma kapilyarning ichki devorini ho'llaydi, va azot oqimi bilan yuvilgandan keyin erituvchi bug'lanib ketgach kapillyar devori qo'zg'almas suyuq fazaning yupqa qatlami bilan qoplanib, qoladi. Suyuq qo'zg'almas fazalar sifatida yuqori haroratlarda qaynaydigan uglevodorodlar– skvalan, oktadesten, vazelin moyi, kremniy–organik birikmalar silikon moylari siloksanlar va boshqalar ishlatiladi.

Kapillyar xromatografiyasida detektorlash sistemalarning sezgirli yuqori (10^{10} g/s gacha), ishchi kamerasining hajmi kichik bo'lishi kerak. Ko'pincha, alangali – ionizastion turdagi mikrodetektorlar (sezgirligi10^{-15}g/s gacha), krokatarometrlar (10^{-12} g/s gacha) va elektrokonduktorimetrik mikrodetektorlar (sezgirligi 10^{-12} g/s gacha) ishlatiladi.

Amalda qo'llanilishi. Gaz xromatografiyasining amalda keng qo'llanilishi va katta ahamiyatga sabab shuki, uning yordamida murakkab gaz aralashmalarning alohida komponentlarini taqqoslab aniqlash va miqdoriy jihatdan aniqlash mumkin, tahlilni bajarish ko'p vaqt talab etmaydi va usul etarli darajada universaldir. Gaz xromatografiyasi preparativ maqsadlarda fizik–kimyoviy tadqiqotlar va boshqa sohalarda qo'llanilganda yaxshi natijalar beradi.

Gaz xromatografiyasi usuli bilan neft gazlari, kon gazlari, havo, asosiy kimyoviy mahsulotlar, organiq sintez sanoatining mahsulotlari, neft va uni qayta ishlash mahsulotlari tahlil qilinadi. Gaz xromatografiyasi usullari ba'zi elementlarning izotoplarini ajratish uchun ham yaroqlidir. Gaz xromatografiyasidan biologiyada, tibbiyotda, yog'ochni qayta ishlash texnologiyasida, oziq–ovqat sanoatida, ba'zi yuqori haroratli jarayonlar texnologiyasida foydaniladi.

Gaz xromatografiyasidan suyuqliklarni xromotagrafik kolonkada Bug' holiga aylantirib tahlil qilish uchun ham foydalanish mumkin. U ishlab chiqarish jarayonlarini avtomatlashtirishda ham qo'llaniladi.

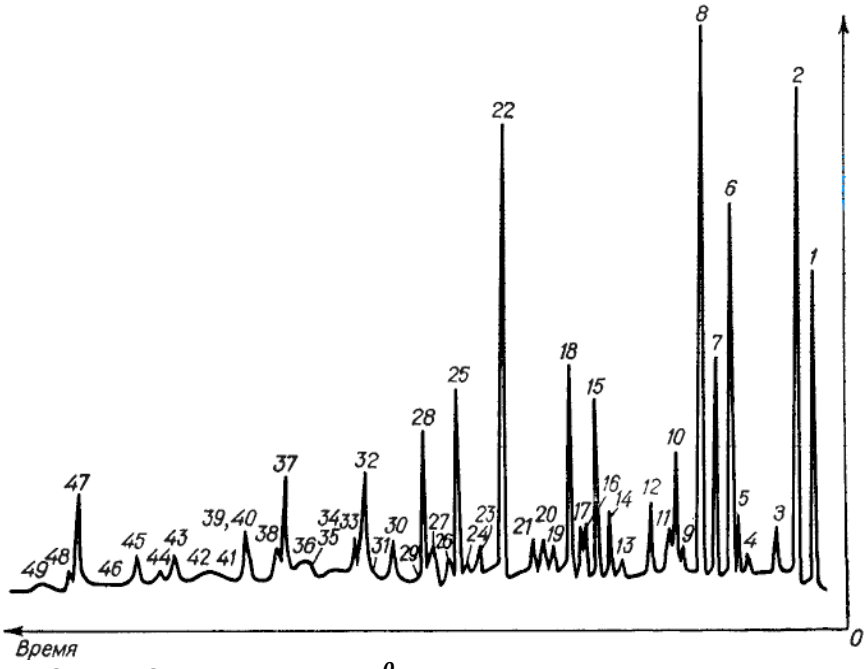
Gaz xromatografiyasi, shuningdek, adsorbentlarning turli xossalari (solishtirma sirtini) va adsorbatlar (yutiluvchi gazlar) xossalarining (diffuziya koeffistienti) hamda adsorbent–adsorbat sistemalar xususiyatlarini (adsorbstiya issiqligi va izotermasi), moddalarning boshqa xossalarini, reakstiyalar kinetikasini va boshqalarni aniqlashda keng qo'llaniladi.

Gaz xromatografiyasidan ko'p komponentli murakkab aralashmalarini tahlil qilishda, mikrokushimchalarini aniqlashda, uchuvchan bo'lmagan birikma (polimerlar) tahlilida element tahlili va boshqalarda ham foydaniladi.

Kapillyar xromatografiya usulida juda nozik aralashmalarni ham tarkibiy qismlarga ajratish mumkin. Masalan, kapillyar xromatografiya usuli vositasida 15–20 birikmadan tashkil topgan izomer uglevodorodlar

aralashmasini bir necha minutda tarkibiy kimslarga ajratish va miqdoriy aniqlash mumkin.

Kapillyar xromatografiyaning afzalliklaridan yana biri jarayonni amalga oshirish uchun gazdan juda oz hajmda zarur bo'lishidir.



15-rasm. Neftning fraksiyasini 125 ^{0}C xromatogammasi (skvalan–qo'zg'almas faza 50 ^{0}C)

1–izopentan; 2–n–pentan; 3–2,2–dimetibutan; 4–stiklopentan; 5–2,3–dimetilbutan; 6–2–metilpentan, 7– 3–metilpentan, 8– n–geksan, 9– 2,2–dimetilpentan, 10– metilstiklopentan, 11– 2,4–dimetilpentan, 12– benzol, 13– 3,3–dimetilpentan, 14– stiklogeksan, 15– 2–metilgeksan, 16– 2,3–dimetilpentan, 17– 1,1– dimelpentan, 18– 3–metilgeksan, 19– 1,3–stis–dimetilstiklopentan, 20– 1,3–trans–dimetilstiklopentan, 21– 1,2–trans– dimetilstiklopentan +3–etilpentan, 22– n–geptan, 23– 1,2–stis–dimetilstiklopentan+2,2–dimetilgeksan, 24–1,1,3–trimetilstiklopen–tan, 25– metil-stiklogeksan, 26– 2,5–dimetilgeksan, 27– 2,4–dimetilgeksan, 28–etilstiklopentan, 29–2,2,3–trimetilpentan, 30– 1,2,4–trans,trans–trimetilstiklopentan, 31– 3,3–dimetilgeksan, 32–toluol, 33– 1,2,3–trans–trimetikstiklopentan, 34–2,3,4–trimetilpentan, 35–2,3–dimetilgek–san+2,3–metiletilpentan+2,3,3–trimetilpentan, 36–1,1,3–trimetil–stiklopentan,37– 2–metilpentan,38–4–metilpentan,39–3,4–dimetil–geksan,40-3-metil-geptan,41-3-etilgeksan+1,2,4-stis,trans-trimetilstiklo-pentan 42– 1,2,3–trans, stis–trimetilstiklopentan, 43– 1,3–stis–dimetil-stiklogeksan+ 1,4–trans–dimetilstiklogeksan, 44–1,3–stis–metiletil-stiklopentan, 45– 1,3–trans–metiletistiklopentan+1,2–trans–metiletil-stiklopentan, 46– 1,1–metiletilstiklopentan, 47– n–oktan+1,2,3,4–trans, trans,trans–tetrametilstiklopentan, 48–1,2–trans–dimetilstiklogeksan, 49– 1,3–trans–dimetilstiklogeksan+1,4–stis–dimetilstiklogeksan.

Gel xromatografiyasi. Bu xromatografiyaning mutlaqo o'ziga xos turi bo'lib, molekulalarning o'lchamlari orasidagi farqdan foydalanishga asoslangan. U gel xromatografiyasi yoki elak xromatografiyasi deyiladi.

Gel xromatografiyasida taqsimlanish xromatografiyasidan farqli ravishda qo'zg'almas va harakatchan faza sifatida bitta suyuqlik–erituvchining o'zi xizmat qiladi. Bunda qattiq tashuvchi qatlami– gel donachalarini yuvib o'tadigan suyuqlik harakatchan faza vazifasini o'tab, ajratiluvchi aralashma komponentlarini kolonka bo'ylab siljitadi. Shu suyuqlikning boshqa qismi gel donachalarining g'ovaklariga joylashib, qo'zg'almas faza vazifasini bajaradi.

Aralashma tarkibidagi molekulalar o'lchamlari jihatdan turlicha, gel g'ovaklarining diametri esa o'zgarmas bo'lganida moddalar aralashmasi tarkibiy qismlarga ajraladi. Bunda o'lchamlari gel g'ovaklarining diametridan kichikroq bo'lgan molekulalar gelda tutilib qoladi. Tekshiriluvchi aralashma filtrlanganda

maydaroq molekulalar gel g'ovaklariga kirib, shu g'ovaklardagi erituvchida tutilib qoladi va gel qatlami bo'ylab g'ovaklarga kirolmagan yirikroq molekulalarga nisbatan sekinroq harakatlanadi. Gel xromatografiyasi moddalar aralashmasini shu moddalar molekulalarining o'lchamlari va massalariga bog'liq ravishda ajratish imkonini beradi. Aralashmalarni ajratishning bu usuli ancha oddiy, tezkor va eng muhimi boshqa xromatografik usullardan osonroq sharoitlarda amalga oshirilish imkoni bilan farqlanadi.

Gel xromatografiyasida tabiati va xossalari jihatdan turlicha bo'lgan har xil gellardan foydalaniladi. Ular yumshoq, yarim qattiq va qattiq gellarga bo'linadi. Bularning har biri gidrofil yoki gidrofob bo'lishi mumkin.

Gel xromatografiyasida ishlatiladigan erituvchilar aralashmaning barcha komponentlarini erita olishi, gel sirtini ho'llaydigan bo'lishi va gelda adsorbilanmasligi kerak. Gel g'ovaklarini va gel donachalari orasidagi, bo'shliqni to'ldiruvchi erituvchilar xromatografiyalanuvchi moddalarning molekulalari bilan bir xilda o'zaro ta'sir etishi kerak. Shunda erigan moddalarning g'ovaklarga kirishi faqat diffuziyalanish tufayli bo'ladi.

Erituvchining qovushoqligi ham katta ahamiyatga ega, massa almashinishi tezligi ana shunga bog'liq. Diffuziyalanish koeffistienti kichik bo'lgan yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari uchun erituvchining qovushoqligi ayniqsa kichik bo'lishi kerak. Gel xromatografiyasida erituvchi tanlash qo'llaniluvchi detektorlash sistemasiga ham bog'liq.

Gel xromatografiyasi amalda yuqori molekulyar birikmalar aralashmalarini tarkibiy qismlarga ajratishda qo'llaniladi. Lekin undan quyi molekulyar birikmalar aralashmalarini tarkibiy qismlarga ajratishda ham ba'zan foydalaniladi, chunki bu usulda aralashmalarni xona haroratida ham ajratish mumkin.

Ion almashish xromatografiyasi. Ion almashish xromatografiyasi suyuq harakatchan faza ionlarini qo'zg'almas fazadagi qattiq yoki suyuq moddalarning ionlari bilan qaytar stexiometrik almashinishiga asoslangan. Almashina oladigan harakatchan ionlari bor bunday moddalar ionitlar yoki ion almashuvchi smolalar deb ataladi. Ular qattiq va suyuq moddalar bo'lishi mumkin. Ion almashinish xromatografiyasida ko'pchilik hollarda qattiq ionitlar ishlatiladi. Almashinuvchi ionlarning zaryadiga qarab ionitlar kationitlar (yoki kation almashuvchilar) va anionitlarga (anion almashinuvchilar) ajratiladi. Amfoter ionitlar ham mavjud bo'lib, ular bir vaqtning o'zida ham kationlarini, ham anionlarini almashtira oladi.

Ion almashuvchi smolalarning turlari. Turli tabiiy va sintetik birikmalarning ko'pchiligi ionitlar xossasiga ega. Ulardan eng muhimlari sintetik polimer smolalar, ko'mirlar va ba'zi mineral ionitlardir. Mineral ionitlar tabiiy birikmalar bo'lib, ulardan ionitlar sifatida kation almashina oladigan kristall silikatlar, steolitlar ishlatiladi. Steolitlar ichki tuzilishi mustahkam bo'lgani sababli yaxshi bukilmaydi, ularning ionlari esa kam harakatchandir. Kationlar va katta o'lchamli molekulalar steolitlar panjarasiga kira olmaydi, shu sababli steolitlar elaksimon xususiyatga ega bo'lib, ion va molekulyar elaklar sifatida ishlatiladi.

Sintetik anorganik ionitlarga suyuqlantirilgan va gelsimon permutitlar, aktivlangan alyuminiy oksidi, titan va stirkoniy asosidagi ionitlar kiradi. Aktivlangan alyuminiy oksidi olinish usuliga qarab kationit ham, anionit ham bo'lishi mumkin.

Kationit olish uchun natriy alyumnnat eritmasiga mo'l uglerod (IV) oksid yuborib, alyuminiy gidroksid to'la cho'ktiriladi va so'ngra olingan alyuminiy gidrooksid qizdiriladi. Bu usulda olingan kationitga $[(A1_2O_3)_XA1O^-_3]$ Na^+ formula mos keladi. Unga nitrat kislotaning 2 M eritmasi bilan ishlov berib, $[(A]_2O_3)_XA1O^+]$ NO_3 formulali anionit olinadi. Stirkoniy ioniglari orasida quyidagi formulaga ega bo'lgan stirkoniy fosfat eng ko'p ishlatiladi: $ZrO_2 \cdot R_2O_5 \cdot 5N_2O$. U uranni parchalanishida hosil bo'luvchi elementlardan ajratish uchun ishlatiladi.

Ion almashinish xromatografiyasini elyuent sifatila laktat, stitrat, EDTA va boshqa eritmalardan foydalanib lantanoidlar aralashmasini tahlil qilish uchun tatbiq etish bu elementlarni ajratishning samarali usulini ishlab chiqish imkonini yaratdi. Olingan ma'lumotlar asosida lantanoidlar rudalarini qayta ishlash texnologik sxemasi taklif qilindi va muvaffaqiyat bilan amalga oshirildi. Izotoplarni birbiridan ajratishning ion almashish usullari ham bor.

Ion almashinish usullaridan eritmadagi kation va anionlarning umumiy miqdorini aniqlashda, toza tuzlarni tahlil qilishda ham foydalaniladi.

Xromatografiya usulining umumiy xususiyatlari. Xromatografiya ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va moddalarning fizikkimyoviy xossalarini o'rganish usuli tarzida juda keng qo'llaniladi. Bu usul murakkab tarkibli suyuq va gazsimon aralashmalarni tahlil qilishning samarali usulidir. Bu usulda qattiq moddalar suyuq yoki gazsimon holatga o'tkazilgandan keyin tahlil qilinadi. Xromatografiya usuli faqat kimyoda va biologiyadagina emas, balki fan va texnikaning boshqa ko'pchilik sohalarida ham muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. Gaz xromatograflari Venera (Zuhra) atmosferasiga tushirilgan asboblarda yaxshi ishladi. Tahlilming xramatografiya usuli ajratish va tekshirish usuli bo'libgina qolmay, u, shuningdek, ilmiy tadqiqot usuli hamdir.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar:

1. Fizik–kimyoviy tahlil usullarining necha xili mavjud?
2. Spektral va boshqa optik usullar haqida tushuncha bering?
3. Fotokolorimetrik tahlil usulining mohiyati nimalardan iborat u qaysi sohalarda ishlatiladi?
4. Ultrabinafsha spektroskopiya haqida tushuncha bering?
5. Ultrabinafsha spektroskopiyada elektron o'tishlarni tushuntiring?
7. Aromatik birikmalarning tavsifiy chastotalar sohasi
6. IQ spektroskopiyadan orqali, organik moddalar molekulalarining konfigurastiyasi va konformastiyasi to'g'risida xulosa chiqaring?
7. 3500–3650 sm^{-1} qaysi guruhning yutilish maksimumida kuzatiladi?
8. Yadro magnit rezonansi (YaMR) haqida tushuncha bering?
9. Neftni tuzilishini o'rganishda YaMR spektroskopiyasi qanday ahamiyatga ega?
10. Mass–spektrometriya tahlil qilish usulini vazifasi nimadan iborat?
11. Mass–spektrometriyada bog'larning uzilishi qanday?
12. Mass–spektrda ko'pincha massasi kasr songa teng bo'lgan ionlar kuzatiladi nima sababdan shunday qilinadi?
13. Organik moddlarning mass–spektri haqida tushuncha bering?
14. Mass–spektroskopiyadan foydalanish imkoniyatlari haqida tushun–tirib bering

15. Xromatografik tahlil usuli nimaga asoslangan?
16. Gaz va gazsuyuqlik xromatografiyalarining mohiyati nimada?
17. Gaz va gaz–suyuqlik xromatografiyasida komponentlarning miqdorini aniqlashda asosiy o'lchash usullarini keltiring.
18. Suyuqlik–suyuqlikda taqsimlanish xromatografiyasi haqida tushuncha bering?
19. Qog'ozda taqsimlanish xromatografiya mohiyati nimadan iborat
20. Gel xromatografiya nimaga asoslangan?

3. NEFTNING KIMYOVIY BIRIKMALARI.

3.1. NEFT VA YO'LDOSH GAZLARDAGI ALKANLARNING MIQDORI

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

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

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

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

Neftda alkanlarning umumiy mikdorini 25–30 % (erigan gazlarni hisoblaganda) tashkil etadi. Erigan holatdagi uglevodorodlarni hisoblaganda alkanlar miqdori ba'zi neftlarda 50–70 % ga ortadi. Shuningdek, neftlar borki, ularda alkanlar miqdori faqat 10–15 % bo'ladi. Rosiyada Ozeksuat (Stavropol o'lkasi) neftlari nisbatan alkanlarga boydir, mangishlak, grozninsk parafinsimon, ba'zi bir Embensk va shinbaev, Maykom, Tuymazin, Buguruslan, Romashkin, Markovsk va boshqalar, hamda O'zbekistonda Fargona, Mingbuloq, Ko'kdumalok, Jarqo'rg'on neftlari alkanlar tarkibi (14–jadvalda) keltirilgan.

14-jadval. ***MHD asosiy tumanlaridagi tipik neftlar alkanlar tarkibi***

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

.

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

Neftdagi alkanlar mikdori konning joylashgan o‘rniga ham bog‘liq. Masalan keng fraksiyada 300 ^{0}C gacha ularning miqdori Mangishlak neftida 88 % gacha, Sibir neftida 53,71 % gacha, Tataristonda 55 % va Boku neftida 30–40 % gacha etadi. Yuqori fraksiya neft alkanlari parafinlar, gohida serezin qattiq modda hisoblanadi.

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

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

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

Neftning turli fraksiyalarida tarmoqlangan alkanlar tekis taqsimlanmagan. Masalan, AQSH ning Ponka–Siti neftida 50 % C_6–C_{10} fraksiya miqdoriga, 32,2 % esa C_{11}–C_{17} fraksiyaga, faqat 10,8 % – C_{18} –C_{25} fraksiyaga to‘g‘ri keladi Bu neftda tarmoqlangan alkanlar yig‘indisiga nisbatan hisoblaganda C_{26} –C_{38} uglevodorodlar 5,9 % ni tashkil etadi.

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

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

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

Neft tarkibidagi gazsimon alkanlar

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

Tabiiy gazlar toza gaz konidan qazib olinadi. Ular asosan metan va oz miqdorda etan, propan, butanlar, pentanlar va azot, vodorod sulfid, azot (II)– oksid gazlari aralashmasidan tashkil topgan ba’zi gaz konlaridagi aralashmalar tarkibi (15–jadvalda) keltirilgan. Bu gazlar quruq gazlar guruhiga kiradi. Metan miqdori asosan 93,0 – 98,0 % ga, etan va propan oz miqdorni tashkil qiladi. Nisbatan yuqori molekulali uglevodorodlarni miqdori, asosan juda oz miqdorda kuzatiladi, ba’zi gazlarda ularni miqdori yuqori bo‘lishi ham mumkin. Shuningdek gazlarda SO va azot gazlari aralashmasi oz miqdorda bo‘ladi.

15–jadval. ***Ba'zi tabiiy gaz konlarining hajmi tarkibi (foizda)***

Gaz konlari	CH_4 %	C_2H_6 %	C_3H_8 %	C_4H_{10} %	C_5H_{12} %	CO_2 %	H_2 va siyrak gazlar
Fag'ona	63,0	–	27,3	–	–	3,0	–
Gazli	94,9	3,5	0,9	0,6	–	–	–
Saratov	94,7	1,80	0,25	0,05	–	3,0	3,0
Maykop	53,6	14,2	11,7	8,2	5,4	6,9	–
Krasnokamsk	19,4	–	48,6	–	–	0,4	–
Stavropol	98,0	0,61	0,44	0,05	–	0,9	–
Melnikova	88,0	–	0,8	–	–	–	–
Dashava	98,3	0,33	0,12	0,15	–	–	0,6
Urengoy	98,5	0,10	Yuqi	yuqi	yo'q	0,21	1,116
Medvej	98,6	0,35	0,02	0,003	0,04	0,22	0,017
Komsomolsk	97,8	0,15	0,004	0,001	yo'q	0,28	1,74
Zapolyarn	98,5	0,20	0,05	0,012	yuqi	0,50	0,70

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

16- jadval. ***Neft tarkibidagi yo'ldosh gazlarning hajmiy tarkibi, %***

Gaz konlari	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2	N_2	N_2 + siyrak gazlar
Tuymazin	41,0	19,5	18,3	6,4	2,8	–	–	12,0
G'arbiy Kush Dag	86,8	4,5	3,0	2,0	3,2	0,4	–	0,1
Anastasnensk	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	5,0	–	0,1
YAngi Dmitrovsk	69,2	10,0	10,0	5,0	5,0	0,7	–	0,1
Sokolov–Gorsk	53,0	9,0	11,2	10,0	5,8	1,0	–	10
shpakovsk	41,2	15,0	15,8	6,9	4,0	0,1	–	17
Bavlinsk	38,5	21,0	20,0	8,0	3,5	0	–	9,0
YAblokov Obrag	29,6	16,0	16,5	8,8	3,5	0,6	–	27,0
Ishimbaevsk	53,6	14,9	12,7	7,7	2,6	0,8	4,0	3,7
Romashkinsk	46,5	21,4	14,4	4,5	2,2	–	–	17,0
Muxanovsk	31,4	19,0	22,0	9,5	5,0	4,0	0,1	9,0
groznensk	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–	–	–
Apsherovsk yarim oroli	90,0 – 94,0	0,1 – 3,0	0,1– 0,8	1,6	0,3– 2,0	1,0– 8,0	–	–

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

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

– propan – piroliz uchun xomashyo. Siqilgan gaz olinadi, ya'ni sovutuvchi;

– izobutan – sintetik kauchuk sanoati va alkillash uchun xomashyo;

– *n* – butan – piroliz uchun xomashyo, sintetik kauchuk sanoati maishiy siqilgan gaz komponenti;

– izopentan – izopren kauchuk sanoati va yuqori oktanli benzin komponenti uchun xomashyo;

– *n* – pentan – etil spirt olish, piroliz va izomerlash jarayonlari uchun xomashyo .

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

Hozirgi vaqtda Rossiya hududida 700 dan ortiq gaz, gazokondensat va gaz–neft konlari ochilgan. Shulardan 300 ta kon ishlab chiqarishga jalb qilingan bo‘lib, ularni zahirasi 25 trln. m^3 (bu 53 % hamma Rossiya gaz zahirasini) tengdir. Sanoat uchun esa 55 kon o‘zlashtirildi, ularni zahirasi 14 trln m^3 ga teng. Yana 250 ta kon qazib topildi, ularni zahirasi 8 trln m^3 dan ortiq. Shuningdek, 130 ta kon konservatsiya qilindi, ularni zahirasi 1,5 mlrd m^3 ga yaqindir.

Topilgan gaz zahiralarida 35 tasida etan mavjud. Bu Rossiya bo‘yicha 18 trln m^3 (hamma zahiralarni 39 %) tashkil etadi. Etan saqlagan 125 ta gaz konida 1,1 mlrd t. yaqin etan, 550 mln t. dan ortiq propan va 350 mln t. dan ortiq butan bor. G‘arbiy Sibir’ konlarida etan, propan va butanlar zahirasini 70 % dan ortig‘i joylashgan.

Rossiyada vodorod sulfidli gaz konlaridagi gazni umumiy zahirasi 4 trln. m^3 dan ortiq bo‘lib, u asosan Arxangelskda Orenburg, Astraxan va Perm viloyati, shuningdek Boshqirdistonda joylashgan.

Qidirib topilgan 275 ta konda gazokondensat zahirasi 1,7 mlrd.t. yaqin baholandi, ularni 60 % G‘arbiy Sibirda joylashgan. Keyingi 20 yil ichida qidirib topilgan Rossiya gaz zahiralaridan gazni qazib olish 15–20 trln m^3 ga yetkazish mo‘ljallangan. 2020 yilgacha Rossiya gaz sanoatini yuqori resurs taminlanishini saqlash uchun, shu 20 yil ichida 20 trln m^3 gaz qidirib topish mo‘ljallangan.

17-jadval. Ba’zi gazokondensat konlaridagi gazlarning hajmiy tarkibi

Gaz konlari	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	C_5 va og‘ir	H_2 + siyrak gazlar
shebelensk	93,6	4,0	0,6	0,7	0,1	0,4	0,6
Stepionovsk	95,1	2,3	0,7	0,4	0,5	0,8	0,5
Karagandinsk	89,3	3,1	1,8	1,1	–	4,7	–
Kievsk	88,5	3,8	2,9	1,7	–	1,3	1,4
Messoyaxsk *	98,87	yuqi	–	–	0,68	–	0,455
Gubkinsk *	97,50	0,12	0,015	yuqi	0,1	yuqi	1,244
Zapolyarn *	98,50	0,20	0,050	0,012	0,5	yuqi	0,70
Komsomolsk *	97,80	0,15	0,004	0,001	0,28	yo‘q	1,71
Medvej *	98,63	0,35	0,02	0,008	0,22	0,04	0,74

∗Rossiyaning shimoliy Tyumen oblastida joylashgan.

Muhim uglevodorod xomashyosi manbai neftdagi yo‘ldosh gazlar hisoblanadi. Rossiyada yo‘ldosh gazlar asosan yoqilardi va gohida boshqa maqsadlarda ishlatilardi. Shunday qilib, 1991 yilda 45,1 mlrd m^3 gaz resursidan 35 mlrd m^3 qazib olingan va 10 mlrd m^3 fakelda yoqilgan, faqat 7,4 mlrd m^3 gaz ishlab chiqarishda ishlatildi.

Gazokondensat konlaridagi gazlar katta miqdorda metan saqlaydi, shuningdek tarkibiga benzin, kerosin kiruvchi yuqori molekulali uglevodorodlarni, gohida dizel fraksiyasini ko‘proq saqlaydi. Keyingi yillarda qidirilgan va foydalanishga topshirilgan gaz konlari ko‘pchiligi gazokondensat turiga kiradi. Bu konlardagi gazlar 2,0–5,0 % dan ortiq suyuq uglevodorodlarni saqlaydi (17-jadval).

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

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

Neft va gaz maxsulotlaridan quyidagi monomerlar olindi:

Etilen $CH_2 = CH_2$

Vinilxlorid $CH_2 = CH – Cl$

Propilen $CH_2 = CH – CH_3$

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

Hamma o‘rganilgan O‘rta Osiyo gazokondensatlarining asosiy qismi (50 ta turli kondensatlar o‘rganilgan) benzin (ligroin) fraksiyani (100–200 ^{0}C) yoki $C_7 – C_{18}$ tarkibli uglevodorodlar tashkil qiladi, kondensatda yengil (100 ^{0}C gacha) fraksiya miqdori 10 % gacha keskin oshadi. Ba’zi kondensatlar benzol gomologlari (20–30 % gacha) yuqoriligi va siklogeksan gomologlari (20–25 % gacha) yuqoriligi bilan farq qiladi. Boshqasi esa – bu uglevodorodlar miqdori kamligi va siklopentan gomologlari miqdori yuqoriligi bilan tavsiflanadi.

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

Bugungi kunda Rossiya Orenburg gaz va gazokondensat konining gaz tarkibini aniqlash muhim qiziqish uyg‘otdi. Unda gaz miqdori ko‘p bo‘lib kon balandligi 514

m, u neftni ustida joylashgan. Gaz– neft chegarasi 1750 m chuqurlikda, suv – neft chegarasi esa 1770 m. da joylashgan.

18-jadval. ***Orenburg koni gazining hajmiy tarkibi ,%:***

Alkanlar	Miqdori, %	Alkanlar	Miqdori, %
CH_4	81,5	C_5H_{12}	0,4–2,8
C_2H_6	3,1–5,4	C_6H_{14} va yuqori	0 –0,9
C_3H_8	1,03–2,1	N_2	2,4–7,4
izo– C_4H_{10}	0,15–0,7	CO_2	1,0–3,2
n– C_4H_{10}	0,32–2,1	H_2C	1,3–4,5

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

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

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

19-jadval. ***Astraxan gazokondensat koni gaz tarkibi, %:***

Alkanlar	Miqdori, %	Boshqa gazlar	Miqdori, %
Metan	47,50–54,15	H_2S	20,7–22,5
Etan	1,92–5,54	SO_2	1,0 – 3,2
propan	0,93–1,68	N_2	1,98
butan	0,44–0,99		
Pentan va yuqori alkanlar	0,35–1,57		

Gazdagi kondensat miqdori 400 g/m^3 dan ortiq. Bu kon asosida etan gazini, siqilgan gaz, oltingugurt va boshqa bebaho komponentlar ishlab chiqaradigan gazokimyoviy kompleks qurildi.

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

AQSHning qator konlarida azot miqdori (80–90 %), SO_2 miqdori yuqori bo‘lganligi uchun gaz qazib olish hozircha to‘xtatilgan. Bu gaz konlarida (Montana, Nyu–Meksika, Yuta, Kolorado shtatlari) geliy miqdori yuqoriligi kuzatilgan. Ba’zi

gaz konlarida vodorod sulfid miqdori sezilarli darajada yuqoridir. Fransiyani Lak katta gazo–kondensat konida vodorod sulfid miqdori 15 % ga yaqin (20–jadval).

G‘arbiy Yevropada shimoliy dengiz qirg‘oqlarida topilgan gazning yangi konlari $15 \cdot 10^{12}$ m^3 deb baholanadi. Lotin Amerikasi, Osiyo, Afrika okean va dengizlarida geologik qidiruv ishlari yetarlicha kengaytirildi

.

20-jadval. Ba’zi chet el gaz konlaridagi gazlarning tarkibi,%

Gaz konlari	CH_4	C_2–C_5	O_2	H_2	H_2	H_2S	Ne
Ken, Kaliforniya (AQSH)	99,3	0,4		0,1	0,1	–	0,15
Svitvot, Vayomin(AQSH)	75,6	1,3	2,7	20,2	–	–	0,75
Sloxteren (Niderlandiya)	81,3	3,5	0,8	14,4	–	–	–
Lak (Fransiya)	74,0	2,0	9,0	–	–	15	–

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

Ma’lumki gaz zahirasini asosiy qismi asosan gazni iste’mol qiladigan mamlakatlarda joylashmagan. MEA ma’lumotiga ko‘ra rivojlangan davlatlarning eksport potensiali 2000 – yilda 4,2 – 9,2 marotaba ortdi va yiliga 164 – 358 mlrd.m^3 ga etdi. Gaz konlarining texnologik jarayonlari ekspluatatsiyasi avvalgi neft ishlab chiqarishga o‘xshash bo‘lib tabiiy gazni saqlash va transpartirovka qilishdan iboratdir. Siqilgan gazni transportirovka qilish nisbatan iqtisodiy qulay hisoblanadi. Diametri 420 mm trubouzatgich ishlatilganda 6000 km masofaga uzatilgan gazni 15 % gacha miqdori kompressor stansiyalarida yo’qotiladi. Tyumen G‘arbiy Yevropa gazning transport chiqimlarini kamaytirish 60 ^0C gacha sovutilgan gazni trubouzatgichda yuborishga erishish va uzatuv stansiyalar elektro– avtomatlashtirish hisobiga amalga oshirilgan.

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

Gaz holatidagi parafin uglevodorodlar

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

Gaz konlari uch xil turda bo‘lishi mumkin.

1.Toza gaz konlari

2.Gaz kondensati konlari

3.Neft konlari

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

Ikkinchi turdagi gaz kondensati konlaridan chiqadigan gaz, odatdagi gazdan farq qilib, metandan tashqari ko‘p miqdorda (2,0–5,0 % va undan ortiq) S_5 va undan yuqori gomologlari mavjud bo‘ladi. Gaz qazib olinayotganda bosimning pasayishi oqibatida ular kondensatga (suyuqlikka) aylanadilar. Gaz kondensati konlaridan ajralib chiqqan gazning tarkibi, kondensatlar ajratib olingandan keyin, «quruq gaz» tarkibiga yaqin bo‘ladi.

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

Respublikamizning Sho‘rtan gaz konidagi gazlar aralashmasining tarkibi quyidagi (mol.% da) 21–jadvalda keltirilgan:

21-jadval. ***Sho‘rtangaz konidagi gazining kimyoviy tarkibi (% mol.)***

Gazlar va uglevodorodlar nomi	Modda miqdori, %
Metan	90,52
Etan	3,537
Propan	1,06
izo – butan	0,209
n – butan	0,260
izo – Pentan	0,110
n – Pentan	0,093
Geksan	0,119
Geptan	0,112
Azot	1,584
CO_2	2,307
H_2S	0,08

Keyingi yillarda neft va gaz quduqlari soni ortishi, gazokondensat va neftgazokondensat konlari istiqboli maydonlari ochilishi natijasida yoqilg‘i olishda kondensat muhim foydali qazilma hisoblanmoqda. Gazokondensat konlari – gazsimon uglevodorodlarning yer bag‘rida to‘planishi bo‘lib, ular bosim kamayganda kondensat (pentan va metanning yuqori gomologlari – uglevodorodlari aralashmasi) suyuq uglevodorod faza sifatida ajralib chiqadi. Kondensat ho‘l va barqaror bo‘ladi. Ho‘l kondensat suyuqlik bo‘lib, ma’lum bosim va haroratda separatorda bevosita

olinadi. Kondensatda u yoki bu miqdorda gazsimon uglevodorodlar erigan bo‘lib, u normal sharoitda suyuq uglevodorodlarni saqlaydi. Barqaror kondensatni uni ho‘l usulda degazatsiyalash yo‘li bilan olinadi. Turli gazokondensat konlari gazidagi kondensat miqdori keng oraliqda o‘zgaradi. Barqaror kondensat saqlagan gazokondensat 5–10 sm/m^3 (Rudki, Punginsk), 300 – 500 sm^3/m^3 (russkiy xutor, Vuktil) va hatto 1000 sm^3 /m^3 va undan ko‘p (Talalaev) konlari ma’lum.

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

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

1981 yil boshida Rossiyada 900 dan ortiq gaz, gazokondensat, gaz – neft konlari ochilib, shundan 93 tasi gaz zaxirasi 30 mlrd.m^3 dan ortiqroq ekanligi aniqlandi. Shularning ichida Urengoy, YAmburg, Medvejie, Bovinenkov, Orenburg konlari 57 % mamlakatni qidiruv zahirasini tashkil qilib, ular 94 % dan ko‘p katta konlar guruhini tashkil etadi. Gaz, gazokondansat konlari va ularni joylashuvi neft va gaz saqlamini almashinuvidan tashkil topib, hamdo‘stlik davlatlari MDH gaz zahirani 95 % dan ortig‘ini tashkil etadi.

O‘zbekiston jahondagi gaz qazib oladigan va ishlab chiqaradigan davlatlar ichida 7 o‘rinda turadi, gaz ishlab chiqarish hajmi 50 mlrd. m^3/yil.ga teng. 2006–2008 yillarda Respublikada 3,5–4,0 mln.t gazokondensat ishlab chiqildi, keyingi yillarda tabiiy gaz ishlab chiqish o‘sishi bilan uni qazib olishga talab ortmoqda. Shunga bog‘liq holda tabiiy gaz va gazokondensatdan nafaqat mator yoqilg‘isi sifatida foydalanmasdan kimyoviy xomashyo sifatida ham samarali foydalanilmoqda.

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

22-jadval. ***O‘zbekistondagi qator gaz konlari gazokondensatlari tavsifi***

Gaz koni	Qazib chiqarish hajmi 1998 y, ming.t	Fizik–kimyoviy xossasi		Uglevodorodlar tarkibi, %		
		n_D^{20}	d_4^{20}, g/sm^3	Aromatik	Naftenli	Parafinli
Muborak (shimoliy)	510	1,4274	0,728	8,8	29,1	62,1
Muborak (janubiy)	210	1,4281	0,735	10	32	58
Ko‘kdumaloq	1910	1,4392	0,768	12	15	73

Uchqir	140	1,4486	0,787	24,2	36,7	39,1
Gazli	60	1,4460	0,765	32	23	45
Sho‘rtan	930	1,4417	0,762	29	22	49
Jami	3760					

Hozirgi vaqtda ishlab turgan gaz konlari gazokondensatlari o‘ziga xos xususiyatlari 8.9–jadvalda keltirilgan. Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, turli konlardan olinadigan gazokondensatlar fizik – kimyoviy xossalari va uglevodorodlar tarkibi ham sifati ham chiqimi bo‘yicha farq qiladi. Hamma kondensatlar quyilish harorati pastligi (–60 ^{0}C kam) va alangalanish harorati (–25 ^{0}C) bilan tavsiflanadi, hamda gazokon–densatlar fraksion tarkibi bilan farq qiladi. Gazkondensatlarning uglevodorodlar tarkibini o‘rganib, ularni ikki guruhga bo‘lish mumkin:

– aromatik uglevodorodlarga boy kondensatlar (Gazli, Uchqir);

– yuqori parafinli aromatik uglevodorodlari kam bo‘lgan kondensatlar (Janubiy Muborak).

3.1.1. Neft tarkibidagi suyuq alkanlar

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

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

Neftdagi alkan uglevodorodlarning miqdori turlicha bo‘ladi, rangsiz fraksiyalarda ularning miqdori 10 – 70 % bo‘lishi mumkin. To‘yingan uglevodorodlar kimyoviy nuqtai nazardan nisbatan yuqori mustahkamlikka egadir (oddiy haroratda ko‘pchilik kuchli ta’sir qiluvchi reagentlar ta’siri uchun). Ular oksidlanmaydilar, sulfat va nitrat kislota bilan reaksiyalarga kirishmaydilar. Ularning xlor va boshqa galogenlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatlari nihoyatda past. Maxsus sharoitlarda metandan (400 ^{0}C) metilxlorid, metilenxlorid, xloroform va uglerod to‘rt xloridlar hosil bo‘ladi. Yuqori harorat hamda maxsus katalizatorlar ishtirokida to‘yingan uglevodorodlar Konovalov reaksiyasiga (nitrolash reaksiyasi), to‘yinmagan uglevodorodlar bilan alkillash reaksiyalariga hamda oksidlash reaksiyalariga kirishishi mumkin. Hamma ushbu reaksiyalar sanoat ahamiyatiga ega. Yuqori haroratlarda alkanlar termik parchalanadi.

Nazariy mumkin bo‘lgan 35 ta kondan 24 tasi ajratib olinib, ulardagi gaz tarkibi analiz qilinganda geksanni 5 izomerdan hammasi, petanni 9 izomeridan 7 tasi, oktanning 18 izomeridan 16 tasi topildi. Shunday qilib, *n*– oktan va uning uchta

oddiy izomerlari qismi oktanlar yig‘indisini 85 % ni tashkil etadi. Anologik holda n – geksan va oddiy izomerlari geksanlar yig‘indisini 97 % ni tashkil qiladi.

C_5–C_{10} uglevodorodlarning izomerlari soni quyidagi 6.10–jadvalda keltirilgan.

23-jadval. ***C_5–C_{10} uglevodorodlar izomerlarining soni***

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

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

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

Neft fraksiyalarida alkanlar miqdori turlicha bo‘lib, dunyo neftlari bo‘yicha o‘rtacha ko‘rsatkich quyidagi 24–jadvalda keltirilgan:

24-jadval. ***Ayrim neft fraksiyalarida alkanlar miqdori (% mass.)***

Uglevodorodlar	Alkanlar miqdori, % da
60 – 95 ^{0}C fraksiya	
Geksan	29,5
2 – Metil pentan	14,4
3 – Metil pentan	12,0
2,2 – Dimetil pentan	2,4
2,4 – Dimetil pentan	3,8
3,3 – Dimetil pentan	0,8
2,3 – Dimetil pentan	5,7
2 – Metil geksan	17,0
3 – Metil geksan	12,7
3 – Etil pentan	1,7
95 – 122 ^{0}C (Xorij neftlari uchun)	
Geptan	49,2
2,2 – Dimetilgeksan	5,7
2,4 – Dimetilgeksan	5,1
2,3 – Dimetilgeksan	11,8
2 – Metil geptan	–
3 – Metil geptan	–

4 – Metil geptan	28,2

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

Turli neftlarning benzinlari taxminan bir xil uglevodorodlar to‘plamini saqlaydi, ba’zida, benzinda oz–oz miqdorda bir xil bo‘lmagan 10 ta uglevodorod uchrashi kuzatiladi (25-jadval).

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

25-jadval. ***Ba’zi neftlar benzinidagi uglevodorodlar miqdori, %***

Uglevodorodlar	Ko‘kdumaloq nefti	Tuymazin nefti	Koschagil nefti
Metilsiklogeksan	20,15	3,74	13,06
siklogeksan	7,37	–	4,64
1,3–dimetilsiklogeksan	5,68	–	6,19
1,2–dimetilsiklopentan	5,49	–	2,39
Metilsiklopentan	4,59	–	3,51
1,2,4–trimetilsiklopentan	3,45	–	4,10
1,1,3–trimetilsiklopentan	–	–	3,39
2–metilgeksan	3,16	–	–
1,1–dimetilsiklogeksan	2,99	–	–
1,2–dimetilsiklogeksan	–	–	2,27
Etilsiklogeksan	2,23	–	–
1,2,3–trimetilsiklopentan	2,05	–	2,52
3–metilgeksan	–	3,43	–
2–metilpentan	–	3,06	–
geptan	–	9,74	–
Geksan	–	8,43	–
Oktan	–	7,12	–
pentan	–	6,32	–
Butan	–	4,69	–
2–metilbutan	–	3,57	3,55
Jami	57,06	54,79	45,62

A^1 va A^2 neftlarda C_6 – C_8 tarmoqlangan izomerlar ichida 2–metil almashinganga nisbat metilalmashingan strukturalari ko‘p bo‘ladi. Yuqorida ko‘rsatilgan neftni 4 turi uchun bu nisbat 9,2–15,0 oralig‘ida o‘zgarib turadi. *Gemi* – almashingan uglevodorodlar konsentratsiyasi juda kam. B guruh neftida esa qarama–qarshi geminal holatda ham vinitsial holatdagi dimetil almashingan struktura miqdori yuqoridir. Masalan, Rossiya Anastashev – Troitsk neftida (B guruh) mono va dialmashingan C_6 –C_9 tegishli gomologlari nisbati 0,50– 0,96 oralig‘ida o‘zgaradi. B guruhi neftida metil almashingan uglevodorodlar ichida 3– metilalkanlar, A^1 va A^2 neftga esa 2– metilalkanlar miqdori yuqoridir.

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

Neftni o‘rtacha fraksiyasi uglevodorodlari. Rossiya Romashkinsk va Arlyansk parafinli neftlarini o‘rganish misolida shu ko‘rindiki, neft o‘rtacha fraksiyasi uglevodorod tarkibini o‘rganish yetarlicha qiyin ekan. Ikkala neftda ham oltingugurt birikmalarini (1,8 va 2,34 % oltingugurt) miqdori yuqori, hamda qatron moddalar (9,0 va 20,3 %) tutishi bilan farqlanadi, ularni parafinli neftlarga (4,9 va 4,7 % parafin miqdori) kiritish mumkin. Neftlarni o‘rganish ma’lum bir dastur asosida olib borildi. Deasfaltezatsiya qilingandan so‘ng past haroratda neftni haydab, 180–350 ºC dagi fraksiyasi ajratildi, so‘ngra uni sinchiklab o‘rganilganda, bu fraksiya 19 % *n*–alkanlarni va 20 % ga yaqin arenlarni saqlashi ma’lum bo‘ldi.

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

Rossiya Romashkinsk nefti 300–350ºC dagi fraksiyasi kristallanuvchi uglevodorodlarni o‘rganishdan shu aniqlandiki, tiokarbamid yordamida hosil bo‘lgan kompleks 60% *n* – alkanlarni va 24,0 % izoalkanlar va sikloalkanlarni saqlarkan. Izlanishlar vaqtida ko‘mirda adsorbsiyalash xromatografiyasi yordamida to‘yingan uglevodorodlar aralashmasidan *n*–alkanlarni ajratishni boshqa usuli ishlab chiqildi. Keyinchalik bu usul takomillashtirildi va qiyin ajaraladigan neft uglevodorodlari

aralashmasidan tarmoqlangan tuzilishdagi alkanlar va sikloalkanlarni ajratish uchun qo‘llanildi.

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

26-jadval. ***Surgutsk neftida dimetildekanlar tarkibi mikdoriy aniqlandi .***

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

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

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

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

Agar neftdagi uglevodorod individual tarkibini o‘rganish natijalari jamlansa, hozirgi vaqtda ajratilgan yoki aniqlangan uglevodorodlar 600 dan ortiq. Normal alkanlarini o‘rganish ancha qulay. Neftda butandan (t_{qayn} = 0,5 ^oC) to tritrikontan $C_{33}H_{68}$ (t_{qayn} = 475^oC) hamma n–alkanlar ishtirok qilishi qayt etilgan. Bu uglevodorodlardan ba’zilari 90 % gacha toza holda ajratib olingan

Tarmoqlangan o‘rinbosarlar ichidan izoprenan tuzilishli alkillar, shuningdek, 2 holatdagi metilalkillar ham namoyon bo‘ladi (27-jadval). Ushbu jadvalda naftalansk nefti turli fraksiyalaridagi siklanlar alkil o‘rinbosarlari tavsifi keltirilgan.

27-jadval. Naftalansk nefti turli fraksiyalaridagi siklanlar alkil o‘rinbosarlari tavsifi

Uglevodorodlar	350–400 °C		400–450 °C		450–500 °C	
	alkil o‘rinbo–sarlar	CH_3– guruhi soni	alkil o‘rinbo–sarlar	CH_3– guruhi soni	alkil o‘rinbo–sarlar	CH_3– guruhi soni
monotsiklik	C_{14}	1–3	–	–	–	–
Bitsiklik	C_{10}	1–3	–	2–3	–	–
Tritsiklik	C_5– C_6	2–4	C_8– C_9	2–4	C_{12}	3
Tetratsiklik	C_3– C_5	1–3	C_3– C_4	2–4	C_6 –C_7	2–4
pentatsiklik	C_3	2–4	C_5	–	C_{10}	2–4

Suyuq parafinlar C_{10}–C_{18} spirtlar va oqsil – vitamin konsentratlar sanoati uchun ishlatiladi, ular karbamid deparafinlash usulida dizel fraksiyasidan va molekulali sitada (seolitda adsorbsion) ajratiladi. Neftilansk neftida siklonlarni o‘rganish shuni ko‘rsatadiki, ularning miqdori 4 dan 8 gacha xalqa molekulada , mono–, bi–, tri– va tetratsiklanlar miqdori 87,5 % ga teng ekan.

Naftalansk neftidagi siklanlarni alkil o‘rinbosarlari fragmentlarini tuzilishi 28–jadvalda keltirilgan.

28-jadval. ***Naftalansk neftidagi siklanlar alkil o‘rinbosarlari struktura fragmentlari massaviy miqdori, %***

Alkil o‘rinbosarlar fragmentlarining tuzilishi	250–350 °C	350–400 °C	400–450 °C	450–525 °C	> 525 °C
$CH_3(CH_2)_nCH_2$–	48 (n=4)	42 (n=4–5)	34 (n=5–6)	48 (n=6–7)	51 (n=9–10)
$CH_3CH(CH_3)CH_2$ CH_2CH_2–	14	13	13	11	9
$CH_3CH_2CH(CH_3)$ CH_2CH_2–	7	6	7	6	3
CH_3CH_2 CH_2 $CH(CH_3)CH_2$–	12	14	18	8	6
CH_3CH_2 CH_2CH_2 $CH(CH_3)$–	5	9	13	8	9
–$CH(CH_3)CH_2$ CH_2CH_2 $CH(CH_3)$–	14	15	15	19	23

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

3.1.2. Neftning qattiq alkanlari

Normal sharoitda S_{16} va undan yuqori alkanlar – qattiq moddalar bo‘lib, ular neft parafinlari va serezinlari tarkibiga kiradi. Geksadekan ($C_{16}H_{34}$) 18,1 ^{0}C da eriydi, texnik nomi setan deb ataladi. Qattiq uglevodorodlarni parafinlar va serezinlarga bo‘lish bu uglevodorodlarni turli kristall strukturasi asosida ularni kimyoviy va fizikaviy xossalariga qarab amalga oshiriladi. Serezinlarni suyuqlanishi bir xil haroratda parafinlardan molekulyar massasi, qovushqoqligi va zichligi bilan farq qiladi. Serezinlar tutayotgan sulfat va xlorsulfat kislotasi bilan tez ta’sirlashadi, parafinlar esa bu reagentlar bilan kuchsiz ta’sirlashadi. Parafinlar va serezinlar tarkibini o‘rganish uchun nitrolash reaksiyasi qo‘llanildi.

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

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

Neft parafinlari turli molekulyar massaga ega tegishli alkanlarni aralashmasidan iborat, serezinlarni asosiy komponenti naften uglevodorodlar hisoblanadi, ular molekulani yon zanjirida normal, halqa izotuzilish ko‘rinishida bo‘ladi. Ayrim qattiq alkan uglevodorodlarning fizik xossalari quyidagi jadvalda berilgan.

29-jadval. ***Neft tarkibidan ajratib olingan qattiq alkan uglevodorodlarning fizik xossalari***

Uglevodorodlar	Harorat, ^{0}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]

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

Qattiq holatdagi parafinlar zichligi qattiq holatda 865 dan 940 gacha oraliqda bo‘ladi, suyuqlanma holatida esa 777,0 dan 790,0 kg/m^3 gacha bo‘ladi. Organik moddalarda parafinlarning eruvchanligi yuqori emas, vodorod sulfidni hisobga olmaganda 100 qismidan 12 qism parafin eriydi. Yengil benzinda 100 qismdan 11,7 qism parafin eriydi.

Parafindagi alohida komponentlarni molekulyar massasi qanchalik yuqori bo‘lsa ularni suyuqlanish harorati ham yuqori bo‘ladi. Geksadekan (t_{suyuq} 18 ^{0}C) – eng past eruvchan parafinga kiradi. Neftdan olingan tabiiy parafin bir necha uglevodorodlarni aralashmasi hisoblanadi, shuning uchun u aniq suyuqlanish haroratiga ega emas.

G‘arbiy Sibir neftini 350–540 ^{0}C fraksiyadagi *n*–alkanlar miqdori aniqlandi. (29-jadval).

Neftdagi parafinlar miqdori to‘g‘risidagi ma’lumotlar 30-jadvalda keltirilgan.

30-jadval. ***Rossiyaning neftlardagi parafinlar miqdori, %***

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

C_{18}–C_{40} n–alkanlarni massa yig‘indisi miqdori fraksiyada 4,3 % ni tashkil etdi. *n*–alkanlar bilan bir qatorda 300^{0}C dan yuqori qaynash harorati fraksiyada, nisbatan yuqori konsentratsiyada bir turdagi izomerlar ichida 2 va 3–metilalkanlar borligi GSX usulida aniqlandi. Shu nefti tarkibida 12–metilalkanlar C_{24}–C_{30} va 13–metilalkanlar C_{26}–C_{30}, monometil–alkanlar guruxli alkanlar topildi. Uglevodorodlarni har ikkala seriyasining konsentratsiyasi teng.

Al.A.Petrovni fikricha yuqori miqdori va konsentratsion tarqalishi, o‘ziga xosligi C_{25} (12,13–metilentetrakazan) siklopropankarbon kislotani neftdagi miqdori bilan izohlanadi. G‘arbiy Sibir neftiga nisbatan boshqa neftlarda ko‘rsatilgan miqdori va amaldagi konsentratsiyasidan kamroqdir.

Qattiq parafinlar parafinli va yuqori parafinli neftdan parafinli distillyatorlardan yoki sanoat moylaridan tanlangan erituvchilarda maydalanib ishlab chiqiladi, ko‘rsatilgan yorliqdagi (V_1–V_4) parafin xomashyosi quyidagi ko‘rsatkichlar bilan tavsiflanadi: 52–55 ^{0}C suyuqlanish haroratida 1–2 % moy miqdori, yopiq tigelda alangalanish harorati 220 ^{0}C ga teng. Parafin xom- ashyosi adsorbsion tozalash yoki gidrotozalash qurilmasida qo‘shimcha tozalashdan o‘tkaziladi.

Odatdagi texnik parafin 50–55 ^{0}C dan oshmagan suyuqlanish haroratiga ega normal tuzilishli 20 dan to 35 gacha uglerod atomlarini saqlaydi, tarmoqlangan alkanlarni suyuqlanish harorati shu molekulali massada nisbatan kamdir.

Parafinlarni molekulyar massasi 300 dan 450 gacha, serezinlarni 500 dan 700 gacha oraliqda bo‘lib, ularni zanjirida 36 dan 55 gacha uglevodorod atomlarini saqlaydi.

31-jadval. ***G‘arbiy Sibir neftining 350–540 ^{0}C fraksiyadagi n–alkanlar miqdori***

Alkanlar	Qaynash harorati, ^{o}C	*n*–alkanlar miqdori,%	
		Alkanlar yig‘indisi	350–540 ^{0}C fraksiyadagi
$C_{18}H_{38}$	317,5	0,76	0,03
$C_{19}H_{40}$	331,7	1,70	0,07
$C_{20}H_{42}$	345,3	3,94	0,17
$C_{21}H_{44}$	358,4	6.71	0,29
$C_{22}H_{46}$	370,8	7,60	0,33
$C_{23}H_{48}$	382,7	7,36	0,32
$C_{24}H_{50}$	394,6	9,70	0,42
$C_{25}H_{52}$	405,3	8,11	0,35
$C_{26}H_{54}$	416,7	10,02	0,43
$C_{27}H_{56}$	427,3	7,58	0,32
$C_{28}H_{58}$	437,5	6,46	0,28
$C_{29}H_{60}$	447,5	5,74	0,25
$C_{30}H_{62}$	457,0	4,62	0,20
$C_{31}H_{64}$	466.3	3,82	0,16
$C_{32}H_{66}$	475,4	2,83	0,12
$C_{33}H_{68}$	484,3	2,72	0,12
$C_{34}H_{70}$	492,7	2,04	0,09
$C_{35}H_{72}$	501,0	1,90	0,08
$C_{36}H_{74}$	509,3	1,75	0.07
$C_{37}H_{76}$	517,3	1,50	0,06
$C_{38}H_{78}$	524.9	1,10	0,05
$C_{39}H_{80}$	532,6	1,12	0,06
$C_{40}H_{82}$	539,8	0,96	0,04

32-jadval. ***Tovar holdagi parafinning tavsifi:***

Parafin turi	V_1	V_2	V_3	V_4
Suyuqlanish harorati, ^{0}C	50–52	52–54	54–56	56–58
Moy miqdori, %	≤0,8	≤0,5	≤0,5	≤0,5
Ignaning kirish chuqurligi, mm	≤18	≤16	≤14	≤13

Serezinlar ba’zi naftenli neftlarning qattiq uglevorod ko‘rinishida tabiatda uchraydi. Serezin va parafin aralashmasini amalda ajratish juda qiyin.

Serezin Tuymazin nefti konsentratini deasfaltlab ajratilgan, u sikloalkanlar va uzun alkil zanjirli arenlardan tashkil topgan, karbomid bilan kompleks hosil qiladi, shuningdek, tarmoqlangan zanjirlisi kompleks hosil qilmaydi. Bu neft sikloalkanlari molekulasida o‘rtacha 2–3 ta halqa, arenlar – bittadan to‘rttagacha halqa saqlaydi. Serezinning kimyoviy tarkibi to‘g‘risidagi ma’lumotlar yetarli emas. Ba’zi mualliflarni hisoblashlaricha, serezinlar yuqori molekulali *n*–alkanlardan tuzilgan, shuningdek, qator shularning ta’kidlashlaricha serezinlar uzun yon zanjirli sikloalkanlardan iborat. Bundan tashqari, ular tarmoqlangan alkanlarni, oz miqdorda *n*–alkanlarni va juda oz miqdorda alkanarenlarni saqlaydi.

Gohida, Karachuxusuraxan nefti petroletumi qattiq uglevodorodlari asosan molekulasida uchta halqa saqlagan sikloalkanlardan tashkil topgan. Petrolatum fraksiyasi haydalish oralig‘i haroratini oshirish tarmoqlanmagan yon zanjiri sikloalkanlar miqdorini kamayishiga va bitta molekulaga to‘g‘ri keladigan halqalar soni ortishiga olib keladi.

Serezinlarni farq qiladigan belgilanmaydi kristallik strukturadir. Serezinlar parafinlarga nisbatan mayda kristallardan tuzilgan. Serezinlarning fizikaviy xossalari normal uglevodorodlarning xossalariga ko‘pincha mos keladi. Serezinlar uchun singdirish ko‘rsatkichi parafinlarga nisbatan yuqoridir.

Serezinlarni kimyoviy munosabati kam barqarorligi bilan parafinlardan farq qiladi. Serezin saqlagan neftni uzoq vaqt qora cho‘kma ko‘rinishida saqlaganda u serezin hamda mineral aralashmalar va qatronsimon moddalarga ajraladi. Neft mumlari 10–50 % normal alkanlar va 40–90 % gacha arenlarni sikloalkanlar va tarmoqlangan alkanlarni saqlaydi. Shunday qilib, neft parafinlari asosan turli molekulyar massali *n*–alkanlarning aralashmasi hisoblanadi, serezinning asosiy komponenti esa molekulasi yon zanjirida ham normal, ham izotuzilishni saqlagan naften uglevodorodlar hisoblanadi. Qattiq parafinlar va aromatik uglevodorod serezin tarkibiga oz miqdorda kiradi, shu bilan birga ularni nisbati serezin ajralgan neftni tabiati bilan aniqlanadi.

3.1.3. Alkanlarning xossalari

Ba’zi adabiyotlarda alkanlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari to‘g‘risidagi ma’lumotlar yetarlicha keltirilgan. Bu yerda neft kimyoviy jarayonlarda muhim ahamiyatga ega bo‘lgan ba’zi xossalari keltiriladi.

Fizikaviy xossalari. Vodorod bilan to‘yingan alkanlar boshqa sinf uglevodorodlariga nisbatan zichligi va singdirish ko‘rsatkichi qiymatlari kam bo‘ladi, ular analitik maqsadlarda ishlatiladi (33–jadval).

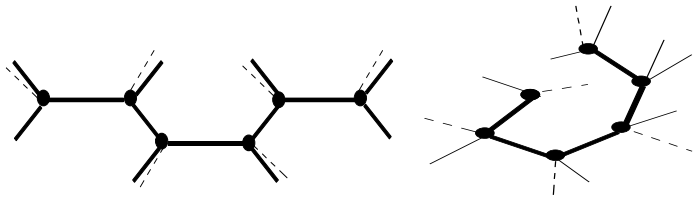
Normal uglevodorodlar, suyuq fazada molekulalari yaxshi joylashadi, yuqori qaynash haroratiga va ayniqsa yuqori zichlik, past qaynash harorat qiymati va zichligiga ega ko‘proq tarmoqlangan bo‘ladi.

33-jadval. ***Neft va gaz tarkibidan ajratib olingan alkanlarning fizik xossalari***

Uglevodorodlar	T_{suyuq}, ^0C	T_{qay}, ^0C	ρ^{20}_D, kg/m^3	n^{20}_d
Metan	–182,6	–161,6	$0{,}3020^{-100}$	–
Etan	–183,6	–88,6	$0{,}5612^{-100}$	–
Propan	–187,7	–42,3	$0{,}5794^{-40}$	–
Butan	–138,3	–0,5	0,5789	–
Izobutan	–159,6	–11,7	0,5593	–
Pentan	–129,7	36,08	626,2	1,3577
2 – Metilbutan	–159,6	28,0	620	1,3579
2,2 – Dimetilpropan	–16,6	9,5	592	1,3513
Geksan	95,3	68,7	664,7	1,3750
2 – Metil pentan	–153,7	60,2	654,2	1,3715
3 – Metil pentan	–118	63,2	664,7	1,3765
2,3 – Dimetilbutan	–128,4	58,0	661,8	1,3783
Geptan	90,6	98,4	683,7	1,3876
2 – Metil geksan	–118,9	90,1	677,5	1,3877
3 – Metil geksan	–119,4	91,9	687,0	1,3887
2,2 – Dimetilpentan	–123,8	79,2	673,0	1,3821
2,3 – Dimetilpentan	–	89,8	695,4	1,3920
2,4 – Dimetilpentan	–119,5	80,5	672,7	1,3814
3,3 – Dimetilpentan	–135,0	86,1	693,3	1,3903
3 – Etilpentan	–93,4	93,5	697,8	1,3934
2,2,3 – Trimetilbutan	–25,0	80,9	689,4	1,3894
Oktan	–56,8	125,6	702,8	1,3976
2 – Metilgeptan	–109,5	117,7	696,6	1,3947
2,2,4–Trimetilpentan (izooktan)	107,4	99,2	691,8	–
Nonan	–53,7	150,7	717,9	1,4056
Dekan	–29,8	174,0	730,1	1,4120
Undekan	–25,7	195,8	740,4	1,4190
Dodekan	–9,65	216,2	748,9	1,4218
Tridekan	–6,2	234,0	756,0	–
Tetradekan	5,5	252,5	763,0	–
Pentadekan	10,0	270,5	768,9	–
Geksadekan (seten)	18,2	287,5	773,0	–
Geptadekan	22,5	303,0	$758{,}0^{50}$	–
Oktadekan	28,0	317,0	$762{,}0^{50}$	–
Nonadekan	32,0	330,0	$766{,}0^{50}$	–
Eykozan	36,4	344,0	$769{,}0^{50}$	–
Geneykozan	40,4	356,0	$775{,}0^{40,3}$	–
Dokazan	44,4	368,0	$778{,}0^{44,4}$	–
Tirkozan	47,7	380,0	$799{,}9^{48}$	–
Tetrakozan	50,9	389,2	–	–
Pentakozan	54,0	405,0	779,0	–
Geksakozan	60,0	418,0	779,0	–

Geptakozan	59,5	423,0	779,6[59,5]	–
Oktakozan	65,0	446,0	779,0	–
Nonakozan	63,6	480,0	–	–
Triakontan	70,0	461,0	–	–
Pentatriakontan	74,7	500	782[74]	–
Pentakontan	93,0	607	–	–

Kristall qattiq alkanlar. Ularning suyuqlanish haroratiga ma’lum darajada kristall panjarada molekula geometrik zichligi omili katta ta’sir qiladi. Qanchalik molekula simmetrik bo‘lsa, kristallda uni joylashuvi yengil, mustahkam va suyuqlanish harorati shunchalik yuqori bo‘ladi. Rentgen strukturoskopik izlanishlardan ma’lum bo‘ldiki, alkanlarda uglerod atomlari 0,154 nm masofada joylashgan; uglerod atom markazidan vodorod atom markazigacha bo‘gan masofa 0,11 nm ga teng. C–C bog‘i atrofidagi bog‘lanishlar yengil bo‘lib, hatto aylanishlar energiya sarfsiz amalga oshadi, bunda uglerod zanjiri turli konformatsiyalanishi, ya’ni speralga qadar shakllarga ega bo‘ladi.



16-rasm. Geksanning fazoviy izomeriyasi.

Suyuqlanish harorati faqat modda molekuyar massaga bog‘liq bo‘lmasdan balki alkanlarning tuzilishiga ham bog‘liq bo‘ladi. Suyuqlanish haroratini nisbatan ko‘p kamayishi zanjir o‘rtasidagi o‘rinbosarlar yaqinlashuvida kuzatiladi.

Alkanlarning asosiy reaksiyalari. Alkanlar ko‘pchilik kimyoviy reaksiyalar ta’siriga yetarlicha inertdir. Ularning kimyoviy xossalari organik kimyo kursida keng bayon qilingan. Bu yerda neftni qayta ishlov berishda ishlatiladigan asosiy reaksiyalar ko‘rib chiqiladi. Bu nuqtai nazardan katta qiziqish oksidlanish, termik va termokatalik o‘zgarishlar va galogenlash reaksiyalari uyg‘otadi.

Hosil bo‘lgan sintez – gazlar aralashmasi metil spirti olishga, vodorod olishga va gidroformillash reaksiyasi orqali sun’iy benzin olishga va boshqa moddalar olishga ishlatiladi.

Oksidlanish reaksiyasi va mexanizmi. Oksidlanish reaksiyasi mexanizmini N.N.Semenov, N.M.Emanuel ishlari asosida Bax–Engler oksidlanish jarayoni peroksid nazariyasini o‘z vaqtida e’lon qildilar va ko‘p sondagi boshqa izlanuvchilar uglevodorodlarni (R_N) va boshqa organik birikmalarni oksidlanish reaksiyasini pritsipal sxemasini keltirdilar.

Sxema quyidagi elementar bosqichlarni: zanjir tug‘ilishi, davom etish, tarmoqlanish, zanjirni uzilishi, shuningdek, gidroperoksidlarni molekullari parchalanib turli oksidlanish mahsulotlarini hosil qilishni o‘z ichiga oladi.

Zanjirni hosil bo‘lishi. Zanjirni katalizator qo‘shimchalar ishtirokisiz hosil bo‘lishi uglevodorod molekulasiga kislorod hujumi bilan amalga oshadi:

$$RN + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2$$

$$2RH + O_2 \rightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$$

C–H bog‘ining uzilish energiyasi birikma tabiatiga bog‘liq holda 290 dan 420 kJ/mol gacha o‘zgaradi. Agar C–H bog‘ining parchalanish energiyasi 380 kJ/mol dan kam bo‘lsa, bimolekulaliga qaraganda trimolekulali mexanizm bo‘yicha hosil bo‘lishi nisbatan energetik qulaydir. Masalan, dekalin, tetralin, siklogeksan oksidlanishida zanjirni hosil bo‘lishi uchmolekulali reaksiya bo‘yicha amalga oshadi.

Metiletilketon va etil spirtini 145 – 200 ^{0}C va 5 MPa bosimda oksidlanishda zanjirni hosil bo‘lishi bimolekular reaksiya bo‘yicha amalga oshadi. Ba’zi holarda zanjirni hosil bo‘lish jarayoni geterogen bo‘lib, reaksion idish devorida boradi.

Erkin radikallar (initsiirlash) sistemaga energiya ta’sirida (fotosensibilizatorlar ishtirokida, ionlashtirilgan nurlar ta’sirida fotokimyoviy initsiirlash) amalga oshishi mumkin.

Uglevodorodlarning oksidlanish reaksiyasida initsiatorlar sifatida o‘zgaruvchan valentli metall birikmalarini ishlatish mumkin, masalan, Mn^{3+} ioni:

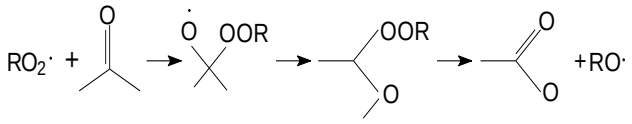
$$RN + Mn^{3+} = R^{\circ} + Mn^{2+} + H^{+}$$

Zanjirning davom etishi. Hosil bo‘lish jarayoni hisobiga yoki zanjir tarmoqlanishi natijasida hosil bo‘lgan R$^{\circ}$ erkin radikal zanjirda oksidlanish o‘zgarishlarini boshlaydi:

$$R^{\circ} + O_2 \rightarrow RO_2^{\circ},\ RO_2^{\circ} + RH \rightarrow ROOH + R^{\circ}$$

R$^{\circ}$ radikal kislorodga juda tez ta’sirlashadi, amalda faollanish energiyasini talab etmaydi (reaksiyani tezlik konstanasi 10^7–10^8 l/(mol·s). So‘ngra RO_2° radikal uglevodorodga ta’sir qilib, gidroperoksidni hosil qiladi. Bu reaksiyani faollanish energiyasi 17–68 kJ/mol oraliqda o‘zgaradi. Radikaldan yoki molekuladan vodorod atomi ajralishi hisobiga peroksid radikali erkin valentligi to‘yinishi mumkin. Boshqa uglerod atomi erkin valentligi va gidroperoksid guruhini saqlagan radikal hosil bo‘ishi bilan ichkimolekulali izomerlanish amalga oshadi. γ va β holatdagi C–H bog‘i bilan peroksid radikali reaksiyasi nisbatan yengil borib fazoviy qiyinchiliksiz amalga oshadi. RO_2° radikallar faqat dastlabki moddalar bilan ta’sirlashmasdan, balki nisbatan reaksion qobiliyatli mahsulotlarga–gidrooksidlar, spirtlar, ketonlar, murakkab efirlarga aylanadi.

Peroksid radikal faqat keton hosiladan vodorod atomni tortib olmasdan, balki, karbonil guruhga ham birikadi :



Zanjirni o‘sishida asosiy reaksiyasi bilan bir qatorda ba’zi hollarda suyuq fazali oksidlanishda S – S bog‘i uzilishi bilan peroksid radikali izomerlanishi amalga oshadi, karbonil birikmalar va alkoksil radikali hosil bo‘ladi :

$$RO_2^{\cdot} \longrightarrow R'CHO + R''O^{\cdot}$$

Boshlang‘ich vaqtda uglevodorodlarni (W_{oksid}) oksidlanish tezligi quyidagi tenglamaga bo‘yso‘nadi:

$$W_{oksid} = k_2[RH]\sqrt{W_i}/\sqrt{2\,k_6}$$

Bu yerda k_2 – zanjirni davom etish tezlik konstantasi, l/(mol·s); k_6 – zanjirning uzilish tezlik konstantasi, l/(mol·s); [RH] – substrat konsentitsiyasi,mol/l; W_i – initsiirlash tezligi, mol/(l ·s).

Keltirilgan formulani oksidlanishning chuqur bosqichida qo‘llab bo‘lmaydi.

Zanjirni tarmoqlanishi hosil bo‘lishi oksidlanish jarayoni rivojlanishida radikallarni hosil bo‘lishida gidrooksid ishtirokida zanjirli tarmoqlanish reaksiyasi amalga oshadi. Gidrooksidlarni parchalanishi faqat monomolekulali reaksiyasi bo‘yicha boradi :

$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH$$

Dastlabki mahsulotlar bilan gidrooksidlar ta’sirlanishi bimolekulyardir:

$$ROOH + RH \xrightarrow{k_3} RO + R\cdot + H_2O$$

Reaksiyaning chuqur bosqichida zanjirli tarmoqlanish mexanizmi murakkab, oksidlanish mahsulotlari (spirtlar, ketonlar, kislotalar) radikal hosil bo‘lishida oraliq kompleks orqali ishtirok etadi:

$$ROOH + nROOH \rightleftharpoons \left[ROOH \ldots nROOH \right] \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH + nROOH$$

Gidroperoksidlarni radikali parchalanishi bilan bir qatorda ularni (ROOH, oksidlanish molekulali mahsulotlari) molekulali parchalanish borib, bu jarayonni sekinlashuviga olib keladi.

Quyi alkanlarning oksidlanishi. Sanoatda asosan metan, propan va butan oksidlanadi. Oksidlanish tezligi metandan butanga qarab ortib boradi. Jarayonni boshqarishni qiyinligi shundaki, hosil bo‘lgan oksidlanish mahsulotlari (spirtlar, aldegidlar va ketonlar) dastlabki xomashyoga nisbatan yengil oksidlanadi.

Gazsimon uglevodorodlarning oksidlanish jarayoni nisbatan past haroratda (400 – 600 ^{0}C) borishi mumkin. Bu sharoitda uglevodorod ortiqcha miqdorini ishlatish va mahsulotlar reaksion zonada kam vaqt bo‘lishi jarayoni kerakli tomonga yo‘naltirish imkoniyatini beradi.

Ko‘proq formaldegid olish uchun katalizator sifatida marganets yoki mis birikmalari ishlatiladi.

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} CH_3OH \quad +129{,}2 \text{ кдж/mol}$$

$$CH_3OH + 0{,}5O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} HCHO + H_2O \quad +147{,}4 \text{ кдж/mol}$$

Platina yoki palladiy ishtirokida metanal oksidlash natijasida chumoli kislotasi olinadi:

$$HCHO + 0{,}5O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} HCOOH \quad +275{,}1 \text{ кдж/mol}$$

$$HCHO + 0{,}5O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} CO_2 + H_2O \quad +242 \text{ кдж/mol}$$

Atmosfera bosimida metanni nokatalitik oksidlanishda metanol hosil bo‘lish bosqichi orqali uglerod (II)–oksid hosil bo‘lishiga olib keladi:

$$CH_3OH \xrightarrow{O_2} CO + 2H_2O$$

Metanning to‘liqmas oksidlanish mexanizmi 400 ^{0}C da va atmosfera bosimida quyidagi reaksiyalar bilan tavsiflanadi:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3^* + H^*$$
$$CH_3^* + O_2 \longrightarrow CH_3OO^*$$
$$CH_3OO^* + CH_4 \longrightarrow CH_3OOH + CH_3^*$$
$$CH_3OOH \longrightarrow HCHO + H_2O$$
$$CH_2O^* + O_2 \longrightarrow HCO^* + HO_2^* - 132\text{кДж/mol}$$
$$CH_3O^* + CH_4 \longrightarrow CH_3O + CH_3^*$$
$$HO^* + CH_4 \longrightarrow CH_3^* + H_2O$$

Formaldegidning kislorod bilan reaksiyasida zanjirni hosil bo‘lish tezligi 425 ^{0}C da metan bilan kislorod reaksiyasiga nisbatan besh tartibli yuqoridir:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H\dot{O}_2$$

Metan kislorod nisbati 9:1 bo‘lganda 340 ^{0}C haroratda 10,6 MPa bosimda metanni konversiyasi 22 % ni, metanol unumi 17 %, formaldegid 0,75 % tashkil etadi. Shuningdek, uglerod dioksid va suv ham hosil bo‘ladi.

Uglevodorod va havoning nisbati oxirgi mahsulotlar chiqimiga sezilarli darajada ta’sir qiladi. Propan oksidlanishida kislorod konsentratsiyasi 4–5 % ni tashkil qiladi (34–jadval).

34-jadval. ***Propanning 275 ^{0}C da oksidlanishidan hosil bo‘ladigan mahsulotlar tarkibi, %***

Mahsulot	Havo : propan hajmiy nisbati				
	1:20	1:15	1:3,6	1:1,25	1:0,15
Aldegidlar	12,5	6,6	12,0	16,1	16,7
Spirtlar	17,3	25,7	23,0	33,1	34,5
Izopropanol	2,7	6,9	5,2	5,2	14,4
Atseton	1,2	1,4	1,3	0,3	7,4
Kislotalar	13,9	13,4	15,2	8,9	12,5
Kondensatsiya barcha mahsulotlari	47,6	56,0	56,7	63,6	85,5
Uglerod dioksidi	31,5	25,0	22,1	10,5	6,5
Uglerod oksidi	20,9	19,0	21,2	25,9	8,0

Metanolning hosil bo‘lishi quyidagi biomolekulali reaksiya asosida borishi bilan tushuntiriladi:

$$CH_3O\dot{O} + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3\dot{O}$$
$$CH_3\dot{O} + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + \dot{C}H_3$$

Sanoatda gaz fazada alkanlarning oksidlanishi 330–370 ^{0}C da bosim ostida katalizator ishtirokisiz sezilarli miqdorda uglevodorodlarni ortiqcha olingan sharoitda olib boriladi. So‘ngra oksidlanish mahsulotlariga tezda suvni purkab sovutiladi. Kislorod saqlagan birikmalar suvga absorbsiyalanadi, reaksiyaga kirishmagan uglevodorodlar oksidlanish halqasiga qaytariladi.

Oksidlanish harorati kamayishi kislorod saqlagan birikmalar chiqimini oshiradi, bunda reaksiya tezligi keskin kamayadi. Bosim ortishi oksidlanish reaksiyasi tezligini va spirtlar chiqimini oshiradi. Reaksion aralashmani reaksiya zonasida bo‘lish vaqti 1,0–1,5 s.ga teng. Bo‘lish vaqti ortishi bilan SO_2 hosil bo‘lish hisobiga kislorod saqlagan birikmalarni chiqishi kamayadi.

Butan va benzolning oksidlanshi. AQSHda butan va propanni oksidlab yiliga 100 ming tonna atsetaldegid olinadi, umuman atsetaldegid sanoati hajmi 1 mln.t. Propan va butanni suyuq fazada 150–200 ^{0}C da oksidlash jarayoni katta qiziqish uyg‘otmoqda.

Rossiyada sanoat sharoitida butanni oksidlash kobalt yoki marganets tuzlari (0,3 % katalizator) ishtirokida 165–200^{0}C va 6–8 MPa da reagentlarni uzluksiz yuborib sirka kislotasi eritmasida amalga oshiriladi. 100 qism butandan 80–100 qism sirka kislota, 12,6 qism metilatsetat, 7,6 qism etilatsetat va 6,6 qism metiletilketon olinadi. Kam miqdorda atseton, atsetaldegid, diatsetil, butilatsetat, chumoli kislotasi, metil,etil, butil spirtlari va bifunksional birikmalar hosil bo‘ladi

1965 yilda N.M.Emanuel butanni oksidlash misolida ko‘rsatddiki, gaz initsator (1,0 % NO_2) ishlatilganda siqilgan gazni oksidlanishini kritik haroratdan pastda (153 ^{0}C, bosim 0,3–0,6 MPa) amalga oshirish mumkin ekan.

Butanni oksidlanish mahsulotlari hosil bo‘lish mexanizmi zanjir o‘sish reaksiyasining ikki yo‘nalishi bilan aniqlanadi.

RO_2° radikal butan bilan ta’sirlanadi va RO_2° mahsulotlari hosil qilib parchalanadi. Bunda dastlabki molekulaga nisbatan kam uglerod atomlari saqlagan mahsulotlar hosil bo‘ladi:

$$C_4H_{10} + O_2 \rightarrow C_4H_9^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$$

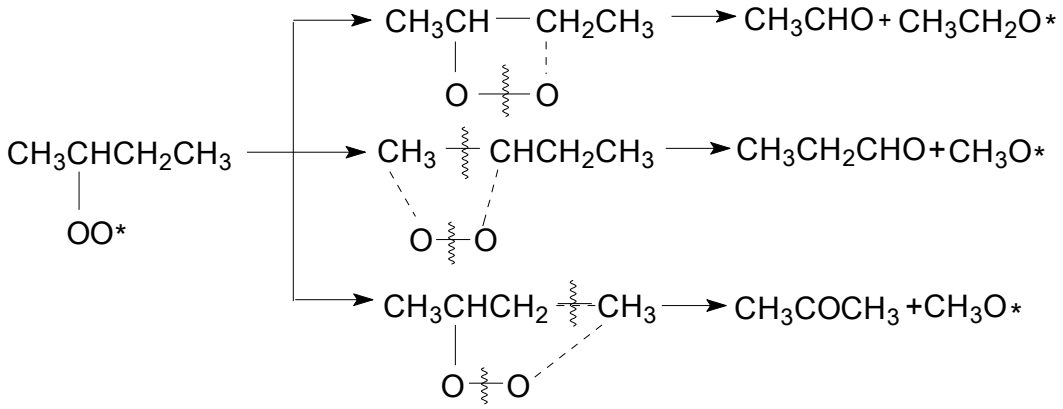
$$C_4H_9* + O{=}O \longrightarrow C_4H_9OO*$$

$$C_4H_9OO* + C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_9OOH + C_4H_9*$$

$$CH_3CH_2CH(OOH)CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2COCH_3 + H_2O$$

$$CH_3CH_2COCH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3CH(O\ \ OH)C\ \ OCH_3 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3COOH$$

Atsetaldegid tezda sirka kislotasigacha oksidlanadi. $C_4H_9OO^{\circ}$ peroksid radikali atsetaldegid, atseton, metanol va etanol hosil qilib parchalanishi mumkin. Metilatsetat va etilatsetat tegishli spirtlarni sirka kislotasi bilan eterefikatsiya natijasida hosil bo‘ladi:



$CH_3O^{\cdot}$ va $CH_3\ CH_2O^{\cdot}$ radikallari butanni chiqishiga ta’sir etgan holda zanjirni davom ettiradi.

$$CH_3O^{*} + C_4H_{10} \longrightarrow CH_3OH + C_4H_9^{*}$$

$$CH_3CH_2O^{*} + C_4H_{10} \longrightarrow CH_2CH_2OH + C_4H_9^{*}$$

Sirka kislotasi olish uchun butanni tozaligi 98–99 % bo‘lishi kerak. Butan va izobutan aralashmasi atseton va metilatsetat hosil bo‘lishiga olib keladi. Propandan atseton va metilatsetat hosil bo‘ladi. Reaksiya zonasiga suvni kiritilishi jarayonni sekinlashtirsa ham sirka kislota bo‘yicha jarayonni tanlovchanligini oshirish qobiliyatiga ega.

Benzinlarning suyuq fazada oksidlanishi ishlab chiqildi. Quyi molekulali karbon kislotalar sanoati uchun to‘g‘ri haydalgan benzin fraksiyasi va riforming rafinati xomashyo bo‘lib xizmat qiladi. 1 m^3 reaktorda benzinni asosiy fraksiyasi va butanni oksidlanish mahsulotlari chiqishi:

35-jadval. ***1 m^3 reaktorda benzinni asosiy fraksiyasi va butanni oksidlanish mahsulotlari chiqishi***

Mahsulot	Butan	benzin asosiy fraksiyasi
Sirka kislota	80,0	85,0
Propion kislota	1,6	6,3
CHumoli kislota	15,7	25,3
Metiletilketon	10,7	4,1

Oksidlanish benzini 30– 115 ^{0}C oraliqda haydaladigan keng fraksiyasida amalga oshirildi, bunda 75–80 ^{0}C gacha 80 % xomashyo haydaladi. Bu jarayonda butanni oksidlanishiga nisbatan sirka va propion kislotalar chiqimi ortadi.

Yuqori alkanlarning spirtlargacha oksidlanishi. Samarali sintetik yuvish vositalarini olish uchun gohida yuqori molekulali birlamchi spirtlar asosida tayyorlangan alkilsulfatlar katta ahamiyatga ega.

Rossiyada A.N.Boshkirov suyuq alkanlarni bor kislotasi ishtirokida oksidlab birlamchi va ikkilamchi spirtlar aralashmasini olish usulini yaratdi. Oksidlash uchun dizel yoqilg‘isi fraksiyasidan mochevinalar yordamida deparafinlash natijasida ajratilgan suyuq normal alkanlar aralashmasini ishlatdi. Oksidlash 4,0–5,0 % borat kislotasi ishtirokida 3,0–4,5 % kislorod saqlagan azot, kislorod

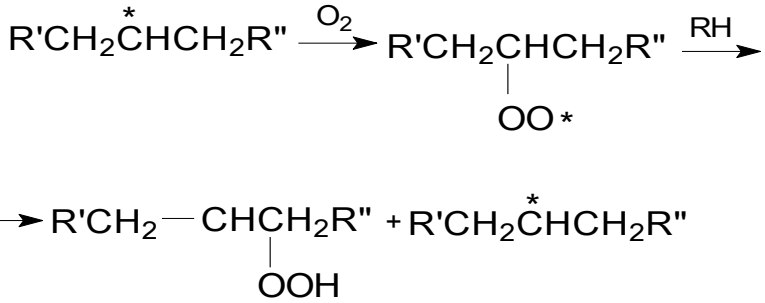
aralashmasida olib borildi. Borat kislotasi hosil bo‘lgan spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, ularning efirlarni bog‘laydi va keyingi oksidlanishdan saqlaydi:

$$3C_{12}H_{25}OH + B(OH)_3 \rightarrow (C_{12}H_{25}O)_3B + 3H_2O.$$

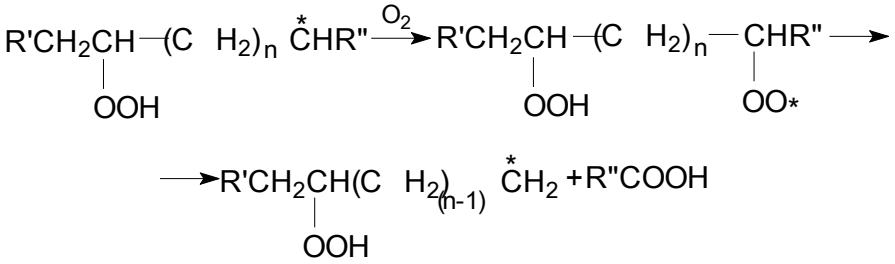
Sintin (C_{15} – C_{18}, t_{qay} 275–320^{0}C) fraksiyasi oksidlanishidan hosil bo‘lgan mahsulotlar 13 % ni birlamchi va 87 % ni ikkilamchi spirtlarning izomerlar aralashmasidan iborat.

Parafinlarni to‘g‘ridan – to‘g‘ri oksidlaganda $C_9H_{19}OH$ – $C_{21}H_{43}OH$ larni saqlagan spirtlarning keng fraksiyasi hosil bo‘ladi, bunda $C_{14}H_{29}OH$ – $C_{18}H_{37}OH$ spirtlar asosiy miqdorni (70–80 %) tashkil etadi. Ularni ichida 17–25 % birlamchi va 75–83 % ikkilamchi spirtlardir.

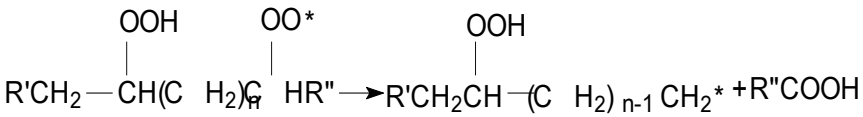
Qattiq alkanlarning karbon kislotalargacha oksidlanishi. Alkanlarni oksidlash katalizatorlar ishtirokida 100–130 ^{0}C da havo kislorod ishtirokida amalga oshirildi. Bunda karbon kislotalardan tashqari gidrooksidlar, spirtlar, ketonlar, murakkab efirlar va boshqa (gidroksi, keto, dikarbon kislotalar, laktonlar, ketospirtlar, diketonlar)dan hosil bo‘lgan polifunksional mahsulotlar hosil bo‘ladi. Normal alkan molekulasi teng miqdorda tegishli spirt va sirka kislotasiga oksidlanadi. Ikkilamchi gidroksidlar birlamchi molekulali oksidlanishini oraliq mahsuloti hisoblanadi:



Radikal RO˚ ning erkin valentligi faqat boshqa uglevodorod atomidan H atomini uzilish yo‘li bilan bo‘lmasdan, balki β va γ holatidagi peroksid guruhini izomerlanishi natijasida ham bo‘lishi mumkin:



Ichki molekulali reaksiyada qisqa bosqichda gidroksid hosil bo‘lib, bevosita RO°_2 radikaldan mahsulotlar hosil bo‘ladi:

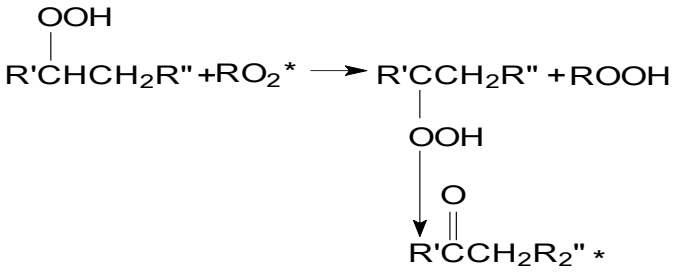


Shu yo‘l bilan *n*–alkanlarni nokatalitik oksidlab sezilarli miqdorda kislotalar hosil qilinadi. Molekulali massa bo‘yicha kislotalarni taqsimlanishi sezilarli darajada ma’lum. Bu Langenbek–Pritikova mexanizmidan chetlanadi. (L –

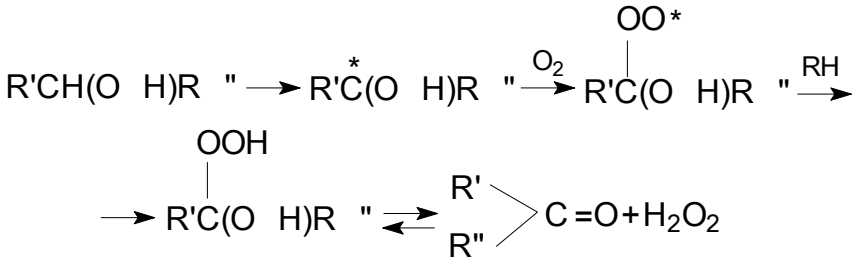
mexanizm, faqat C – C bog‘ini uzilishi hisobiga L – holatda birlamchi peroksid guruhi hosil bo‘lishi bilan boradi).

Oksidantda quyi molekulali kislotalar (chumoli va sirka) to‘planishi anomal ko‘p miqdorda shunga bog‘liq bo‘ladiki, faqat L – , shuningdek, β va γ mexanizmida (izomerlanishi) ham kislotalar hosil bo‘ladi.

Ikkilamchi gidroperoksidlarni parchalanishdan dastlabki alifatik zanjiri saqlagan holda spirtlar va kislotalar hosil qiladi. Gidroperoksidlar parchalanishi monomolekulali va bimolekulali reaksiya bo‘yicha boradi, bunda erkin radikallar ta’sirida induksirlangan parchalanish ham amalga oshadi.

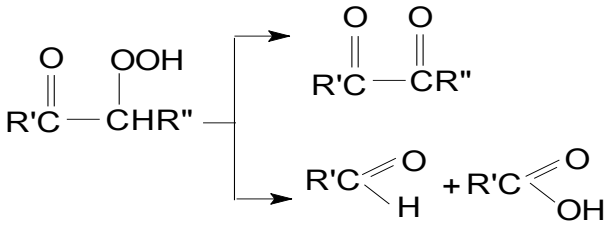


n –alkanlar oksidlanishi davomida ikkilamchi spirtlar ketonlarga oksidlanadi:

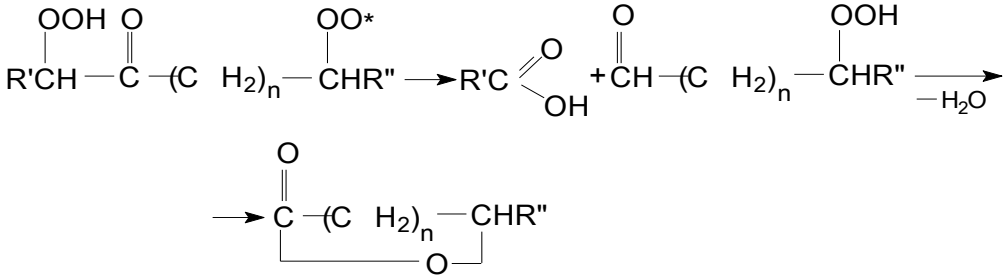


Dastlabki alkanlarga nisbatan ketonlar kislorod bilan yengil ta’sirlashadi. Kislorod hujumi katonni α – C – H kuchsizlangan bog‘iga yo‘naltirilgan bo‘ladi.

Hosil bo‘lgan α–ketogidroperoksid diketon, kislotalar va aldegidlarga parchalanadi:



α–ketogidroperoksid radikali izomerlanib kislotalar va laktonlarga aylanadi:



Ketonlar oksidlanishida α,β,γ holatida karbonil guruhi bo‘lgan C–C bog‘i uzilib C_2 dan to C_{n-2} gacha kislotalar hosil bo‘ladi. Sintetik moy kislotalar (C_{10}–C_{20})

turli sohalarda qo‘llaniladi, shularning ichida eng muhimlari sovun sanoati, plastik yopishtirgichlar, plastifikatorlar, emulgatorlar, barqarorlashtiruvchilar, korroziya ingibitorlaridir. Alohida kislota fraksiyasini chiqishi qattiq n–alkanlarni sifatiga va tarkibiga, oksidlanish texnologiyasiga va kislotalarni ajralishiga bog‘liq. Keyingi yillarda sintetik suyuq karbon kislotalarni olish uchun qattiq (t_{zich} 40–48 ^{0}C) va suyuq (t_{zich} 24–26 ^{0}C) bo‘lgan akanlar qo‘llaniladi.

Galogenlash. Alkanlarni galogenlash reaksiyasi radikal–zanjirli jarayonga kiradi. Termik, fotokimyoviy va initsiirlangan galogenlash bir–biridan farq qiladi. Qo‘zg‘algan ya’ni hayajonlangan galogen atomi *n*–alkanda vodorod atomini almashinish qobuliyatiga ega:

$$Cl_2 \xrightarrow{250 - 500\ ^0C} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

Zanjirni davom etishi zanjirni hosil bo‘lishi bosqichida paydo bo‘lgan xlor atomi radikali ishtirokida amalga oshadi:

$$\dot{Cl} + RH \longrightarrow \dot{R} + HCl$$
$$\dot{R} + Cl_2 \longrightarrow RCl + \dot{Cl}$$

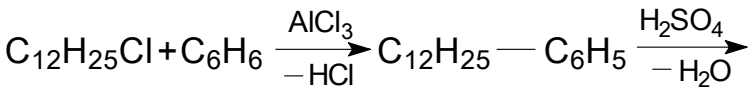
Texnik mahsulotlari xlorlashda reaksion zanjirni uzunligi o‘n yoki yuzdan birini tashkil qiladi.

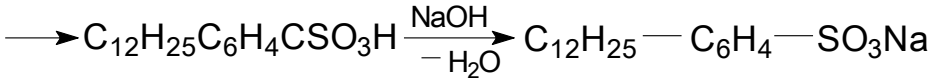
Zanjir uzilishi gaz fazada xlorlashda odatda reaktor devorida yoki nasadkada amalga oshadi:

$$\dot{Cl} \longrightarrow Cl$$

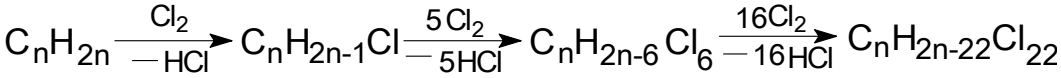
Metanni xlorlash sanoat miqyosida olib boriladi. Hamma alkanlar xlorlanadi va bromlanadi. Xlorlash maxsulotlari bo‘lgan CH_3Cl, metilen xlorid, xloroform, CCl_4 keng ishlatiladi. To‘yingan uglevodorodlarni yodlash amalda mumkin emas. Biroq ularni to‘g‘ridan to‘g‘ri ftorlash mumkin.

Parafin uglevodorodlarni xlorlashda alkilgalogenidlar izomerlash hosil bo‘lishiga olib keluvchi reagentlarni hujum yo‘nalishi muhim ahamiyatga ega. Izomerlar tarkibi turli vodorod atomlarini nisbiy xarakterlanishi bilan aniqlanadi. Vodorod atomlarini reaksion qobiliyati uning holatiga bog‘liq. Uchlamchi–>ikkilamchi–>birlamchi uglerod atomlari qatori bo‘yicha o‘zgaradi. Harorat ortishi turli uglerod atomlarini reaksion qobiliyatini bir–biriga yaqinlashuviga olib keladi. Metan va parafinning xlorli hosilalar muhim amaliy ahamiyatga ega. Metilxlorid va metilenxlorid metanni 500–550^{0}C da xlorlab olinadi, xloroform va uglerod tetraxlorid esa metilen xloridni suyuq fazada fotokimyoviy xlorlab olinadi. Etilxlorid etanni gaz fazada 450–500^{0}C da xlorlab olinadi. n – va izopentan texnik aralashmasini gaz fazada xlorlash natijasida amil spirtlar izomerlar aralashmasi sanoatida ishlatiladigan $C_5H_{11}Cl$ umumiy formulali monoxlorpentan ettita izomerlar aralashmasi hosil bo‘ladi. C_{10}–C_{18} alkanlar fraksiyasi vodorodni xlorga qisman almashinish mahsuloti alkilarilsulfat turdagi sirt faol moddalar sanoatida ishlatiladi:





Parafinni xlorlash suyuq fazada 70–120^{0}C da olib boriladi, bunda 40 % dan (xlorparafin 40) 70 % gacha (xlorparafin 70) aralashma olinadi:



Monoxlorparafin surkov moylari uchun qo‘ndirmalar sintez qilishda ishlatiladi.

Xlorparafin 40 plastifikator sifatida va olovga chidamliligini oshirish maqsadida qog‘oz va materiallarga singdirish uchun ishlatiladi. Texnikada xlorli uglevodorodlardan tashqari ftorli hosilalar ham keng ishlatilmoqda. Ularni neftni ba’zi fraksiyasini ftorlab ular gidravlik suyuqlik va surkov moylarini termik va kimyoviy barqarorligini oshiruvchi sifatida ishlatiladi. Etan va metanni ftorli hosilasi – xladonlar, xladagent (sovutuvchi) sifatida qo‘llaniladi, ularni xloroform, tetraxloruglerod, tetra, penta va geksaxloroetanni xlor atomlarini ftorga almashtirib sanoatda olinadi. Xlodonlar uchun qisqartma nomlanishlar qabul qilingan, ular tegishli tarkibiga qarab xlodon 12, xlodon–113 va boshqalar. Oxirgi son ftor atomini sonini ko‘rsatadi, o‘ngdan ikkinchi son esa vodorod atomlari son birigini, birinchi chapdan molekuladan uglerod atomlari kam bo‘lmagan son birligini ko‘rsatadi. Texnikada xlodon–12, xlodon–22 va xlodon–113 katta ahamiyatga ega. Metanni xlorlash sanoat miqyosida amalga oshiriladi. Hamma alkanlarni xlorlash va bromlash mumkin.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neftdan qanday alkanlar olinadi?
2. Gaz holatidagi parafin uglevodorodlarni izohlang?
3. Tabiiy gazlarni miqdori to‘g‘risida tushuncha bering?
4. Yo‘ldosh gazlar deganda nimani tushunasiz?
5. Neft gaz kondensati nima degani?
6. Neft va gazdan qanday monomerlar olinadi?
7. Chet mamlakatlar gaz konlari haqida ma’lumot bering?
8. Gaz konlari necha turga bo‘linadi?
9. Sho‘rtangaz koni gazini kimyoviy tarkibini ayting?
10. Neftni yengil fraksiyasi uglevodorodlarini ayting?
11. Izoprenoid uglevodorodlari to‘g‘risida ma’lumot bering?
12. Pristan va fitan moddalari qaysi neft konlarida mavjud?
13. Qattiq alkanlar to‘g‘risida tushuncha bering?

3.2. АРЕНЛАР ВА НЕФТНИНГ ГИБРИД УГЛЕВОДОРОДЛАРИ

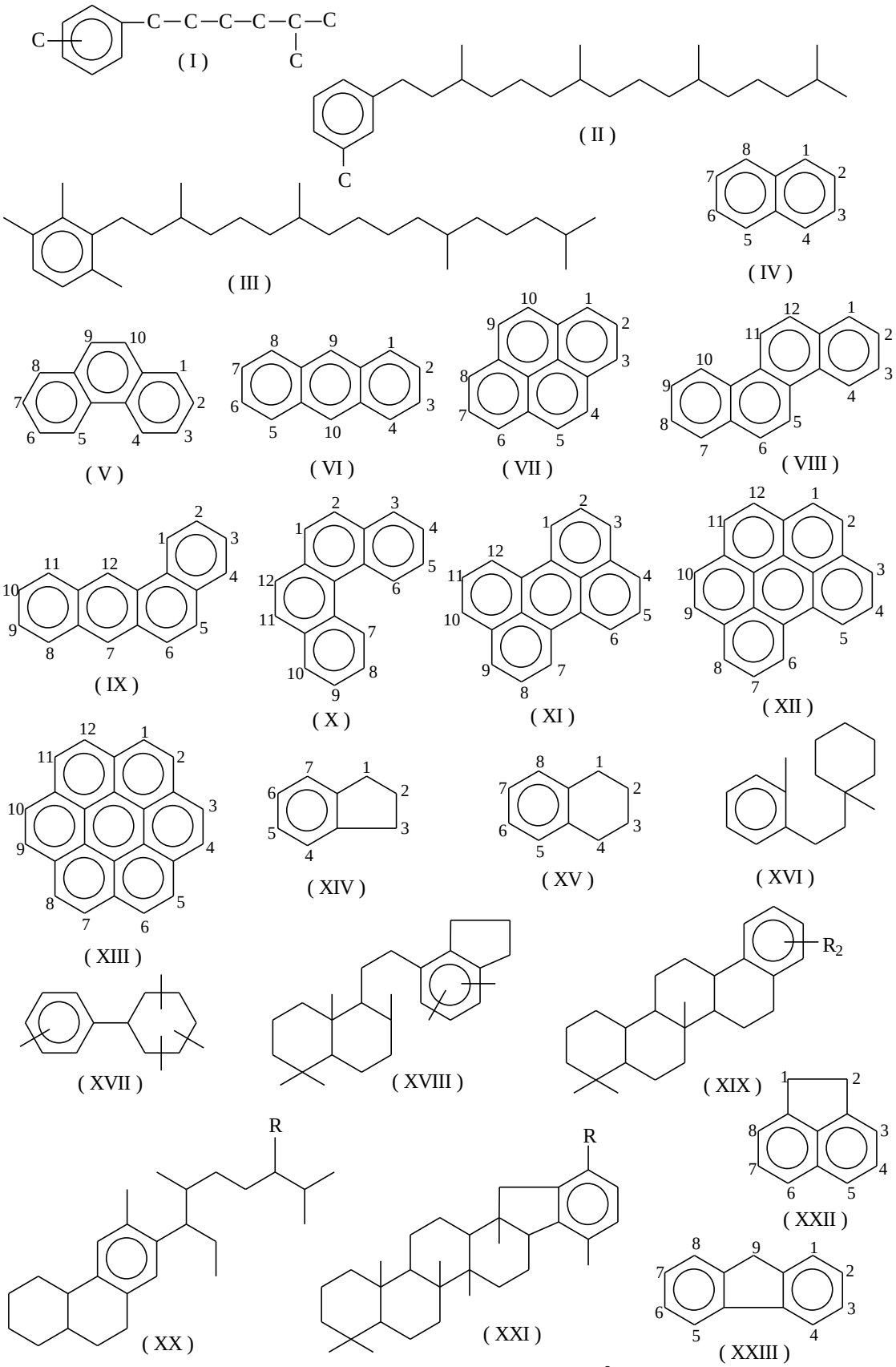
Turli neftlardagi arenlar miqdori keng oraliqda o‘zgaradi va u qoida bo‘yicha 15 dan 50% ni tashkil etadi. Neftlardan 400 ta namunasi tarkibini o‘rganish natijasiga ko‘ra, arenlarning o‘rtacha miqdori kam parafinli neftlarda 37,4% ni, o‘rtacha parafinli neftlarda 30,6% ni, yuqori parafinli neftlarda 20,8% ni tashkil etadi. Qattiq uglevodorodlar miqdori kam parafinli neftlarda 1,0% dan kam emas, o‘rtacha parafinli neftlarda 1,0 dan 7,0% gacha, yuqori parafinli neftlarda 7,0% dan ortiq miqdorini tashkil etadi.

Neftdagi arenlar benzol va uning gomologlari, shuningdek bi– va polihalqali uglevodorodlardir. Neft tarkibidagi gibrid uglevodorodlar tashkil topgan faqat aromatik halqali birikmalar emas balki zanjirli alkanlar va to‘yingan halqali birikmalar uchraydi.

Neft arenlarini o‘rganish boshqa sinf uglevodorodlarini o‘rganishga qaraganda ancha qulaydir. Ko‘pchilik individual arenlar neft fraksiyalari tarkibidan turli usullar yordamida ajratib olinadi. Bu usullar ularning yuqori reaksion qobuliyati, tanlab adsorbsiyalanishi, qutbli erituvchilarda erishi, yuqori suyuqlanish haroratini aniqlashga asoslanilgan.

1930–1960 yillarda amerikalik olim F.D. Rossi va shogirtlarini ko‘p yillik izlanishlari natijalariga asosan Poika–Siti (AQSH) nefti benzin fraksiyasi tarkibida 100 tadan ortiq arenlar borligi aniqlandi va identifikatsiya qilinib ajratib olindi. Benzin fraksiyasida asosan benzol, toluol va C_8, C_9 arenlarning hamma nazariy mumkin bo‘lgan izomerlari ishtirok etadi. Poika–Siti (AQSH) neftida arenlarning nisbati C_6:C_7:C_8:C_9 = 1:3:7:8 ga teng.

Turli neftlarning benzin fraksiyasida benzol uglevodorodlari miqdori qoida bo‘yicha, halqaga bog‘langan o‘rinbosarlar soni ortishi bilan ortadi, alkil zanjiri uzunligi ortishi bilan kamayadi. Poika–Siti (AQSH) neftida toluol, etilbenzol, propilbenzol, butilbenzol miqdori tegishlicha 0,51; 0,19; 0,09 va 0,026 % ni tashkil etadi. Toluol, *m*–ksilol va paevdokumol (1,2,4–trimetilbenzol) benzin fraksiyasi arenlari hisoblanadi. Har xil neftlar turlari uchun individual arenlarni miqdoriy nisbatlari deyarli bir xildir. Masalan, hamma neftlarda uchlamchi butilbenzol miqdori psevdokumolga nisbatan taxminan 50 marotaba kamdir.



Benzolning C_{10} tarkibli gomologlari asosan 180–200^{0}C haroratda haydaladigan fraksiyada uchraydi. Ularning ichida tetrametil va dimetil etil hosilalar ko‘p uchraydi. Benzol qatori uglevodorodlari bi– va polihalqali arenlarga nisbatan yuqori fraksiyada qaynaydigan – kerosin, gazoil hatto moy fraksiyalarda ko‘p miqdorda uchraydi. O‘rta va yuqori haroratda qaynaydigan neft fraksiyalarida uchraydigan tipik strukturali

arenlar molekulalari va gibrid uglevodorodlar strukturasi yuqorida keltirilgan (I–XXIII). Neftning 230 – 275^0C haroratda haydaladigan fraksiyadagi benzol uglevodorodlari tahlili shuni ko‘rsatdiki, asosan (I) tur strukturali ikki yoki uch almashingan hosilalar bitta yoki ikki metil guruhi saqlagan va uzunligi (6–8 ta uglerod atomi bo‘lgan) kuchsiz tarmoqlangan alkil zanjirli uglevodorodlarni saqlaydi. O‘rtacha fraksiyada hatto alkil o‘rinbosarli izopren strukturali II tur benzol hosilalari topildi. Bu uglevodorodlar β–karotin hosilalari bilan bevosita genetik bog‘langan.

Bitta benzol halqasini saqlagan gibrid uglevodorodlarga butan (XIV) kiradi, u va uning gomologlari benzin fraksiyasida oz miqdorda topilgan. Kerosin fraksiyasidan esa tetralin (XV) va uning metil hosilasi ajratib olingan.

Neftda kam konsentratsiyada kondensirlanmagan halqali (XVI) yoki (XVII) turdagi fenilsiklogeksan strukturali uglevodorodlar borligi aniqlandi. Nisbatan yuqori haroratda qaynaydigan neft fraksiyalarida uchta (XVIII), to‘rtta (XIX) yoki beshta to‘yinmagan halqali (XXI) gibrid monoaromatik uglevodorodlar topildi, ular propan qatori uglevodorodlari bilan genetik bog‘langandir. Steroid strukturali (XX) C_{19}–C_{20} monoarenlar ham identifikatsiya qilindi. Bu hamma uglevodorodlar izoprenoid alkil o‘rinbosarlarni saqlagan benzol hosilalari bo‘lib ***relikt*** birikmalarga kiradi, ular neftning organik kelib chiqishini tasdiqlaydi. Arenlarning konsentratsiyasi organizmda juda kam, ular tabiatda dastlabki biologik moddalarning uglerod skleti sezilarsiz darajada o‘zgarishi natijasida tabiiy katalizatorlar ishtirokida oson hosil bo‘lishi mumkin.

Dastlabki bioorganik molekula tuzilishini saqlagan holda neftning biogen tabiatini isbotlash, neft tarkibidagi biomarker birikmalarini aniqlash natijasida amalga oshirildi, bu neft konlarini qidirishda katta amaliy ahamiyatga egadir. Al.A. Petrov va uning ilmiy xodimlari Rossiyaning 5 ta konidan 500 dan ortiq neft namunasini analiz qilib C_{19}–C_{35} biomarker tarkibli birikmalarni o‘rgandilar.

Neftni kerosin fraksiyasi naftalin (IV) va uning gomologlarini saqlaydi. Metil hosila konsentratsiyasi almashinmagan naftalinga nisbatan yuqoridir. Neftda bifenil gomologlari topildi, ularning konsentratsiyasi naftalin qatori uglevodorodlarinikidan pastroqdir.

Gazoil fraksiyada gibrid uglevodorodlar atsenaften (XXII), fluoren (XXIII) va ularning gomologlari uchraydi. Shuningdek bu fraksiya uch kondensirlangan halqali arenlar – fenantren (V), antratsen (VI) va ularning alkil hosilalarini saqlaydi. Neftda fenantren hosilalari antratsen hosilalariga nisbatan ko‘p miqdorda uchraydi, bu tegishli strukturalarni o‘simlik va hayvon to‘qimalarida nisbiy taqsimlanishiga to‘g‘ri keladi.

Neftning yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyasida to‘rtta kondensirlangan halqali arenlar – piren (VII), xrizen (VIII), 1,2–benzantratsen (IX), 3,4–benzfenentren (X) topildi. Gibrid uglevodorodlar 1–3 ta aromatik va bir nechta to‘yingan halqa saqlashi mumkin. Arenlarning alkil hosilalari 5–7 ta kondensirlangan aromatik halqali: perilen (XI), 1,12–benzperilen (XII), koronen (XIII) identifikatsiyalanganligi to‘g‘risida ma’lumot bor.

Neftda kondensirlangan halqalar soni ortishi bilan arenlarning miqdori kamayadi. Rossiyaning ba’zi turdagi neftlaridagi arenlarning o‘rtacha miqdori, arenlarning yig‘indisiga nisbatan ketirilgan.

36-jadval. ***Neftlaridagi arenlarning o‘rtacha miqdori, arenlarning yig‘indisiga nisbatan***

Moddalar	%	Moddalar	%
Benzol	67,0	piren	2,0
Naftalin	18,0	antratsen	1,0
Fenantren	8,0	boshqa arenlar	1,0
Xrizen va benzfluoren	3,0		

Neft qoldiqlarida va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyasida kondensirlangan arenlardan tashqari sikloalkil yoki fenilalkil fragmentli uzun alkil zanjirli birikmalar bi– va ko‘p yadroli tizimlar ishtirok etadi.

A.F. Dobryanskiy neftning chuqur metamorfizm fraksiyasi bo‘yicha arenlarning taqsimlanish tavsifi va miqdorini bir–biriga bog‘liqligini ko‘rsatdi. U hamma neftlarni uchta sinfga ajratishni taklif etdi:

1) neft, yuqori fraksiyada kondensirlanadigan politsiklik arenlar miqdori yuqori;

2) neft, o‘rtacha fraksiyada (250–450^{0}C) arenlar miqdori eng ko‘p;

3) yengil metanli neft, 300^{0}C gacha fraksiyada arenlar kondensirlanadi.

Sikloalkanlar va sikloalkanarenli neftlar doimo metamorfizm darajasi ortishi bilan alkil va polimetilen guruhlarning ajralishi natijasida maydalashib arenlar va gibrid uglevodorodlarni saqlaydi.

Metamorfizm darajasi faqat neft yoshiga bog‘liq bo‘lmay, uning joylashgan chuqurligiga va turini katalitik ta’siriga ham bog‘liq. Shunday qilib, joylashish chuqurligi hamda sohadagi anomal yuqori harorat ortishi bilan monohalqali arenlar konsentratsiyasi neftda ortadi.

Neftning katagen hosil bo‘lish ko‘rsatkichi sifatida politsikloarenlar ba’zi izomerlarining nisbatidan foydalaniladi. α–metil(dimetil) almashingan strukturalar neft kam hosil bo‘lganda, neftni katagen nuqtai nazaridan β–metil(dimetil) almashingan uglevodorodlar nisbatan termodinamik barqarordir.

Neftni hosil bo‘lish bir necha indekslari taklif qilingan, ular 2–metil va 1–metilnaftalin, hamda turli metilfenantrenlar yoki 3–metil va 2–metilbifenillar nisbatlari bilan tavsiflanadi.

2. Arenlarning xossalari

Fizikaviy xossalari. Arenlar alkanlar va sikloalkanlarga qaraganda sezilarli darajada yuqori zichlik va sindirish ko‘rsatkichiga ega. Arenlar molekulasi kuch maydonida bug‘lanish issiqligi nisbati yoki molekula yuza maydoni va hajmi bo‘yicha ta’sirlashuv erkin energiyasi to‘yingan uglevodorodlarga qaraganda yuqoriligi bilan tavsiflanadi. Shuning uchun arenlar qutbli adsorbentlarga yaxshi adsorbsiyalanadi va ko‘pchilik qutbli erituvchilarda tanlab eriydi.

Poliftorsaqlagan alifatik va alitsiklik birikmalar bundan mustasno bo‘lib, aromatik uglevodorodlarga nisbatan to‘yingan uglevodorodlarda yaxshi eriydi. Bu guruh erituvchilar boshqa qutbli birikmalardan farq qilib, nafaqat arenlar, balki to‘yingan uglevodorodlarga solishtirilganda molekulaning kichik kuch maydoni bilan tavsiflanadi. Birikmalarning o‘zaro eruvchanligi, qoida bo‘yicha qanchalik yuqori bo‘lsa, ular molekulasining kuch maydoni farqlanishi shunchalik kam bo‘ladi.

Agar kristallanish (suyuqlanish) harorati qanchalik yuqori bo‘lsa, molekulalar shunchalik simmetrik bo‘ladi va kristall panjarada zich joylashadi. Shunday qilib, ksilol izomerlaridan *n*–ksilol nisbatan simmetrik bo‘lib, u boshqa izomerlarga nisbatan yuqori kristallanish haroratiga, durol esa boshqa assimmetrik tetrametilbenzollarga nisbatan yuqori suyuqlanish haroratga ega.

Neftda oz miqdorda uchraydigan ba’zi arenlarning fizikaviy xossalari jadvalda keltirilgan.

37-jadval. Arenlarning fizikaviy xossalari

Uglevodorod	**ρ^{20}, kg/m^3**	**t_{qayn}, ^{o}S 0,1 MPa**	**t_{kr}, ^{o}S**	**n_D^{20}**
Benzol	879,0	80,1	5,52	1,5011
Toluol	866,9	110,6	–95,0	1,4969
o–ksilol	880,2	144,4	–25,2	1,5054
m–ksilol	864,2	139,1	–47,9	1,4972
n–ksilol	861,0	138,4	13,3	1,4958
Etilbenzol	867,0	136,2	–95,0	1,4959
Gemimellitol (1,2,3–trimetilbenzol)	894,4	176,1	–25,4	1,5139
Psevdokumol (1,2,4–trimetilbenzol)	875,8	169,4	–43,8	1,5048
Mezitilen (1,3,5–trimetilbenzol)	865,2	164,7	–44,7	1,4994
Kumol (izopropilbenzol)	861,8	152,4	–96,0	1,4914
Propilbenzol	862,0	159,2	–99,5	1,490
Prenitol (1,2,3,4–tetrametilbenzol)	905,2	205,0	–6,2	1,5303
Durol (1,2,4,5–tetrametilbenzol)	–	196,8	79,2	–
Izodurol (1,2,3,5–tetrametilbenzol)	890,4	198,2	–23,7	1,5130
Bifenil	–	255,6	69,0	–
Naftalin	–	218,0	80,3	–
Fenantren	–	340,1	99,2	–
Antratsen	–	342,3	216,0	–

Simmetrik benzol molekulasiga bitta metil guruhi kiritil, uning kristallanish harorati 100 ^{0}C ga kamayadi. Antratsen turdagi chiziqsimon annelirlangan benzol halqali kondensirlangan arenlar fenantren turdagi angulyar izomerlarga nisbatan sezilarli darajada yuqori suyuqlanish haroratiga ega.

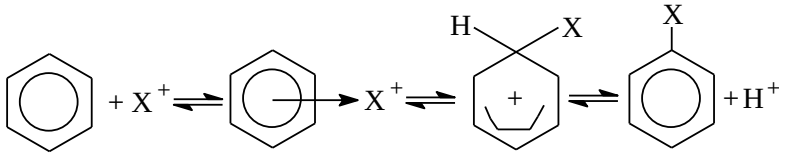
Arenlarning izomerlarida qaynash harorati sezilarsiz darajada farq qilidi. Yuqori dipol momentiga ega qator alkil guruhli izomerlar qaynash harorati quyidagi qator bo‘yicha amalga oshadi (*o*–ksilol, gemimellitol, prenitol).

Metil guruhlar soni ortishi bilan alkilbenzollar qovushqoqligi va zichligi ortadi, qovushqoqlik indeksi esa kamayadi. Bir xil uglerod atomlariga ega bo‘lgan benzolning polimetil hosilalari zichligi alkilbenzollarga nisbatan yuqoridir, bu ularda molekulalararo ta’sir yuqoriligi bilan tushuntiriladi.

Arenlar yuqori detonatsiya barqarorligi yuqori oktan sonini namoyon qiladi. Arenlarning molekulyar massasi ortishi ularning detonatsiya barqarorligiga kam ta’sir etadi. Meta va para holatdagi metil guruhi miqdori oktan soni ortishiga, orto

holatdagisi esa kamayishiga olib keladi. Arenlar kichik setan sonini qiymati, alangalanish yomonligi bilan tavsiflanadi. 1–metilnaftalinning setan soni nolga teng. Shuning uchun tez yuradigan dizellarda arenlar miqdori yuqori bo‘lgan yoqilg‘i qo‘llanilmaydi. Neftdagi geteroatomli birikmalarning π–komplekslar hosil qilishi yoki molekulalarning o‘ziga xos ta’sirlashuvidan bir–biri bilan assotsialanishi natijasida arenlar vodorod bog‘larini hosil qilish qobiliyatiga ega. Polihalqali arenlar ignasimon yoki yupqa qavatli strukturali elementlar hosil qilish qobiliyati mavjud. Hosil bo‘lgan ustmolekulyar tuzilish izotrop massadan katta tartibliligi, zichligi va erituvchilarda kam erishi bilan farq qiladi.

Kimyoviy xossalari. Arenlar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari: nitrolash, sulfolash, galogenlash, Fridel–Krafts bo‘yicha alkillash va atsillash, nitrozirlash va boshqalar tavsiflidir. Bu reaksiyalarning mexanizmi bir xil:



Elektrofil almashinish kislotali – asosli reaksiya bo‘lib, unda hujum qiluvchi elektrofil zarracha X^+ qayta tiklanadi. Nitrolash reaksiyasida nitrat va sulfat kislota ta’sirlashuvidan hosil bo‘lgan nitroniy kationi elektrofil hisoblanadi:

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,HSO_4^- + H_3O^+ + NO_2^+$$

Sulfolashda konsentrlangan sulfat kislota ionlanishidan hosil bo‘lgan SO_3 elektrofil reagent, oltingugurt atomi yoki SO_3H^+ elektrofil hisoblanadi.

$$2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons HSO_4^- + SO_3H^+$$

Galogenlashda kuchli kislotalar yoki Lyuis kislotalari ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ va h.k.) ishtirokida musbat zaryadlangan galogen ioni hosil bo‘ladi:

$$Cl_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Cl^+ + HCl + HSO_4^-$$

$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons \overset{\delta+}{Cl} \longrightarrow Cl \longrightarrow \overset{\delta-}{FeCl_3} \rightleftharpoons Cl^+ + FeCl_4^-$$

Fridel–Krafts bo‘yicha alkillashda Lyuis kislotalari katalizator sifatida ishtirok etadi, karbkation ionlanishi natijasida dastlab alkilgalogenidlar qutblangan komplekslarni hosil qiladi:

$$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons \overset{\delta+}{R}\!-\!Cl\ldots\overset{\delta-}{AlCl_3} \rightleftharpoons R^+ + AlCl_4^-$$

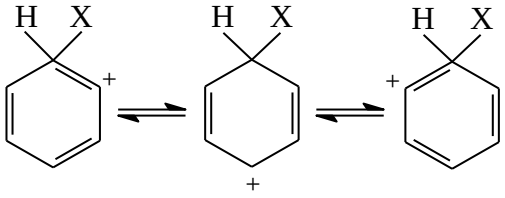
Alkenlarni alkillashda ham karbkation hosil bo‘ladi:

$$RCH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons \overset{+}{R}CH\!-\!CH_2 + HSO_4^-$$

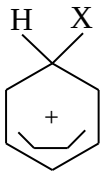
Yoki aproton kislotalar sokatalizator sifatida ishtirok etadi:

$$RCH{=}CH_3 + AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons \overset{+}{R}CH\!-\!CH_3 + AlCl_4^-$$

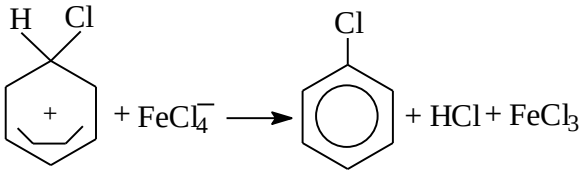
Yuqorida ko‘rsatilgan elektrofil X^+ tezda aromatik birikma molekulasi bilan π–kompleksni, so‘ngra ular izomerlanib bir necha barqaror σ–kompleksni hosil qiladi. σ–komleksda elektrofil reagent molekula bilan kovalent bog‘ orqali bog‘langan. Natijada aromatik halqada to‘liq musbat zaryad vujudga keladi. Bunda uglerod atomlaridan biri sp^2 gibridlanish holatidan sp^3 gibridlanish holatiga o‘tadi:



Benzolon ioni tuzilishini shartli ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:

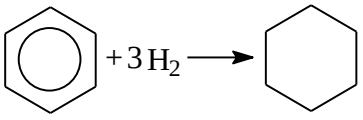


Reaksiyaning oxirgi bosqichi σ–kompleksdan proton ajralib chiqishi bilan almashingan aren molekulasi hosil bo‘ladi, masalan:



shved kimyogari L. Melander elektrofil almashinish reaksiyasi mexanizmini o‘rganishda izotop usulini qo‘lladi. Nishonlangan deytriy va tretiyli birikmalarda ham almashinish reaksiyasi vodorod saqlagan anologlari bilan bir xil tezlikda boradi, bu ko‘pchilik reaksiyalar uchun xos bo‘lib (sulfolanish reaksiyasidan tashqari), unda izotop kinetik effekt sezilarli darajada kuzatilmaydi. Uglerod–deyteriy va uglerod–tretiy bog‘lari uzilish energiyasi, C–H bog‘i energiyasiga qaraganda yuqoriligini hisobga olgan holda, xulosa qilish mumkinki, elektrofil almashinish reaksiyasining oxirgi bosqichi proton ajralishi belgilangan chegara emas. Tegishlicha, nisbatan sekin bosqich, hal etuvchi bosqich oraliq birikmaning hosil bo‘lish bosqichi hisoblanadi. Ma’lumki, π–kompleks hosil bo‘lishi tez jarayon, shunday qilib eng sekin boradigan bosqich π–kompleksning σ–kompleksga izomerlanishidir.

Arenlar uchun birikish reaksiyasi ularning to‘yinmaganlik darajasi yuqori bo‘lishiga qaramasdan kam tavsiflidir. Benzol, masalan, alkenlarning gidrogenlanish sharoitida vodorodni biriktirmaydi. Benzol nikel katalizatorlari ishtirokida bosim ostida gidrogenlanib siklogeksanga aylanadi.

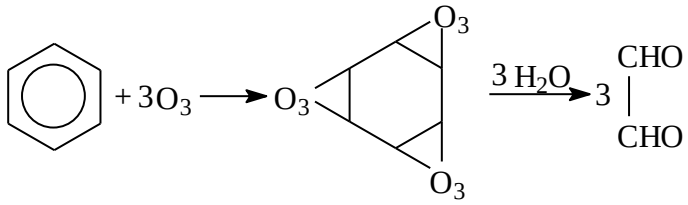


Benzol, siklogeksen va stirolning nisbiy gidrogenlanish tezligi tegishlicha 1, 150 va 900 ga teng.

Benzolga galogenlar birikish reaksiyasi erkin radikalli mexanizmda suyuq fazada fotokimyoviy usul yoki initsiatorlar ishtirokida boradi:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

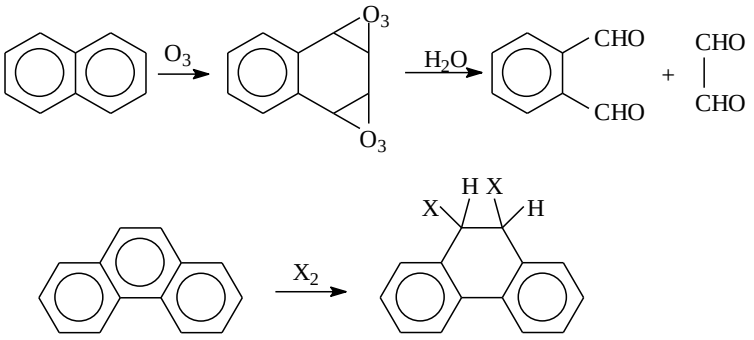
Benzol ozonni biriktirish qobiliyatiga ega bo‘lib, hosil bo‘lgan triozonit suv ta’sirida parchalanganda glioksal hosil bo‘ladi:



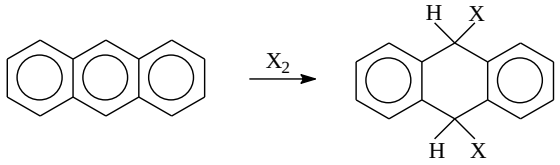
Naftalin va polihalqali uglevodorodlar – fenantren, antratsen, xrizen, piren va benzol Xyukkel qoidasiga bo‘ysunadi, bog‘lanmagan molekulyar orbitallarda $(4n+2)\pi$ elektronlarni saqlaydi. Bu uglevodorodlarning molekulalari tekis bo‘lib, ular uchun yuqori kuchlanganlik energiya qiymati va arenlarning kompleks xossalari tavsiflidir. Gohida bu uglevodorodlarning hammasi benzol kabi elektrofil almashinish reaksiyasiga oson kirishadi.

Hamma kondensirlangan arenlar yuqori yoki quyi darajada to‘yinmagan birikmalarga yaqinlashadi. Naftalin benzolga nisbatan yetarli darajada kam barqaror va yuqori reaksion qobiliyatlidir. Benzol molekulasida hamma uglerod–uglerod bog‘lari teng qiymatli, naftalin molekulasi va polihalqali arenlarda bog‘lar teng qiymatli emas.

Naftalin molekulasida 1–2, 3–4, 5–6 va 7–8 bog‘lar yuqori tartibliroq, to‘yinmaganroq va 2–3, 6–7 bog‘larga nisbatan uzunligi kamroqdir. Fenantren molekulasida 9–10 bog‘i uchun ko‘proq elektron zichligiga ega bo‘lib, u qo‘shbog‘ tavsifiga yaqinlashadi. Tabiiyki birikish reaksiyasi benzolga qaraganda katta tezlikda boradi:



Antratsen molekulasida birikish reaksiyasi 9 va 10 mezo – holat hisobiga boradi:



Birikish reaksiyasi yo‘nalishida kuchlanish energiyasi kamayishi quyidagicha: $352 - 151 \cdot 2 = 50$ kJ/mol, qachonki antratsen va benzol molekulalari kuchlanish energiyasi tegishlicha 352 va 151 kJ/molga tengdir.

Fenantren va antratsen molekulalaridagi 9–10 holatga Dils–Alder reaksiyasi bo‘yicha birikishi amalga oshadi, bu neft fraksiyasidan fenantren va antratsen gomologlarini ajratish uchun ishlatiladi.

Neft kimyoviy sintezida arenlarning qo‘llanilishi

Arenlardan benzol, toluol, ksilollar ayniqsa ko‘p tonnali neftkimyoviy mahsulotlarga kiradi. Arenlar sanoatining jahon miqyosidagi dinamikasi shundan dalolat beradiki ularni ishlab chiqarish doimiy ortib bormoqda.

38-jadval. Arenlarni ishlab chiqarishning jahon miqyosidagi hajmi, mln.t.

Arenlar	1981 y	1985 y	1995 y
Benzol	16,5	18,5	26,7
Toluol	7,8	8,7	12,8
Ksilollar	9,5	10,6	15,3
Arenlar yig‘indisi	33,8	37,8	54,8

1986 yil boshlarida benzol ishlab chiqarish sanoati jahon miqyosidagi quvvati 25 mln.t/y teng bo‘ldi. 1990 yilda Rossiyada arenlar sanoati hajmi ming t/y: benzol– 2187, toluol –1123, ksilollar – 1185 ishlab chiqarildi.

AQSH va Rossiyadagi arenlar sanoati asosiy jarayonlariga neftni benzin fraksiyasi katalitik reformingi xizmat qiladi, G‘arbiy Yevropa davlatlarida ko‘pchilik arenlar suyuq mahsulotlarni piroliz qilib olinadi. Arenlarni olishda alkanlar C_3–C_5 degidrotsiklizatsiyalanishi istiqbolli usul hisoblanadi.

Benzolni ishlatishning asosiy yo‘nalishlari 8.1– sxemada keltirilgan. Benzolni yirik iste’molchisi etilbenzoldan stirol olish sanoatidir, etilbenzol esa benzolni etilen bilan alkillab olinadi. Benzolning 20 % ga yaqini fenol sanoati uchun ishlatiladi, fenolni olish kumol usulda amalga oshiriladi. Taxminan 15 % benzol siklogeksan sanoati uchun sarflanadi, undan kaprolaktam va adipin kislotasi olinadi. Ruteniy katalizatorlari ishtirokida benzolni bir bosqichda gidrogenlab olingan siklogeksan asosida kaprolaktam sanoati istiqbolli hisoblanadi.

Benzolni oksidlashni davom ettirib malein angidrid olinadi. Bu usulning qulayligi butanni oksidlagandagiga qaraganda mahsulotni aralashmalardan tozalash oddiydir.

Anilin hozirgi vaqtgacha asosan benzolni nitrollab, so‘ngra nitrbenzolni bug‘ fazada gidrogenlab olinadi. Anilin fenolni ammonoliz qilib olinishi ham mumkin. Anilinga talab ortishi natijasida uni poliuretan g‘ovak plastlar sanoati uchun xomashyo sifatida ishlatishga imkon berdi.

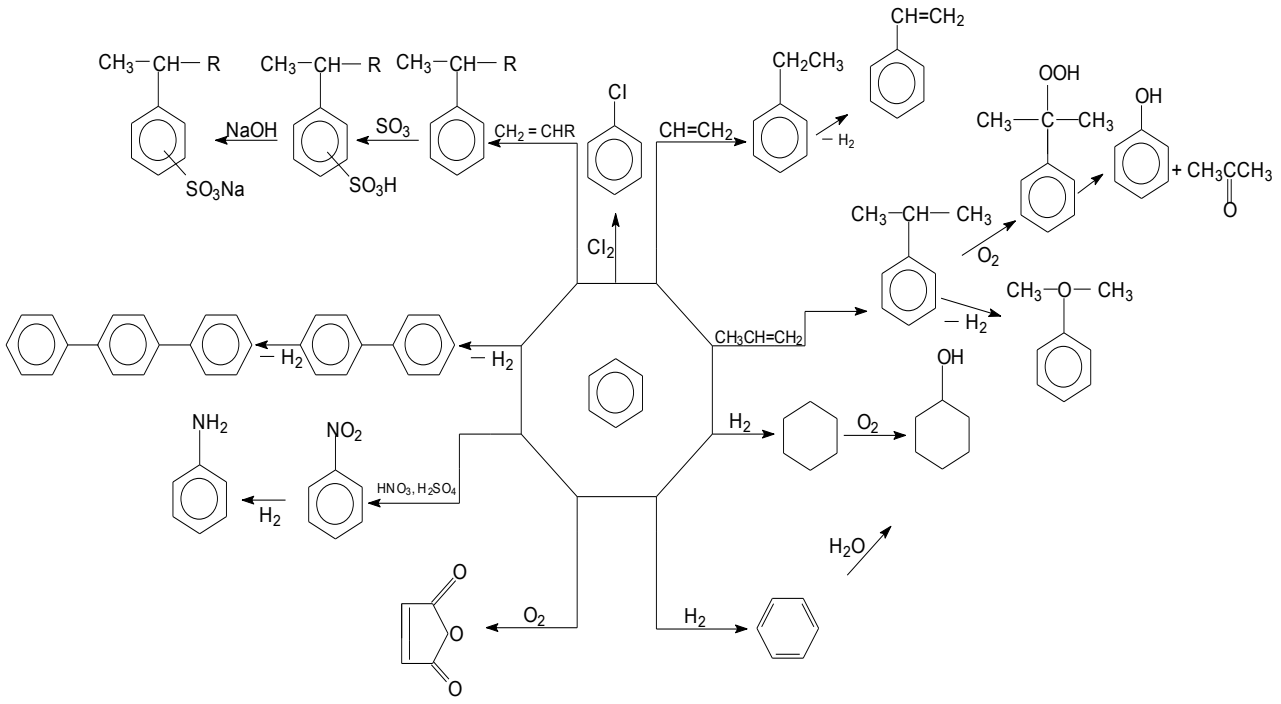
Benzolni bug‘ fazada katalitik gidrogenlab (Cu va Co katalizatori ishtirokida) bifenil va *n*–terfenil olinadi, ularni yuqori haroratda issiqlik tashuvchilar sifatida ishlatiladi.

Neft kimyo sanoatida toluolni ishlatishning asosiy yo‘nalishlari 10.1 – sxemada keltirilgan. Ishlab chiqariladigan toluolning 15 % ga yaqini uglerod bo‘lmagan organik birikmalarni sintezi uchun xomashyo sifatida ishlatiladi. Toluolning ma’lum qismi benzol va ksilollarni gidrodealkillash, metil guruhni disproprotsionirlash yoki arenlar C_9 ishtirokida transalkillashda ishlatiladi. Toluol erituvchi va benzinga yuqori oktanli qo‘shimcha sifatida keng qo‘llaniladi.

Toluol asosida uglerodsiz sintezlarning muhim yo‘nalishlaridan biri 2,4,6–trinitrotoluol sanoati hisoblanadi, undan portlovchi moddalar olinadi. Shuningdek,

benzoy kislotasi sanoati va so‘ngra siklogeksan karbon kislotaga nitrozil sulfat kislota ta’sir qildirib kaprolaktam olinadi. Benzoy kislotani mis (II)–tuzlari ishtirokida oksidlab salitsil kislota va uni dekarbosillab oxirida fenol olinadi.

n–toluol aldegid toluolni borftorvodorod kislota ishtirokida karbonillab olinadi, so‘ngra aldegidni oksidlab tereftal kislotasi olinadi. Toluolni xlorlab benzilxlorid olinadi, uni oksidlovchilar ishtirokida ammonoliz qilinganda benzonitril sintez qilinadi. Toluolni nitrolab 2,4–dinitrotoluol, undan esa toluilendizotsianat poliuretan sanoati uchun monomer ishlab chiqariladi.

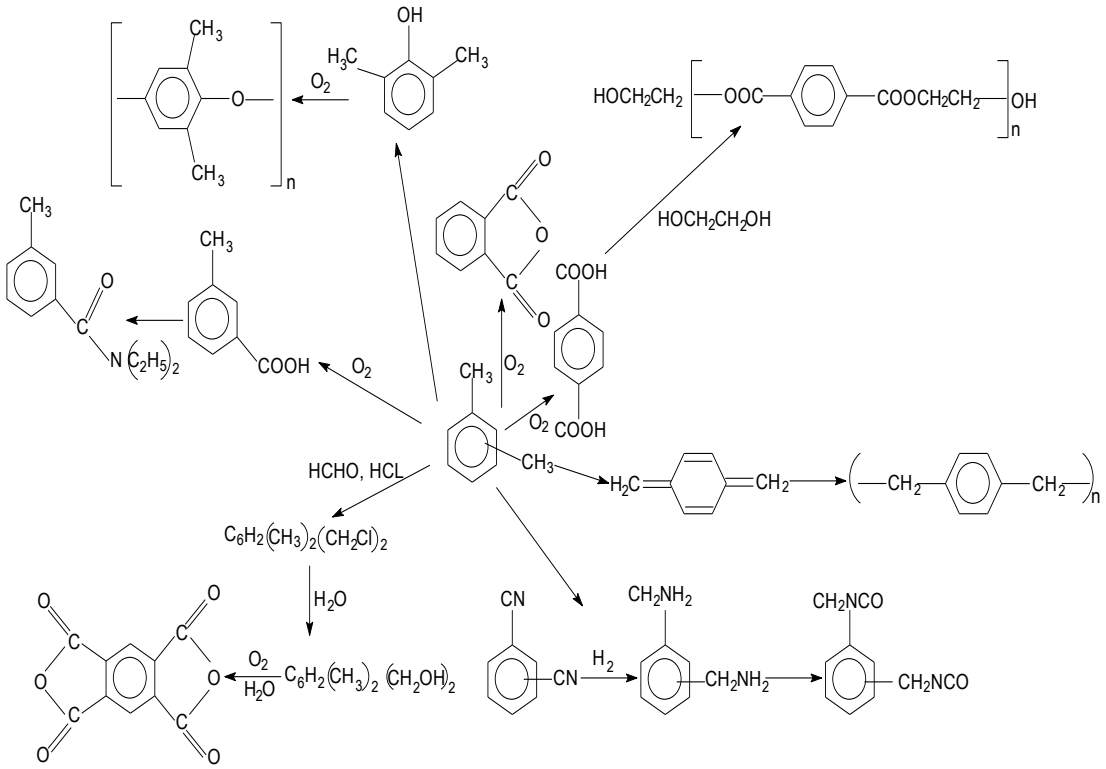


17-rasm.Neftikimyo sanoatida benzolni ishlatilish sohalari

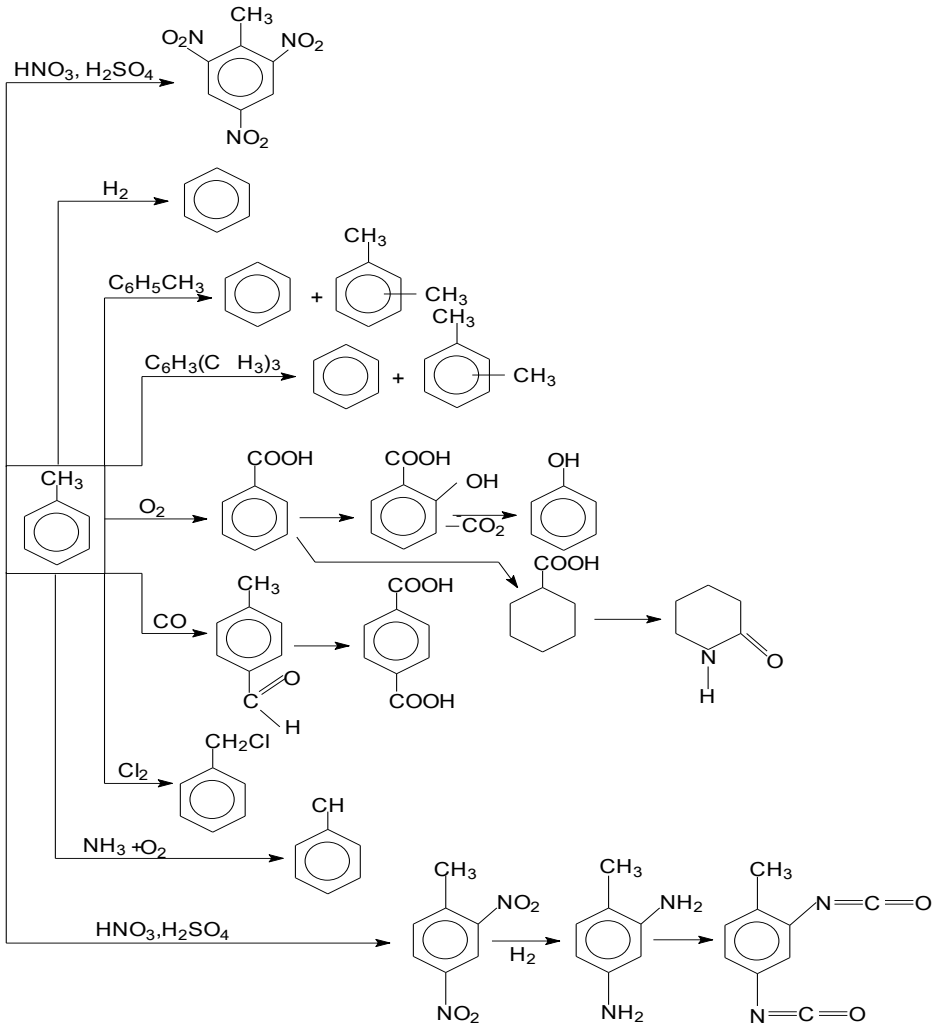
Ksilollarning 16,0 % ga yaqini benzinga yuqori oktanli komponent va 17,0 % erituvchi sifatida ishlatiladi, 67,0 % esa individual izomerlarga ajratiladi. *o*–Ksilolning deyarli hammasi ftal angidrid sanoatida ishdatiladi, ftal angidridning 75,0 % o–ksiloldan va 25,0 % naftalinni oksidlab olinadi (18–sxema).

n–Ksilol katta qismi tereftal kislotasi va etilengilikoldan polietilentereftalat olishda, undan lavsan ishlab chiqarishda ishlatiladi. *n*–Ksiloldan *n*–ksililen va undan 220 ^{o}C haroratga chidamli polimer poliksililen olinadi.

m–Ksilol asosan *o*– va *n*–izomerlarga izomerlanadi. *m*–Ksilolni oksidlovchilar ishtirokida ammonoliz qilib izoftalonitril, so‘ngra *m*–ksililendiamin, uning asosida *m*–ksililendiizotsianat va poliuretanlar olinadi. *m*–Ksilolni oksidlab *m*–toluol kislotasi va undan repellent sifatida ishlatiladigan N,N–dietil–*m*–toluamid olinadi.



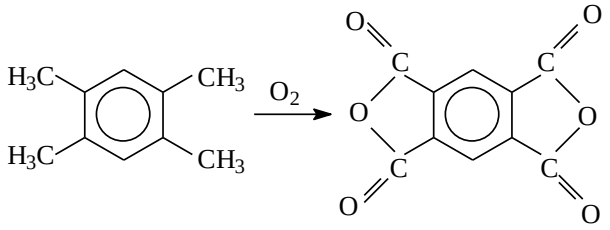
Neftikimyo sanoatida ksilolni ishlatilish sohalari



18–rasm. Neftikimyo sanoatida toluolni ishlatilish sohalari

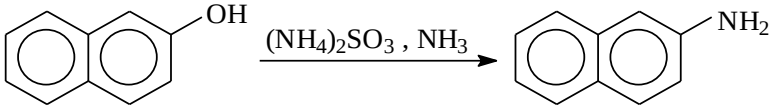
m–Ksiloldan 2,6–ksilenol, undan haroratga barqaror polimer poli 2,6–dimetil 1,4–fenilenoksid olinadi. Ksilollarni xlormetillab, hamda xlormetillangan hosilani gidrolizlab so‘ngra oksidlab piromellit diangidrid va undan yuqori haroratga barqaror polimer olinadi.

Piromellit diangidrid asosan boshqa usulda durolni oksidlab olinadi:



Arenlardan C_9 keng qo‘llanilmoqda. Psevdokumolni oksidlab haroratga barqaror plastmassa saonoati uchun ishlatiladigan trimelit angidrid olinadi. Shuningdek psevdokumol asosida bo‘yoqlar va vitamin E sintez qilinadi. Mezitilenni oksidlab trimezin kislotasi va uning asosida polimer materiallar ishlab chiqariladi. Mezitilenni nitrolab, so‘ngra nitrohosilani qaytarib bo‘yoq sanoati uchun yarim mahsulot mezidin sintez qilinadi.

Naftalin ftal angidrid, insektitsidlar, 1– va 2–naftollar sanoati uchun xom-ashyo sifatida ishlatiladi. Naftalinni ishqor bilan suyuqlantirib 1– va 2–naftalinsulfokislota olinadi. 2–naftolni sulfitlar va ammoniy bisulfitning suvli eritmasida qizdirib 2–naftilamin olinadi.



Naftol va aminosulfokislotalar azobo‘yoqlar sanoatida qo‘llaniladi.

Naftalinni xloralkanlar bilan alkillab qo‘ndirmalar «paraflou» olinadi, ular qotish haroratini pasaytirish uchun surkov moylariga qo‘shiladi.

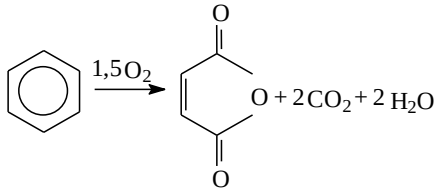
$$C_{10}H_8 + 2\,C_{25}H_{51}Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_{10}H_6(C_{25}H_{51})_2 + 2\,HCl$$

Naftalinning 2,6–dialkil hosilasini oksidlab polimer tolalar sanoati uchun ishlatiladigan naftalin 2,6–dikarbon kislota sintez qilinadi. Alkil naftalinlarga kislotali katalizatorlar (masalan, chumoli kislotasi) ishtirokida formaldegid ta’sir ettirib termoplastik qatron hosil qilinadi.

Hozirgi zamon neft kimyosida uglevodorod xomayoshni oksidlab qayta ishlov berish jarayonlari: piroliz, polimerlash, gidrogenlash muhim o‘rin egallaydi.

Arenlarni oksidlash. Kislorod saqlagan aromatik birikmalarni olish uchun bug‘ fazali va suyuq fazali oksidlanish jarayonlardan foydalaniladi.

Benzolning oksidlanishi. Benzol oksidlanib malein angidrid hosil qilishi statsionar katalizatorlar ishtirokida bug‘ fazada amalga oshirildi. Bu jarayonda benzol:havo massaviy nisbatini keng oraliqda 5 dan 300 gacha o‘zgartirilishi mumkin. Reaktor harorati katalizator turiga bog‘liq holda 250–600 ^oC orliqda ushlab turiladi. Vanadiy oksidi katalizatori ishlatilganda qulay harorat 300–400 ^oC, molebden oksidida esa 425– 475 ^oC, bosim 0,5 dan 1,0 MPa tashkil etdi. Benzol bug‘ini reaksion muhitda bo‘lish vaqti 0,01 dan 5,0 sek ga teng.



Benzol bir biriga bog‘liq bo‘lmagan ikki usulda oksidlanadi: a) malein angidridgacha oksidlanishi; b) CO_2 va N_2O gacha to‘liq oksidlanishi. Malein angidrid hosil bo‘lish konversiyasi 57–63 % ni tashkil etdi. Sanoat miqyosida benzolni bug‘ fazada katalizator ishtirokisiz oksidlab fenol olish jarayoni ishlab chiqildi (600 – 800 ^{0}C, 0,05–0,02 MPa), bunda fenol chiqimi 50,0 % ga teng.

Kumolni oksidlab fenol va atseton olish. G.P. Sergeev, B.D. Kurjalov, R.Y. Udris kumol usuli bo‘yicha oksidlanishni amalga oshirishni ishlab chiqdilar.

Kumol usulining asosiy bosqichlari – kumolni gidroperoksid hosil qilib oksidlanishi va gidroperoksidning kislotali parchalanishidan iboratdir. Oksidlanish ikki usulda amalga oshiriladi:

1) suvli ishqorli emulsiyada 130 ^{0}C harorat va 0,5 – 1 MPa havo kislorodi ishtirokida 25 % konversiyagacha amalga oshiriladi;

2) oksidlanish o‘zgaruvchan valentli metallarning tuzlari (naftenatlar, rezinatlar) yoki mis katalizatori (nasadka ko‘rinishida) va havo kislorodi ishtirokida 120 ^{0}C haroratda suyuq fazada amalga oshiriladi. Kumolni suyuq fazada oksidlash asosan nisbatan mustahkam uchlamchi uglerod–vodorod bog‘ hisobiga boradi. Benzol halqasining α–holatidagi uchlamchi bog‘i sezilarli darajada kuchsizlanadi (taxminan 310 kJ/mol), shuning uchun oksidlanish jarayoni gidroperoksid bo‘yicha yuqori tanlangan past haroratda boradi. Kumol gidroperoksidi 70–80^{0}C haroratda barqaror bo‘lib, uglevodorodning oksidlanish reaksiyasi quyidagi sxema bo‘yicha tarmoqlanmagan zanjir mexanizmida amalga oshadi:

Zanjirni initsiirlash

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5\overset{*}{C}(CH_3)_2 + H\overset{*}{O}_2$$

Zanjirning o‘sishi

$$C_6H_5\overset{*}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5C(CH_3)_2OO^*$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OO^* + C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OOH + C_6H_5C(CH_3)_2$$

Zanjirni uzulishi

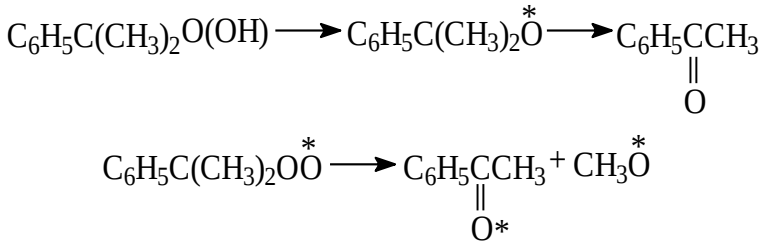
$$2\,C_6H_5C(CH_3)_2OO^* \xrightarrow[-O_2]{} C_6H_5C(CH_3)_2OOC(CH_3)_2C_6H_5$$

Nisbatan yuqori haroratda kumolning oksidlanish reaksiyasi tarmoqlangan zanjirli mexanizm bo‘yicha amalga oshadi.

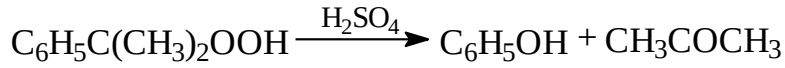
$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2\overset{*}{O} + \overset{*}{O}H$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2\overset{*}{O}(\overset{*}{O}H) + C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH + C_6H_5\overset{*}{C}(CH_3)_2$$

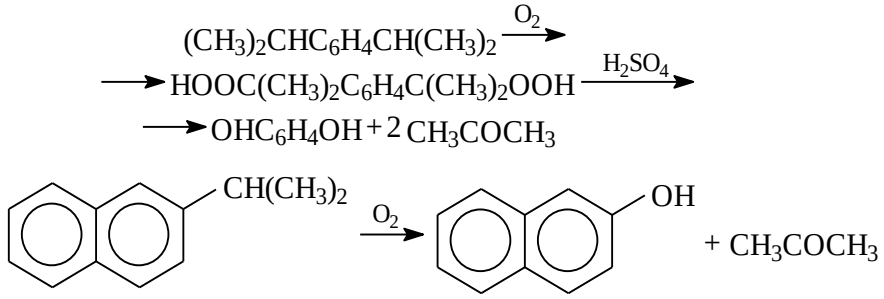
Oksidlanish mahsulotlari ichida atsetofenon borligi aniqlandi. U gidroperoksidlarning, shuningdek bevosita peroksid radikallarining parchalanishidan hosil bo‘ladi:



Suvli ishqorli emulsiya muhitida kumol oksidlanishi katta tezlikda boradi va gidroperoksid bo‘yicha tanlanuvchanligi yuqoridir. So‘ngra kumol gidroperoksid kislotali parchalanib fenol va atsetonni hosil qiladi:



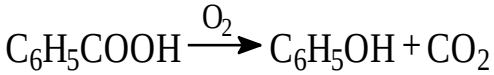
Benzolning boshqa gomologlari alkilnaftalinlar kumolga o‘xshab oksidlanib, gidroperoksidlarni hosil qiladi. Masalan, *n* – simol oksidlanishi oraliq mahsulot *n* – simol gidroperoksidi parchalanish bosqichi orqali *n* –krezol olinadi. *n*– diizopropilbenzol oksidlanganda gidroxinon, β – izopropil naftalin oksidlanganda esa tegishlicha β – naftol hosil bo‘ladi.



Naftalinning katalitik oksidlanishi (V_2O_5) bug‘ fazada borganda ftal angidrid olinadi. U alkid va poliefir qatron sanoatida, polivinilxlorid uchun platifikator va bo‘yoqlar sintezi uchun ishlatiladi.

Toluolning oksidlanishi. Kaprolaktam sanoatida qiziqarli usullardan biri toluolning oksidlanishi hisoblanadi. Toluolning suyuq fazada katalitik oksidlanishi (kobalt yoki marganets organik tuzlari) 150–170 ^{0}C va 1 MPada borganda benzoy kislotasi hosil bo‘ladi. Toluolni oksidlash kobalt atsetat ishtirokida 70–90 ^{0}C haroratda kislorodning sirka kislotasidagi eritmasida olib borish modifikatsiyalangan usul hisoblanadi. Benzoy kislota chiqimi 85–90 % ga teng. So‘ngra benzoy kislotasi nodir metallar katalizatorligida suyuq fazada gidrirlanadi. Hosil bo‘lgan siklogeksan karbon kislotasi nitrazil sulfat kislota $(HO)HSO_4$ bilan ishlov beriladi va kaprolaktam olinadi.

Benzoy kislotani 220–250 ^{0}C da dekarboksillab fenol olish usuli ishlab chiqilgan: fenol chiqimi 85 % ga teng.



Etilbenzolni oksidlash. Etilbenzolni suyuq fazada marganets atsetat ishtirokida havoda oksidlashni yuqori chiqimda atsetafenon olish uchun ishlatish mumkin. Bu stirol olishning sanoat usulini bir bosqichi hisoblanadi.

Ksilollarning oksidlanishi. Ksilol n–oksidlanishi tereftal kislota olish uchun ishlatiladi. Bu polietilentereftalat sanoatida katta qiziqish uyg‘otadi. Tereftal kislotaning bir necha olinish usullari ma’lum. Shu usullardan biri n–ksilolni kobalt yoki marganets tuzlari ishtirokida 140–150 ^{0}C haroratda va bosim ostida katalitik oksidlashga asoslangan. Reaksiya radikalli–zanjirli mexanizmda boradi, hosil bo‘ladigan n–toluil kislotasi metil spirti bilan eterefikatsiyalanadi va oksidlanadi:

$$CH_3C_6H_4CH_3 \xrightarrow{O_2} HOOCC_6H_4COOH \xrightarrow{CH_3OH} CH_3C_6H_4COOCH_3 + H_2O$$

$$CH_3C_6H_4COOCH_3 \xrightarrow{O_2} HOOCC_6H_4COOCH_3 \xrightarrow{CH_3OH}$$

$$\longrightarrow H_3COOCC_6H_4COOCH_3$$

n–ksilolning tereftal kislotasiga bir bosqichli oksidlanish jarayoni ishlab chiqilgan, uning sxemasi quyidagicha:

$$CH_3C_6H_5CH_3 \longrightarrow HOOCH_3C_6H_5CH_3 \longrightarrow CH_3C_6H_5CHO \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOOCC_6H_4CH_3 \longrightarrow HOOCC_6H_4CH_3 \longrightarrow HOOCC_6H_4CHO \longrightarrow$$

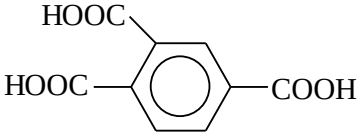
$$\longrightarrow HOOCC_6H_4COOH$$

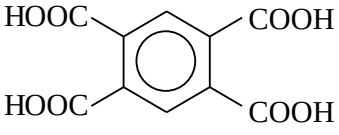
n–ksilolni oksidlanish jarayoni monokarbon kislota muhitida katalizator – oraliq o‘tish metall tuzlari (Co, Mn) ishtirokida va brom saqlagan qo‘shimcha promotor ishtirokida olib boriladi. *n*–ksilolning oksidlanishi sirka kislota muhitida 195 – 205^{0}C va 1,5 MPa gacha bosimda olib borildi. Kiritilgan promotor va kataliztor miqdori 0,45 %. mass. ga teng. Tereftal kislotaning chiqimi 94–95 % ga etadi va uning tozaligi 99 % ga teng. *n*–ksilolning tereftal kislotasigacha oksidlanishi brom saqlagan qo‘shimchalar ishlatilmagan holda kobalt katalizatorlari va faollashtiruvchilar – atsetaldegid, paraldegid, metiletilketon ishtirokida olib borish modifikatsiyalangan usul hisoblanadi. Bunda tereftal kislota chiqimi 97–98 % ga teng.

m–ksilolni oksidlash 160^{0}C haroratda va 1,5–2 MPa bosimda marganetsatsetat va kobalt bromid ishtirokida olib borilganda izoftal kislotasi hosil bo‘ldi. Jarayon sirka kislotasi eritmasida olib borildi. *o*–ksilolni oksidlash natijasida ftal angidrid hosil qilindi.

3– va 4–metilbenzollarning oksidlanishi. Psedokumol, mezitilen, gemimellitol oksidlanganda benzol trikarbon kislota hosil bo‘ladi. Durol, izodurol va perinitol oksidlanganda tetrakarbon aromatik kislotani olish mumkin.

Ko‘rsatilgan maqsad uchun sanoatda asosan psevdokumol, durol va mezitilen ishlatiladi. Psevdokumoldan trimellit kislotasi (I), duroldan esa piromellit kislotasi (II) olinadi.





Bu kislotalar plastifikatorlar, haroratga barqaror polimerlar, qo‘ndirmalar, epoksid qatronlar, bo‘yoqlar uchun xomashyo sifatida ishlatiladi.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Arenlarning qanday turlarini bilasiz?
2. Arenlarning xossalarini izohlang?
3. Fridel – Krafts reksiyasini mohiyatini tushuntiring?
4. Arenlarda birikish reaksiyasi qanday boradi?
5. Arenlarni neft kimyo sintezida ishlatish sohasini tushuntiring?
6. Anilin qanday olinadi?
7. Arenlarni oksidlash reaksiyalarini yozing?
8. Kumol olish reaksiyasini izohlang?
9. Ammiak ishtirokida arenlar qanday oksidlanadi
10. 3– va 4–metilbenzollarning oksidlanishi oksidlanishini yozing?

3.3. NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASHDA HOSIL BO’LADIGAN TO’YINMAGAN UGLEVODORODLAR.

To‘yinmagan birikmalar xom neftda asosan yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda juda kam miqdorda uchraydi. Ammo ular neftni qayta ishlash jarayonlarida hosil bo‘ladi va neft kimyoviy hamda asosiy organik sintez uchun muhim xomashyo bo‘lib hisoblanadi.

Jadvalda keltirilgan ma’lumotlardan ko‘rinib turibdiki, termik jarayonlarning alkenlari orasida etilen va propilenlarning miqdori ko‘proq, butadien va butenlar esa kamroq miqdorda. Katalitik kreking gazlarida bo‘lgan alkenlar asosan propilen va butenlardan tarkib topgan.

Neftdan to‘yinmagan birikmalar olish jarayonlarining ikki guruhi mavjud: birinchisi bu birikmalar qo‘shimcha mahsulot bo‘lgan jarayon, ikkinchisi bu birikmalarni maksimal ishlab chiqarishga qaratilgan maxsus jarayon. Birinchi guruhga termik va katalitik kreking, riforming va neft qoldiqlarini kokslash jarayonlari kiradi, ularning asosiy vazifasi yoqilg‘i va neft koksini ishlab chiqarishdir. Ikkinchi guruhga pirolizlash, past molekulali alkenlarni polimerlash, alkanlarni degidrogenlash hamda metalloorganik katalizatorlar ishtirokida yuqori alkenlarni sintez qilish jarayonlari kiradi.

To‘yinmagan birikmalarning hajmiy miqdori suyuq fazali termik kreking gazlarida (470–520 ^{0}C 2–5 MPa) taxminan 10 % ni, piroliz gazlarida (670–900^{0}C, 0,1 MPa) 30–50 % ni tashkil qiladi.

39-jadval. ***Neft xomashyosini termik va termokatalitik qayta ishlash gazlarining hajmiy tarkibi, %***

Komponentlar	Termik kreking	Kokslash	Piroliz	Katalitik kreking
H_2	0,4	1–2	10	1,0–1,5
Alkanlar				
CH_4	16–20	20–30	40–45	8–12
C_2H_6	19–20	15–20	6–10	8–10
C_3H_8	25–28	5–10	1–2	10–15
izo–C_4H_{10}	5–7	3–5	1–2	20–25
C_4H_{10}	9–10	10–15	1–2	8–12
Alkenlar				
C_2H_4	2–3	10–15	20–30	2–3
C_3H_6	9–10	20–25	12–15	10–15
C_4H_8	9–10	10–15	1–2	15–20
C_4H_6	1–5	–	3–10	–

Neftni termik va katalitik qayta ishlash natijasida hosil bo‘lgan suyuq mahsulotlarda ham to‘yinmagan uglevodorodlar bo‘ladi. Masalan, suyuq fazali termik kreking bilan olingan benzinda to‘yinmagan uglevodorodlarning massa miqdori 30–35 %, bug‘ fazali kreking benzinida 40–45 % , katalitik kreking benzinda 10 % ni tashkil qiladi.

2. To‘yinmagan uglevodorodlarning xossalari

Fizikaviy xossalari. Past molekulali (C_1–C_4) alkenlar odatdagi sharoitda – gazlar. C_5–C_{16} tarkibli alkenlar – suyuqliklar, yuqori molekulali alkenlar qattiq moddalardir.

Past molekulali alkenlarning ba’zi bir xossalari 10.2 jadvalda keltirilgan. Kritik haroratning ko‘rsatkichlaridan ko‘rinib turibdiki, etilenni past harorat va yuqori bosim ostidagina suyuqlikka aylantirish mumkin, boshqa alkenlarni suyuqlikka aylantirish uchun yuqori harorat ta’sir etib suv bilan sovutib turish kerak.

Sanoat miqiyosida neftni qayta ishlash jarayonlarida alkenlar– alkanlar bilan aralashma tarzida hosil bo‘ladi. Ularning xossalari sezilarli darajada farq qiladi, bu esa aralashmalarni ajratishda hamda individual moddalarni ajratib olishda qo‘llaniladi. Normal tuzilishli 1–alkenlar tegishli alkanlarga qaraganda pastroq qaynash hamda suyuqlanish haroratiga va yuqoriroq zichlik hamda sindirish ko‘rsatkichiga ega.

Bu pentan va 1–penten misolida 41–jadvalda ifodalangan. Tarmoqlangan alkenlar boshqa izomerlarga qaraganda yuqoriroq qaynash hamda suyuqlanish haroratiga va yuqoriroq zichlikka egadirlar. Alkenlarning sis– izomerlari trans– izomerlariga qaraganda yuqoriroq harorat bilan xarakterlanadi.

40-jadval. ***Gaz holdagi alkenlarning fizikaviy xossalari***

Uglevodorod	$t_{kr'}$ ^{0}**C**	$t_{qay'}$ ^{0}**C**	$R_{kr'\ MPa}$	**Xavo bilan portlovchi hajmy konsentratsiyalarning chegaralari**
Etilen	9,9	–103,7	5,05	3,0–31
Propilen	91,8	–47,7	4,56	2,2–10,3
1–Buten	146,2	–6,3	3,97	1,6–9,4
sis–2–Buten	157,0	3,7	4,10	1,6–9,4
trans–2–Buten	–	0,9	–	1,6–9,4
Izobutilen	144,7	–7,0	3,95	1,8–9,6

Atsetilen odatdagi sharoitda gaz; –83,8^{0}C, 0,1 MPa da kondensatsiyalanadi; kritik harorati 35,5 ^{0}C; kritik bosimi 6,2 MPa. Boshqa gaz holdagi uglevodorodlar kabi atsetilen havo hamda kislorod bilan portlovchi aralashmalarni hosil qiladi, bunda alanga tarqalishi konsentratsion chegarasi juda keng havo: C_2H_2 aralashmasining hajmiy nisbati 1:2,0 dan 1:81 gacha bo‘ladi.

Atsetilenning portlovchiligi uning ba’zi metallar (Cu, Ag) bilan portlovchi moddalar atsetilenidlar hosil bo‘lishi bilan kuchayadi.

41-jadval. ***Suyuq alkenlarning fizikaviy xossalari***

Uglevodorod	**P, kg/m^3**	$t_{kr'}$ ^{0}**C**	$t_{qav'}$ ^{0}**C**
Pentan	626,0	–129	36
1–Penten	641,0	–165	30
2,3–Dimetil–2–buten	708,8	–75	73
1–Geksan	674,0	–140	63

Atsetilen boshqa asosiy texnik xossasi uning suv hamda organik moddalarda eruvchanligi bo‘lib hisoblanadi, bu esa uni olish, saqlash va ayniqsa suyultirilgan gazli aralashmalardan ajratib olishda kata ahamiyatga ega.

Alkenlarning kimyoviy xossasi. Alkenlar reaksion qobiliyati kuchli bo‘lgan moddalardir. Quyida ularning asosiy reaksiyalari keltirilgan.

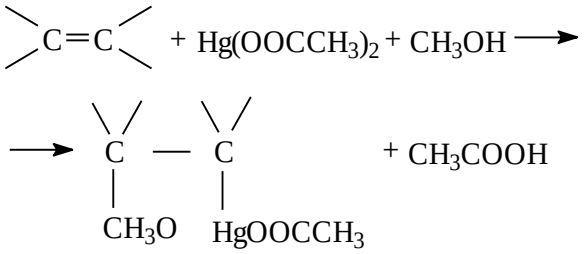
Vodorodni birikishi:

$$RCH = CH_2 + H_2 \rightleftharpoons RCH_2CH_3$$

Alkenlarga vodorodning birikishi xona haroratida maydalangan platina yoki palladiy katalizatori ishtirokida amalga oshadi. Reaksiya analitik ahamiyatga ega. Arenlar bu sharoitda gidrogenlashga duchor bo‘lmaydilar vash u yo‘l bilan masalan, kreking benzinlarda alkenlarning borligini aniqlash mumkin.

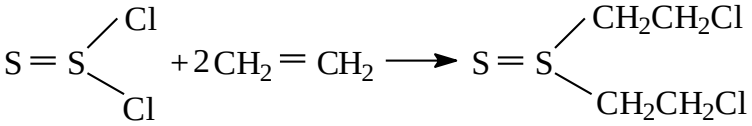
Alkenlarning simob (II) – atsetat va oltingugurt (I) – xloridi bilan reaksiyalari ham analitik ahamiyatga ega.

Simob atsetat birikishi:



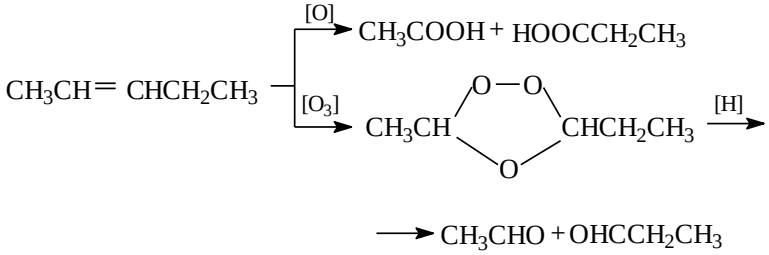
Bu usul alkenlarni boshqa uglevodorodlardan ajratib toza holda olishga imkon beradi.

Oltingugut (I) xloridini birikishi:

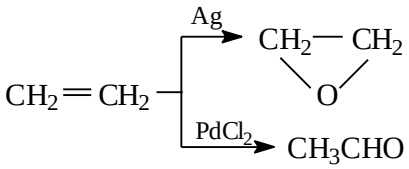


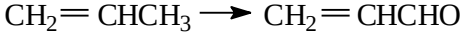
Bu reaksiya ham alkenlarni neft mahsulotlaridan miqdoran ajratib olishga imkon beradi.

Alkenlarni oksidlash va ozonlash. Bu reaksiyalar hosil bo‘layotgan mahsulotlarning tarkibiga qarab olefinlardagi quyi bog‘ning o‘rnini aniqlashda qo‘llaniladi:

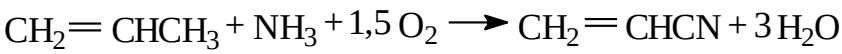


Bundan tashqari etilen oksidi, atsetaldegid va akroleinli olish uchun bu reaksiya amaliy ahamiyatga ega:





Propilenning ammiak bilan aralashmasini oksidlaganda *(oksidlovchi ammonoliz)* kimyoviy tolalar va sintetik kauchuk olish uchun muhim monomer bo‘lgan akrilonitril hosil bo‘ladi:

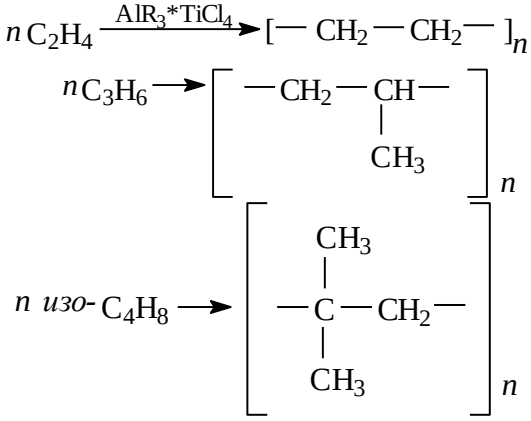


Alkenlarni qayta ishlash sanoat jarayonlaridan polimerlanish, degidrogenlash, xlorlash va gidroxlorlash, gidratatsiyalash, alkillash, sulfolash, oksosintez jarayonlarini ta’kidlab o‘tish mumkin.

Alkenlarni past molekulali oligomerlar (dimer, trimmer, tetramerlar)gacha polimerlash reaksiyasi C_6–C_{15} alkenlarni hamda benzinning yuqori oktanli komponentini sanoat miqiyosida ishlab chiqarish asosida yotadi:

$$4C_3H_6 \xrightarrow{H_3PO_4} C_{12}H_{24}$$

Alkenlarni yuqori molekulyar polimerlargacha polimerlanishi muhim polimer materiallar bo‘lgan polietilen, polipropilen va poliizobutilenlarning hosil bo‘lishiga olib keladi:

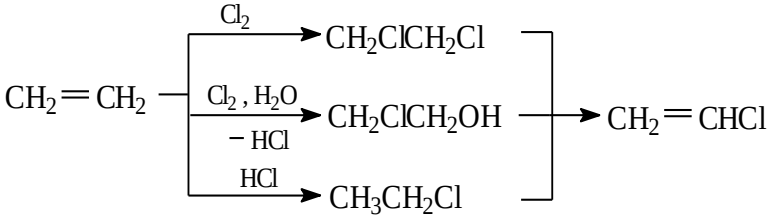


Buten va izoamilenlarning *d e g i d r o g e n l a n i sh i d a n* 1,3– butadien va izopren hosil bo‘ladi, bu moddalar esa sintetik kauchuk ishlab chiqarishda asosiy monomerlardir:

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2{=}CHCH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CHCH(CH_3)_2 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2{=}CHC(CH_3){=}CH_2$$

Etilen va propilenni *x l o r l a sh* va *g i d r o x l o r l a sh* ba’zi erituvchilar hamda oraliq mahsulotlarning muhim olinish usullari bo‘lib hisoblanadi:



Alkenlarni kislotali katalizatorlar ishtirokida *g i d r a t a siyalash* reaksiyasi spirtlarning hosil bo‘lishiga olib keladi:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)CH_3$$

Tarmoqlangan alkanlarni alkenlar bilan *a l k i l l a sh* natijasida yuqori oktanli motor yoqilg‘isi hosil bo‘ladi:

$$C_4H_8 + (CH_3)_3CH \xrightarrow{H_2SO_4} изо\text{-}C_8H_{18}$$

Monotsiklik arenlarni alkenlar bilan alkillab alkilbenzollar olinadi:

$$C_n H_{2n} + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_n H_{2n+1}C_6H_5$$

Alkilbenzollar asosiy organik sintez sanoatining muhim xomashyosi bo‘lib hisoblanadi. Yuqori alkenlarga sulfat kislotaning birikishidan *(sulfolash)* sulfat kislotaning nordon efirlari bo‘lgan alkilsulfatlar hosil bo‘ladi, ular esa sintetik yuvuvchi vositalar olish uchun qo‘llaniladi:

$$CH_3(CH_2)_n CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3(CH_2)_n \underset{\displaystyle OSO_2OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

Alkenlarni uglerod (II) – oksid va vodorod bilan kobaltli katalizator ishtirokida *(oksosintez)* o‘zaro ta’sir reaksiyasi aldegidlarni ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO$$

Keyinchalik aldegidlar qaytarilsa tegishli birlamchi spirtlar hosil bo‘ladi.

Alkadienlarning kimyoviy xossalari. Ta’sirlashgan qo‘sh bog‘li birikmalarning asosiy xususiyatlari bo‘lib, ularning ajratilgan quyi bog‘li birikmalarga qaraganda reaksion qobiliyati kuchliligi hisoblanadi. Ikkita ta’sirlashgan qo‘shbog‘ o‘zini xudi yaxlit to‘yinmagan sistema kabi tutadi. Masalan, 1,4–butadienni xlorlashda birikishi 1,4– holatga sodir bo‘ladi, 2–3 holatda esa yangi qo‘shbog‘ hosil bo‘ladi:

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2CClCH{=}CHCH_2Cl$$

Butadienning faqatgina kam qismi alkenlar kabi reaksiyaga kirishadi:

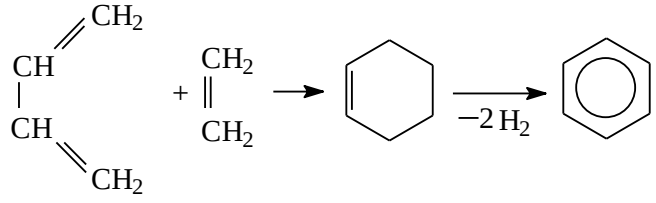
$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2CClCHClCH{=}CH_2$$

Reaksiya ikki bosqichda oraliq alil ionining hosil bo‘lishi bilan sodir bo‘ladi:

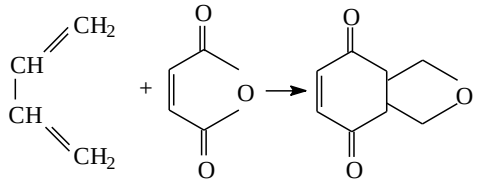
$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[-Cl^-]{Cl_2}$$

$$\longrightarrow \overset{+}{\overbrace{CH_2 \cdots CH \cdots CHCH_2Cl}} \xrightarrow{Cl^-} \begin{cases} H_2CClCH{=}CH{-}CH_2Cl \\ H_2C{=}CHCHClCH_2Cl \end{cases}$$

Ta’sirlashgan qo‘sh bog‘li alkadienlarning maxsus reaksiyasi bo‘lib *dien sintezi* (Dils–Alder reaksiyasi) hisoblanadi. Bu reaksiya alkenlarni termik qayta ishlaganda arenlar hosil bo‘lish reaksiyasi asosida yotadi deb qaraladi:



Neft mahsulotlarida alkadienlarni miqdoriy aniqlash uchun dienlarning malein angidridi bilan kondensatsiya reaksiyasidan foydalanadilar:



Ta’sirlashgan qo‘shbog‘li dienlarning muhim xususiyati bo‘lib ularning oson polimerlanishi hisoblanadi. Ba’zi dienlarning polimerlanishidan juda uzun zanjirlar hosil bo‘ladi:

$$n\,CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \longrightarrow [-CH_2CH{=}CHCH_2-]_n$$

Bu turdagi reaksiyalar sintetik kauchuk ishlab chiqarish asosida yotadi. Ikkita alkadien 1,3–butadien va uning gomologi 2–metil–1,3–butadien (izopren) ko‘proq sanoat ahamiyatiga ega.

Alkinlarning kimyoviy xossalari. Alkinlar yuqori reaksion qobiliyati tufayli ko‘pgina reaksiyalar–polimerlanish, birikish, kondensatsiyalanish va boshqalarga kirishadi.

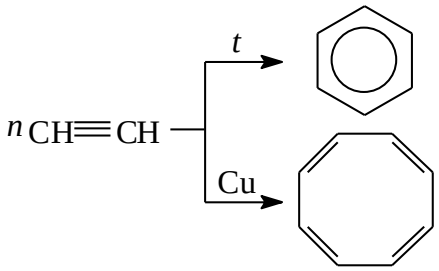
Atsetilenning *p o l i m e r l a n i sh i* sharoitga qarab turlicha kechadi.

Atsetilen kumush tuzi katalizatorligida polimerlanganda sintetik kauchuk uchun muhim xomashyo – vinilatsetilen hosil bo‘ladi.

Reaksiya sharoitiga qarab divinilatsetilen ham hosil bo‘lishi mumkin:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{CH{\equiv}CH} \underset{\text{vinilasetilen}}{CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{CH{\equiv}CH} \underset{\text{divinilasetilen}}{H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2}$$

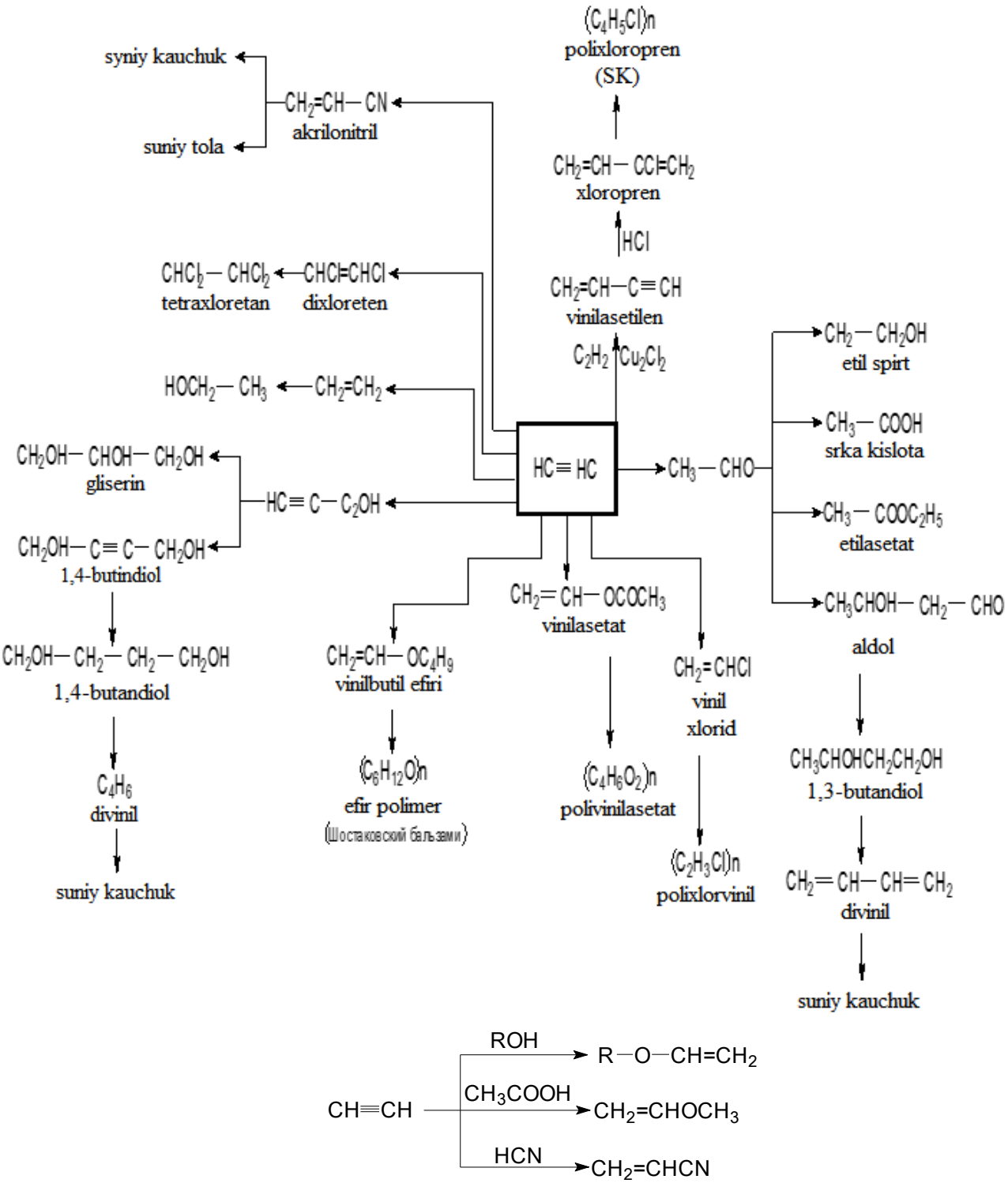
Atsetilen polimerlanib halqali birikmalar (benzol, siklooktatetraen va boshqalar)ni hosil qiladi:



Atsetilenga *g a l o g e n n i b i r i k i sh* reaksiyasi bir qator erituvchilarning sintez qilishda ishlatiladi:

$$CH{\equiv}CH + 2\,Cl_2 \longrightarrow Cl_2CHCHCl_2$$

Asetilenni neft kimyosi sanoati miqiyosida ishlatilishi



Sanoatda atsetilenni gidroxlorlab plastmassa ishlab chiqarish uchun xom-ashyo bo‘lgan monomer – vinilxlorid olinadi:

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2{=}CHCl$$

Atsetilenning *g i d r a t a s i ya s i d a n* atsetaldegid hosil bo‘ladi. Reaksiya ikki valentli simob tuzlari katalizatorligida boradi (bu reaksiya M.G.Kucherov tomonidan kashf etilgan va uning nomi bilan ataladi):

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CHO$$

Atsetaldegid sirka kislota, uning efirlari va boshqa qimmatli mahsulotlarni olish uchun xomashyo bo‘lib hisoblanadi.

Vinillash reaksiyasi atsetilenga harakatchan vodorod atomini saqlagan birikmalarning birikishi. Bu reaksiya vinil efirlari, vinilatsetat, akrilonitrillarning olinish usuli bo‘lib hisoblanadi:

Reaksiya mahsulotlaridagi vinil guruhi ularga polimerlanish xususiyatini bag‘ishlaydi, shuning uchun ular plastmassalar ishlab chiqarishda monomer sifatida qo‘llaniladi. Oddiy vinil efirlari CH_2=CHOR, vinilatsetat CH_2=$CHOCOCH_3$, akrilonitril CH=CH–C≡N lar muhim ahamiyatga ega.

Karbonilli birikmalar bilan kondensatsiyasi alkinollar va glikollarning hosil bo‘lishiga olib keladi. Shunday yo‘l bilan atsetilen va formaldegiddan propargil spirt iva 1,4–butindiol olinadi:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HCHO} CH{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{HCHO} OHCH_2C{\equiv}CCH_2OH$$

Atsetilenni nitrat kislota bilan nitrolash uch bog‘ning uzilishi bilan amalga oshadi va tetranitrometan hosil bo‘ladi:

$$CH{\equiv}CH + 6\,HNO_3 \longrightarrow C(NO_2)_4 + CO_2 + 2\,NO_2 + 4\,H_2O$$

3. To‘yinmagan uglevodorodlarning neft kimyoviy sintezda ishlatilishi

Neft kimyoviy sanoatida to‘rtta uglevodorod: etilen, propilen, butadien va benzollar muhim ahamiyatga ega. Neftkimyoviy mahsulotlarining ko‘p qismi shu moddalar asosida ishlab chiqariladi.

Ishlab chiqarish va iste’mol qilish ko‘lamlari bo‘yicha etilen birinchi o‘rinni egallaydi. Etilen ishlab chiqarishning asosiy usuli – uglevodorodli xom- ashyoni pirolizlashdir. 1980 yilda etilenni dunyo miqiyosida ishlab chiqarish quvvati yiliga 60 mln. tonna, 1995 yilda esa bu ko‘rsatkich yiliga 90 mln. tonnadan yuqori bo‘ldi.

42-jadval. ***Etilenni neft kimyo sanoatida ishlatilishi***

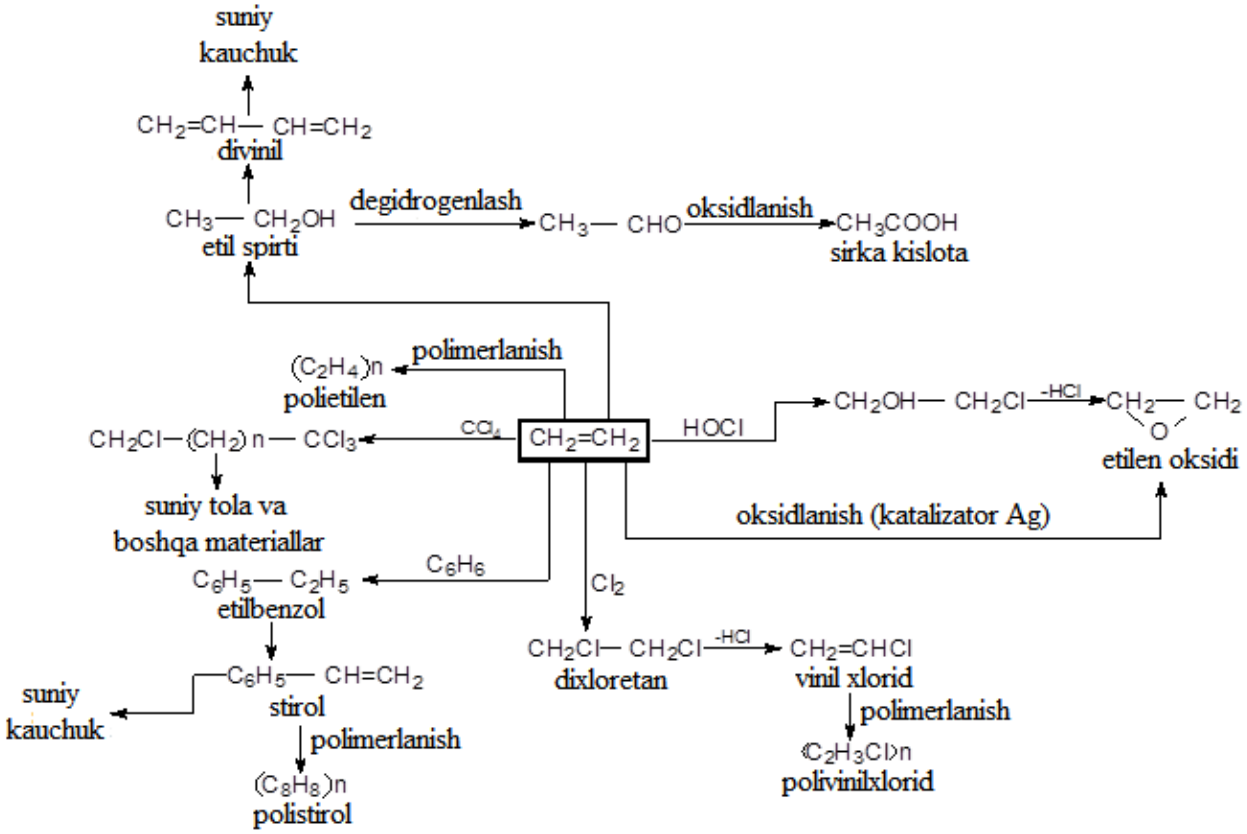
Mahsulotlar	Iste’mol qilish, %
Polietilen	50,1
Polivinilxlorid va boshqa etilenni xlorli birikmalari	18,5
Etilbenzol (stirol uchun)	8,0
Etilenoksid va etilenglikol	12,3
Vinilatsetat	11,1

Etilenni iste’mol qilishning oxirgi strukturasida plastmassalar (polietilen, polivinilxlorid, polistrol 60–70 % ni egallaydi. Etilenning eng yirik iste’molchisi bu polietilen ishlab chiqarish sanoatidir. Yuqori bosimli (kichik zichlikli) polietilenni

radikalli polimerlanish usuli bilan 200–270^{0}C va 100–350 MPa da initsiatorlar (kislorod, organik, peroksidlar) ishtirokida oladilar. O‘rta bosimli polietilenni oksidli katalizatorlar ishtirokida 130–170^{0}C va 3,5–4,0 MPa da oladilar. Past bosimli (yuqori zichlikli) polietilenni ishlab chiqarishda Siglerning metalloorganik katalizatorlarini 75–85^{0}C va 0,2–0,5 MPa bosimda qo‘llaydilar.

Etilenning ko‘pgina qismi etilen oksidini ishlab chiqarish uchun sarflanadi. Ko‘pgina rivojlangan mamlakatlarda etilenni katalitik oksidlab etilen oksidi olinadi. Eng ko‘p ishlatiladigan katalizator kumushli tashuvchi (tashuvchida kumush). Etilen oksidining asosiy miqdori (58 %) antifriz, poliefir tolalar va boshqa mahsulotlar olish uchun qo‘llaniladigan etilenglikolning ishlab chiqarishda sarflanadi. Etilen oksidi molekulyar massasi katta bo‘lgan glikollar, murakkab efirlar, etanolamin va sirtfaol moddalarni ishlab chiqarishda dastlabki material bo‘lib hisoblanadi. Etilenni gidratatsiyalab butadien ishlab chiqarish uchun qo‘llaniladigan etil spirti olinadi. Ammo bu usul butan va butilenlardan butadien hosil qilish usuliga qaraganda tejamliligi kamdir. Etil spirtining kelajakdagi ishlatilish yo‘nalishi bo‘lib oqsilli darmondorili konsentratlarni ishlab chiqarish hisoblanadi.

Etilenni neft kimyosi sanoati miqiyosida ishlatilishi



Hozirgi vaqtda propilenni dunyo miqiyosida ishlab chiqarishi yiliga taxminan 30 mln. tonnani tashkil qiladi. Propilenning asosiy ishlab chiqarish usuli bu pirolizdir.

Propilenni sulfat kislotali gidrotatsiyasi bilan izopropil spirti olinadi va u pergidrol, atseton, ikkilamchi alkilsulfatlar, gidrotormozli suyuqlik olishda qo‘llaniladi. Propilenning ko‘p miqdori butil spirtlarini ishlab chiqarishda sarflanadi, ular esa o‘z navbatida plastifikatorlar (dibutilftalat), loklar, bo‘yoqlar, erituvchilar olish uchun qo‘llaniladi. Propilendan oksosintez yo‘li bilan olingan moy aldegidi 2–

etil–geksanoni olishda dastlabki modda bo‘lib hisoblanadi. 2–etilgeksanol esa o‘z navbatida plastifikatorlar va sintetik moylar olishda qo‘llaniladi.

C_4–C_5 alkenlarni pirolizli qurilmalarda alkanlarni degidrogenlab yoki katalitik kreking gazlaridan oladilar. Butenlar asosida butadien, metiletilketon va polimerlanish hamda sopolimerlanish mahsulotlarini ishlab chiqaradilar. Izobutilendan butilkauchuk, izopren, metil uchlamchi butilefir, poliizobutilen, alkilfenolli qo‘ndirmalar va bir qator boshqa mahsulotlar olinadi. Pentenlar izopren va amil spirtlarini ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

Propilenni iste’mol qilish ko‘lamlari va ishlatilish sohalari to‘xtovsiz kengayapti. Uni iste’mol qilish strukturasi jadvalda keltirilgan.

43-jadval. ***Propilenni iste’mol qilish strukturasi.***

Mahsulotlar	**Iste’mol qilish, %**
Polipropilen	31,3
Akrilonitril	15,4
Propilenoksid va propilenglikol	11,8
Izopropilbenzol (fenol va atseton)	8,4
2–Etilgeksanol Izopropil spirt Okso spirtlar Allilatsetat Glitserin Mustahkam	33,1

Alkadienlar – 1,3–butadien va 2–metil–1,3–butadien (izopren) – turli polimer materiallar, ayniqsa sintetik kauchuk ishlab chiqarishda muhim monomerlardir.

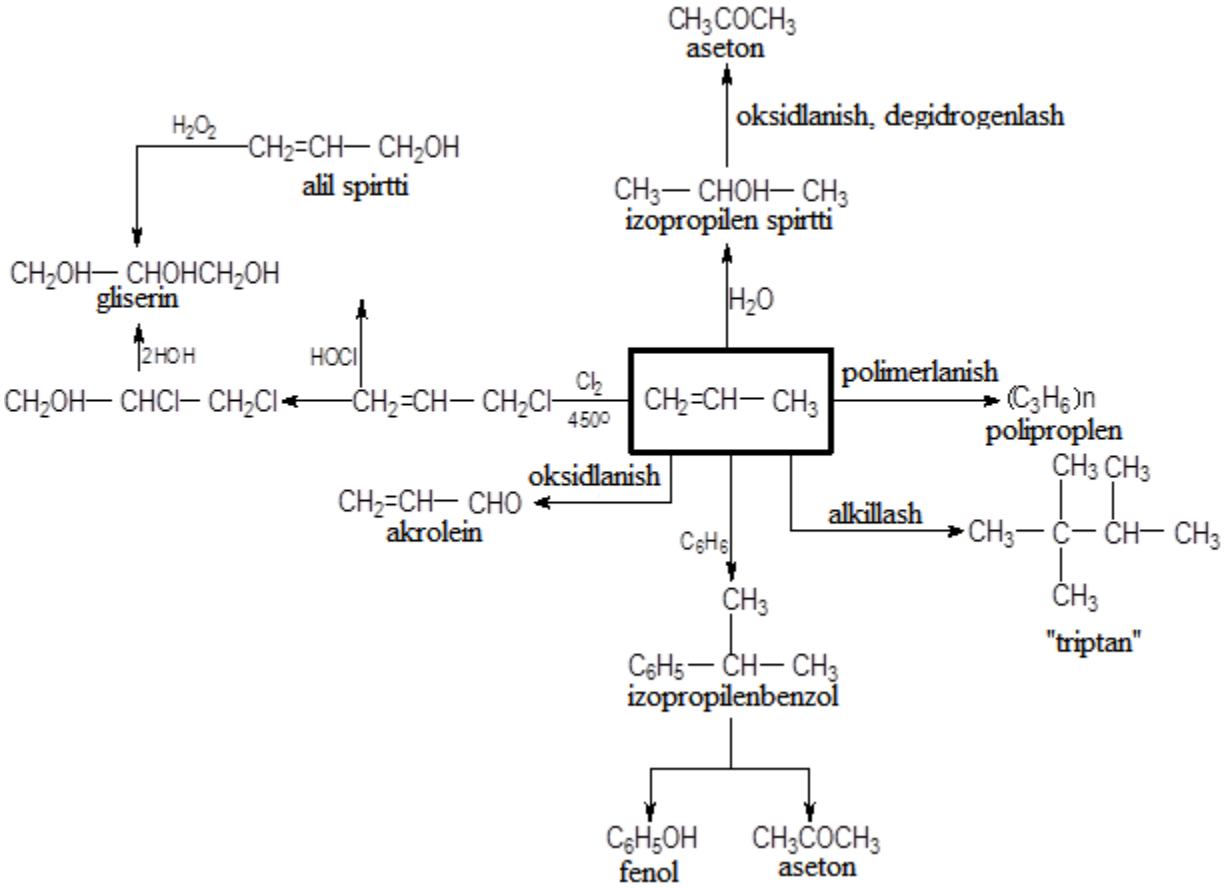
Butadienning asosiy ishlab chiqarish usullari bu butanni bir yoki ikki bosqichda degidrogenlash, butenlarni degidrogenlash, C_4 piroliz fraksiyasidan ajratib olish va Lebedev usuli (etil spirti asosida). Oxirgi usul eskirgan bo‘lganligi sababli bu usulga asoslangan ishlab chiqarishning hajmi qisqarayapti. Piroliz jarayonidagi xomashyodan butadienni olish jarayoni tejamliroqdir.

Propilenning asosiy qismi polipropilen ishlab chiqarishiga sarflanadi. Propilen asosida olinadigan yana muhim mahsulot bu akrilonitrildir. Akrilonitril sintetik tola va kauchuk olish uchun monomerdir. Uning amaldagi yagona olinish usuli bo‘lib propilenni oksidlovchi ammonolizi hisoblanadi.

Etilbenzol va propilenning birgalikdagi oksidlanish usuli keng qo‘llaniladi. Propilen oksidi poliuretanlar, propilenglikol, sirt–faol moddalar ishlab chiqarishda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

Benzinni pirolizlaganda hosil bo‘ladigan C_4 fraksiyasi quyidagi massali tarkibga ega, % :1,3–butadien–48; izobuten–22; 1–buten–14; 2–buten–11. Piroliz gazlaridan ajratib olingan butadienning tannarxi butanning ikki bosqichli katalitik degidrogenlashi bilan hosil qilingan butadienning tannarxidan 40 % kamdir.

Propilenni neft kimyosi sanoati miqiyosida ishlatilishi



Propilenni oksid xlorgidrinli usul bilan olinadi:

$$CH_2CH{=}CH_2 + H_2O + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} CH_3CH(OH)CH_2Cl \xrightarrow{0{,}5\,Ca(OH)_2}$$

$$\rightarrow CH_2\text{—}CH\text{—}CH_3 + 0{,}5\,CaCl_2 + H_2O$$

(O)

Rossiyada pirolizlash usuli ham keng tarqalmagan, chunki bu usul uchun xomashyo bo‘lib yengil uglevodorodlar hisoblanadi hamda piroliz mahsulotlaridan olinadigan butadienning miqdori juda kamdir. Dastlabki uglevodorodlarning molekulyar massasi oshib borishi bilan butadienning chiqishi oshadi:

Uglevodorodlarning molekulyar massasi oshib borishi bilan butadienning chiqishi

44-jadval

Butadienni chiqishi	Unumi %	Butadienni chiqishi	Unumi %
Etan	3,0	Yengil benzin	4,7
Propan	2,9	Benzin	4,9
Butan	4,4	Gazoyl	10,6

Piroliz xomashyosining og‘irlashishi bilan piroliz jarayonida hosil bo‘ladigan butadienning ulushi oshib boradi.

Kelajakda butadienning olinish usullari bo‘lib etilenni dimerlash, propilenni disproporsiyalash (butilen va etilenga), butanni bir bosqichli oksidlovchi degidrogenlash hisoblanadi.

I z o p r e n asosan izopentanni ikki bosqichli degidrogenlash, izobutilenni formaldegid bilan kondensasiyalash (Prins reaksiyasi), pirolizning C_5 fraksiyasini kompleks qayta ishlash, etilenni propilen bilan sodimerlash hamda atseton va atsetilen asosidagi sintez bilan olinadi. Yuqori alkenlar (C_5 dan yuqori) benzinning yuqori oktanli komponentlari bo‘lib hisoblanadi hamda neftkiyoviy sintezda buruvchi moddalar sintez qilish maqsadida benzolni alkillash uchun, oksosintezda xomashyo sifatida qo‘llaniladi.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. To‘yinmagan uglevodorodlar to‘g‘risida nima bilasiz?
2. Sanoat miqiyosida neftni qayta ishlash jarayonlarida alkenlar– alkanlar bilan aralashmalar nima uchun hosil bo‘ladi?
3. Gaz holdagi alkenlarning fizikaviy xossalarini ayting?
4. Suyuq alkenlarning fizikaviy xossalarini izohlang?
5. Alkenlarni kimyoviy xossalarini tushuntiring?
6. Dien sintezi deganda nimani tushunasiz?
7. Alkinlarni kimyoviy xossalari to‘g‘risida tushuncha bering?
8. Vinillash deganda nimani tushunasiz?
9. To‘yinmagan uglevodorodlarni neft kimyoviy sintezda ishlatilishini tushuntiring?
8. Prins reaksiyasini tushuntiring?

4. NEFT TARKIBIDAGI GETEROATOMLI BIRIKMALAR VA MINERAL KOMPONENTLAR.

Barcha neftlarda uglevodorodlar bilan bir qatorda oltingugurt, kislorod va azot kabi geteroatomlarini saqlagan birikmalarning ham ma’lum miqdori mavjud. Bu elementlarning miqdori neftning yoshi va kelib chiqishiga bog‘liq bo‘ladi.

Oltingugurtning miqdori 0,02 dan 7,0% gacha bo‘lishi mumkin, bu esa taxminan 0,2–70% oltingugurtli birikmalarning miqdoriga to‘g‘ri keladi. Kam oltingugurtli neftlarga masalan Markovsk koni (Irkutsk viloyati) neftida– 0,004% oltingugurt, Suraxan neftida– 0,13%, Balaxan neftida– 0,19%, oltingugurtli va ko‘p oltingugurtlilarga Arlan neftida– 3,04%, Uch–qizil –5–7%, Telo konining neftlarida– 7,3%, Etsel– 9,6% va Rouzl–Poynt neft ko‘rinishlarida– 14% oltingugurtni tashkil etadi.

Neftda kislorodning miqdori 0,05 dan 3,6 % gacha. Bu taxminan 0,5–40 % kislorod saqlagan birikmalarga to‘g‘ri keladi. Ayniqsa Boku neftlarida kislorodga boy: Suraxan neftida– 0,52 %, Balaxan neftida – 0,42 %, Osinov (Rossiyaning Perm viloyati) koni neftida – 0,72 % mavjud.

Neftlardagi azotning miqdori 1,7 % dan oshmaydi. MDH neftlarida azotning miqdori 0,01 dan (Markov nefti) 0,4 % gacha (Yager neftida). Respublikamizdagi Uch–qizil neftida – 0,82 % ni tashkil etadi.

Neft fraksiyalari bo‘yicha geteroatomlarning taqsimlanishi bir me’yorda emas. Asosan ularning eng ko‘p qismi og‘ir fraksiyalarda, ayniqsa smolali asfaltenli qoldiqda to‘plangan. Neftning turiga qarab 400–450^{0}C dan yuqori bo‘lgan haroratda haydaladigan fraksiyalarda to‘liq geteroatomli birikmalardan tarkib topgan bo‘lishi mumkin. Smolali asfaltenli birikmalarning miqdori yosh neftlarda yuqoriroqdir, shuning uchun odatda ularda geteroatomli birikmalarning miqdori ko‘proqdir.

Neft fraksiyalari bo‘yicha geteroatomlarning taqsimlanishi bir me’yorda emas. Asosan ularning eng ko‘p qismi og‘ir fraksiyalarda, ayniqsa smolali asfaltenli qoldiqda to‘plangan. Neftning turiga qarab 400–450^{0}C dan yuqori bo‘lgan haroratda haydaladigan fraksiyalarda to‘liq geteroatomli birikmalardan tarkib topgan bo‘lishi mumkin. Smolali asfaltenli birikmalarning miqdori yosh neftlarda yuqoriroqdir, shuning uchun odatda ularda geteroatomli birikmalarning miqdori ko‘proqdir.

Birtta kon neftlarning elementli va guruhli tarkibi hamda fizikaviy va kimyoviy xossalari neft yotgan joy va uning chuqurligiga qarab ancha farq qiladi. Masalan, devon davridagi qatlamlarga taaluqli bo‘lgan Romashkin konidagi neftlarning zichligi 0,8620 va oltingugurt miqdori 1,61 %, qachonkim o‘sha konning o‘zidagi, ammo yoshroq karbon davridagi qatlamlarda joylashgan neftlarning zichligi 0,8909 va oltingugurtning miqdori 3,5 %. Xuddi shu hodisani Bavlin koni neftlarida ham kuzatish mumkin, devon davridagilarda esa 1,4 % oltingugurt, karbon davridagilarda esa – 2,8 %. Ust–baliq neftidagi oltingugurtning miqdori qazib olish sharoitiga qarab 1,40 dan 2,06 % gacha, sharqiy Sibirdagi Markovsk koni neftida esa 0,004 dan 0,89 % gacha bo‘lgan chegaralarda o‘zgaradi.

Neftning mineral komponentlariga metall va kislotalar bilan hosil qilingan tuzlar, metall komplekslari hamda kolloid–dispergirlangan ma’danli (mineral) moddalar kiradi. Bu moddalar tarkibiga kiruvchi elementlar odatda mikroelementlar deb ataladi va ularning miqdori 10^{-8} dan 10^{-2} % o‘zgaradi.

2. Neftning kislorod saqlagan birikmalari

Neftlardagi kislorod saqlagan birikmalar juda kam hollarda 10 % dan ko‘p bo‘ladi. Neftning bu komponentlariga kislotalar, fenollar, ketonlar, efirlar va laktonlar ba’zida esa angidridlar va furanli birikmalar kiradi. Ularni neftning aynan shu fraksiyadagi uglevodorodlarning uglerod skeleti strukturasiga to‘g‘ri keladigan turli sinf birikmalariga kiritadilar.

Neft fraksiyalaridagi kislorodning miqdori ularning qaynash haroratlari oshishi bilan oshadi. A. F. Dobryanskiyning aniqlashicha kislorodning 90–95 % miqdori smolalar va asfaltenlarga to‘g‘ri keladi.

Bestujevni ta’kidlashicha neftning kislorod saqlovchi birikmalarida normal tuzilishga ega bo‘lgan $C_1 – C_{24}$ kislotalar, izo tuzilishga ega bo‘lgan $C_4 – C_7$ alifatik kislotalar (1–,3– metil hosilali va 1–etil hosilali), $C_{11} – C_{15}$ izoprenoid kislotalar, siklopentankarbon kislotalar va ularning mono, di– va uchmetil hosilali gomologlari, siklogeksankarbon kislota va uning mono va trimetil hosilali gomologlari, hamda turli siklopentilsirka kislotalar va siklopentilpropion kislotalar, C_8 – ikki asosli alifatik va aromatik kislotalar, $C_3 – C_6$ alifatik va $C_{13} – C_{15}$ siklik ketonlar, hamma

(uch) krezollardan iborat, turli ksilenollar va β – naftol hamda boshqa murakkabroq tuzilishli birikmalardan iborat fenollar mavjuddir.

Neftdagi kislorod saqlagan birikmalarning miqdori uning geologik yoshi bilan hamda sig‘adigan jins xarakteri bilan chambarchas bog‘liq. Turli neftlarni tahlil qilish natijasida olingan ma’lumotlarni umumlashtirganda shu narsa aniqlandiki, kislorodning o‘rtacha miqdori (foizda) paleozoy qatlamlarida 0,23 dan kollektorning terrigen (qumli) jinslari uchun kaynozoy qatlamlarida 0,40 gacha oshadi. Karbonatli jinslar bilan bog‘liq bo‘lgan neftlarda kislorodning miqdori neftning yoshini oshishi bilan kamayadi, lekin uning miqdori terrigen jinslarnikidan ko‘ra ko‘proq bo‘ladi (paleozoy qatlamlarida 0,31 %).

Neftning eng ko‘p tarqalgan kislorod saqlagan birikmalari bo‘lib nordon xossalarga ega bo‘lgan kislota va fenollar hisoblanadi va ular neft yoki uning fraksiyalaridan ishqor yordamida ajratib olinishi mumkin. Ularning umumiy miqdori kislota soni, ya’ni 1g neft mahsulotini titrlash uchun sarflangan KOH ning milligramlar miqdori bilan baholanadi. Barcha kislorod saqlangan birikmalarda bo‘lgani kabi nordon xossali moddalarning miqdori neft konlari yoshi va chuqurligi oshishi bilan kamayadi.

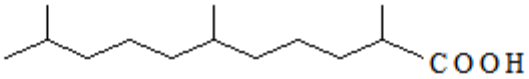
Kislota va fenollarni analitik yo‘l bilan ajratish qiyinligi bois hozirgi vaqtgacha neftlarda ularning nisbati to‘g‘risida aniq bir narsa deyish qiyin. Agar ilgari kislotalarning miqdori fenollarnikidan ko‘proq bo‘ladi degan fikr to‘g‘ri deyilgan bo‘lgan hozirgi vaqtda esa bu fikr faqat paleozoy (eski) neftlari uchun to‘g‘ridir degan qarorga keldilar.

Bu neftlardagi kislotalarning miqdori (nordon mahsulotlarga hisoblaganda) 52 dan 80 % gacha, fenollarniki esa 20 dan 48 % gacha bo‘lgan oraliqda bo‘ladi. Mezozoy (o‘rtacha yoshdagi) neftlarida kislotalarning miqdori 58 % dan ko‘p bo‘lmaydi, ko‘proq 48 % dan kam bo‘ladi, kanozoy (yosh) neftlarda 30–32 % dan ko‘p bo‘lmaydi.

Neytral kislorodli birikmalarning miqdori ayniqsa, neftning (qoldiqli) og‘ir qismi, to‘g‘risidagi ma’lumotlar ham aniq emas, chunki ularning ajratishning aniq usullari hali mukamal topilmagan.

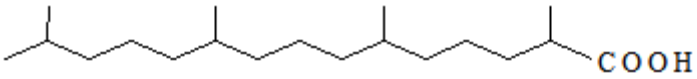
Neft kislotalari. Neftning kislorod saqlagan birikmalaridan eng o‘rganilgan sinfi– neft kislotalaridir. «Neft kislotalari» atamasi (termini) neft tarkibiga kiruvchi barcha alifatik, alitsiklik (naftenli), aromatik, gibrid (aralash tuzilishli uglevodorod radikallariga ega) kislotalarni o‘z ichiga oladi. Benzinli fraksiyalarda faqat alifatik kislotalar uchraydi, chunki oddiy alitsiklik va aromatik kislotalar 200 ^{0}C dan yuqori haroratda qaynaydi. Bu kislotalar asosan normal yoki kam tarmoqlangan (yon zanjirda birta metil guruhini saqlagan) tuzilishga ega. Alifatik kislotalar yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda ham aniqlangan. Hozirgi vaqtda neftlardan zanjirida 25 ta uglerod atomigacha bo‘lgan normal tuzilishli barcha kislotalar ajratib olingan. Neft fraksiyalarining qaynash harorati oshishi bilan ularda asosiy zanjirida ikkita va undan ortiq metil guruhlarini saqlagan tarmoqlangan tuzilishli alifatik kislotalar paydo bo‘ladi. Izoprenoid strukturali kislotalar polimetillmashgan alifatik kislotalarning eng diqqatga sazovor guruhlaridan bo‘lib hisoblanadi. Hozirgi vaqtda tuzilishi aniqlangan 2,6,10 – trimetilundekan; 3,7,11 – trimetildodekan; 2,6,10,14 –

tetrametilpentadekan (tristan) va 3,7,11,15 – tetrametilgeksadekan (fitan) kislotalar ajratib olingan:

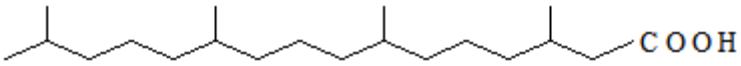


2,6,10 - trimetilundekan kislota

3,7,11 - trimetildodekan kislota



2,6,10,14 - trimetilpentan kislota



3,7,11,15 - trimetilgeksadekan kislota

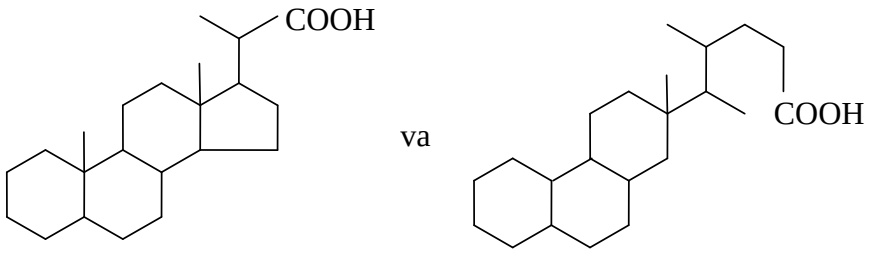
Shunday qilib, alifatik kislotalarning tuzilishi xuddi o‘sha fraksiyalardagi alifatik uglevodorodlarning tuzilishi bilan chambarchas bog‘liq bo‘lib, va o‘xshash qonunlar bilan o‘zgaradi.

Alitsiklik kislotalar naften asosli neftlar uchun ayniqsa xosdir. Ularning miqdori turli neftlarda 0,03 dan 3,0 % gacha o‘zgaradi.

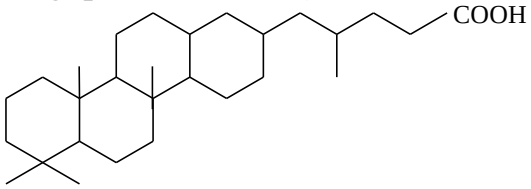
Naften kislotalar 1874 yilda kerosinli fraksiyalarning ishqor bilan tozalanganda Eyxler tomonidan aniqlangan. Uzoq vaqt davomida «naften kislotalar» atamasi «neft kislotalari» atamasiga tenglashtirilar edi. Buni ma’lum darajada quyidagicha tushuntirish mumkin: ilgari neftni uncha chuqur bo‘lmagan joylardan qazib olar edilar va ular asosan naften asosli yosh neftlar bo‘lib, bu neftlar tarkibidagi naften kislotalarning ulushi neftdagi bo‘lgan barcha kislotalarning umumiy miqdoridan 90–95% ni tashkil qilar edi.

Neftlarda molekulasida 1–dan 5–gacha polimetilen halqalarni saqlagan naften kislotalar aniqlangan. Mono va bitsiklonaften kislotalar asosan siklopentan va siklogeksan halqalaridan tuzilgan. Karboksil guruhi bevosita halqaning uglerod atomida joylashgan yoki undan bir yoki bir nechta metilen guruhlari bilan ajratilgan bo‘lishi mumkin. Polimetilen halqasi bittadan o‘rtacha metil o‘rinbosarlariga ega bo‘lishi mumkin, bunda ko‘p hollarda halqaning bitta uglerod atomi ikkita metil o‘rinbosarlari saqlashi mumkin (*gem*–almashinish).

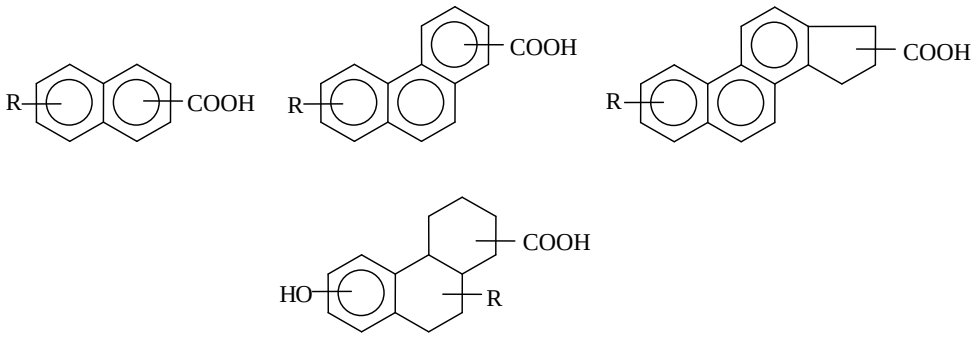
Politsiklonaften kislotalarda barcha halqalar yaxlit sistemaga tutashgan hamda halqalar asosan olti a’zoli deb hisoblaydilar. Tutashmagan polimetil halqali kislotalar to‘g‘risida ma’lumotlar mavjud emas. Tritsiklik naften kislotalar neftdagi miqdori jihatidan mono va bitsikliklarga qaraganda ancha kam bo‘lib, neftga hisoblanganda ularning miqdori 0,05 % dan kam emas. Tetratsiklik naften kislotalarning miqdori kamroq, ya’ni 0,033 % tashkil qiladi va ular uchun steroid struktura xosdir. Oxirgi vaqtda quyidagi turdagi bir nechta kislota identifikatsiyalangan:



Pentatsiklik kislotalardan birortasi yakka (individual) tarzda ajratib olinmagan. Ularning tuzilishi bitumga o‘xshagan jinslardan ajratib olingan kislotalarning tuzilishiga o‘xshaydi (masalan, gopilsirka kislota):



Alifatik va naften kislotalardan tashqari neftlar tarkibida turli xil aromatik kislotalar va aralash naften–aromatik strukturali molekulalari quyidagi tuzilishga ega bo‘lgan kislotalar mavjud:



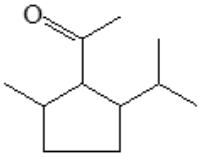
Bundan tashqari neftning asfaltsmolali qismi alfaltogen kislotalarni saqlaydi, bu birikmalar tarkibida kisloroddan tashqari oltingugurt va (yoki) azot atomlari bor. Bu molekulalarning tuzilishi hali to‘liq aniqlanmagan.

Neft fenollari. Neft fenollarining miqdori neftda ancha ko‘p bo‘lishiga qaramasdan ular juda kam o‘rganilgan. Asosan past molekulali (C_6–C_9) fenollar ma’lumdir. Masalan, G‘arbiy Sibir neftlarida fenol, krezol va ksilenollar tarqalishining quyidagi qonuniyati kuzatiladi: fenollarning konsentratsiyasi quyidagi qatorda $C_6 < C_7 < C_8 < C_9$ oshadi. Krezollar orasida ortoizomer, ksilenollarda esa – 2,4 va 2,5 – dimetilfenollarning miqdori ko‘proqdir.

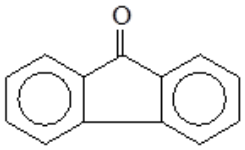
Neftning yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarida molekulasida 6 gacha tutashgan halqalarni saqlagan fenollar mavjud, ammo ularning tuzilishi hali aniqlanmagan. Faraz qilishlaricha politsiklik fenollar alkil o‘rinbosarli to‘yingan halqalarni saqlaydilar. Fenollar molekulasida aromatik halqalar sonining oshishi bilan alkil o‘rinbosarlarning soni kamayadi.

Neytral birikmalar. Bu birikmalar juda kam o‘rganilgan va ular to‘g‘risida mavjud bo‘lgan ma’lumotlar sistematik xarakterga ega emas. Bu birikmalarning ma’lum sinflaridan biri bo‘lib, ketonlar hisoblanadi. Kaliforniya neftning benzinli fraksiyasidan 6 ta individual ketonlar ajratib olingan, ular quyidagilar: atseton, metiletil, metilpropil, metilizopropil metilbutil va etilizopropilketon. Ba’zi neftlarda

ketonlar alifatik neytral kislorod saqlagan birikmalarning asosiy qismini tashkil qiladilar. Neftning o‘rta va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarida atsetilizopropilmetilsiklopentan va fluorenon turidagi halqali ketonlari aniqlangan:

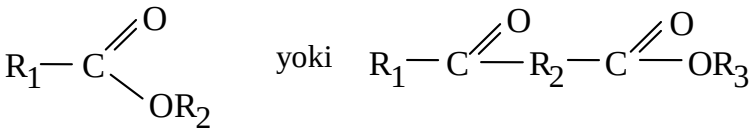


asetilizoropil-
metiksiklopentan

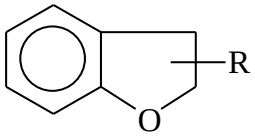


fluorenon

Neftning neyral kislorod saqlagan birikmalariga murakkab va oddiy efirlar ham kiradi. Murakkab efirlarning ko‘pchiligi yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda yoki neft qoldiqlarida saqlanadi. Ularning ko‘pchiligi aromatik birikmalardir, ba’zida ular ichki efirlar laktonlar tarzida namoyon bo‘ladi. Mavjud bo‘lgan ma’lumotlarga ko‘ra Kaliforniya neftida quyidagi turga mansub bo‘lgan to‘yingan efirlar aniqlangan:



Ko‘pchilik tadqiqotchilarning fikriga ko‘ra, oddiy efirlar furan strukturasi turidagi halqali xarakterga ega:



G‘arbiy Sibir neftida di– va tribenzofuranlar hamda dinaften hosilalar aniqlangan.

Neftning barcha kislorodli birikmalaridan faqatgina naften kislotalar, aniqrog‘i ularning tuzlari naftenatlar sanoat ahamiyatiga ega. XX asrning boshidayoq neftning kerosinli va dizelli fraksiyalarni ishqor bilan tozalanganda bu moddalarni ko‘p tonnali mahsulot sifatida olishni boshlandi. Naften kislotalarning ko‘pgina tuzlari kristallanmaydi, ular malhamga o‘xshagan bo‘lib, kolloid strukturaga ega. Naften kislotalar (texnik nomi asidol) va ularning miqdoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari («milonaft») yaxshi sirt faol xossalari tufayli ko‘pdan beri yuvuvchi va tozalovchi vositalar sifatida ishlatiladi.

Naften kislotalarning natriyli va kaliyli tuzlari emulsion moylarni olishda emulgatorlar va neftni suvsizlantirishda deemulgatorlar sifatida xizmat qiladi. Kalsiy va alyuminiy naftenatlari konsistentli surkovlarni olishda quyuqlashtiruvchi, kalsiy va rux tuzlari esa motor moylariga dispersiyalovchi qo‘ndirmalar bo‘lib hisoblanadi. Qo‘rg‘oshin, kobalt va marganets naftenatlari lak,bo‘yoq sanoatida sikkativlar (olifning polimerlanishini tezlashtiruvchi) bo‘lib xizmat qiladi. Mis tuzlari yog‘och va to‘qilgan matolarni bakteriologik parchalanishdan himoya qiladi. Alyuminiy tuzlarining skipidardagi eritmasi loklar sifatida qo‘llaniladi.

5. NEFT VA GAZ SANOATIDA TERMIK TERMOKATALITIK JARAYONLAR.

5.1. NEFT TARKIBIDAGI UGLEVODORODLARINING TERMIK O‘ZGARISHLARI

1. Termik jarayonlarning nazariy asoslari

Termodinamika kimyoviy reaksiya sodir bo‘lishining termodinamik ehtimolligini jarayonida Gibbsning erkin energiyasi kattaligining o‘zgarishi bilan aniqlaydilar. Reaksiya Gibbs energiyasining qiymati manfiy bo‘lganda chapdan o‘ngga qarab amalga oshadi. Barcha uglevodorodlar uchun atsetilendan tashqari harorat oshishi bilan Gibbs energiyasi oshadi. Molekula qancha katta erkin energiya zahirasiga ega bo‘lsa, shuncha u beqaror bo‘ladi, ya’ni barcha uglevodorodlarning (atsetilendan tashqari) termodinamik barqarorrligi harorat oshishi bilan pasayadi. Alkanlar va sikloalkanlarning Gibbs energiyasi tez, alken va arenlarniki esa sekin oshadi. Buning natijasida turli sinf uglevodorodlarining termodinamik barqrorligi bilan harorat orasidagi nisbati o‘zgaradi: 227 ^{0}C gacha bo‘lgan haroratda eng barqarorroq alkanlardir, yuqoriroq haroratda esa alken, alkadien va arenlardir. Demak alkanlarni alkenlarga qayta ishlash uchun yuqori haroratgacha isitishning o‘zi yetarlidir. Ammo alkenlar har qanday haroratda ikkilamchi reaksiyalarga masalan polimerlanishga beqarorrdir. Bundan tashqari xatto nisbatan past haroratda termodinamik nuqtai nazardan uglevodorodlarning elementlarga parchalanishi mumkin bo‘ladi. Shuning uchun sistemaning umumiy termodinamik muvozanati vaqt o‘tishi bilan chuqur o‘zgarishlar (vodorod, metan, smola, kokslarning hosil bo‘lishi.) sodir bo‘ladigan tomonga siljiydi va vaqt sistemaning holatini belgilovchi asosiy parametrlardan biri bo‘lib qoladi. Yuqori haroratli jarayonlar mahsulotlarining natijaviy tarkibi malum darajada kinetik qonuniyatlar bilan aniqlanadi. Agar jarayonning maqsadi alkenlarning maksimal chiqishini taminlash bo‘lsa, unda reaksiyani alkenlarning konsentratsiyasi eng yuqori bo‘lgan paytda to‘xtatish va sistemani oxirgi termodinamik muvozanatga yaqinlashishiga imkon bermaslik kerak.

Jarayonning kinetikasi va mexanizmi. Uglevodorodlarning termik reaksiyalari asosan radikal–zanjirli mexanizm bo‘yicha amalga oshadi.

Alkanlar termik o‘zgarishlarining radikal– zanjirli mexanizmi Amerikalik kimyogar F.Rays tomonidan 1934 yilda taklif qilingan edi. Uglevodorodlarning yuqori haroratli reaksiyalari nazariy asoslarini yaratishda akademik N.N. Semyonov tomonidan 1958 yilda yaratilgan zanjirli reaksiyalarning umumiy nazariyasi katta ahamiyatga ega.

Molekulyar reaksiyalar katta ahamiyatga ega emas, ionli reaksiyalar esa termik gaz fazali nokatalitik jarayonlar sharoitida deyarli ishtirok etmaydi, chunki S–S bog‘ning geterolitik parchalanishi ≈ 1200 kJ/ mol energiyani talab qilsa gomolitigi esa ≈ 360 kj/molni talab qiladi. Geterolitik jarayonda energiyaning katta sarflari ionlarning elektrostatik o‘zaro ta’sirini yengish zarurligi va ularning solvatlanmagan holatdagi barqaror emasligi bilan belgilangan.

Uglevodorodlarning termik parchalanishining radikal–zanjirli jarayoni barcha zanjirli jarayonlar kabi uchta bosqichdan iborat: zanjirni initsiirlash, zanjirning davomi, zanjirning uzulishi.

Zanjirni initsiirlanishi. Alifatik uglevodorodlarning radikallarga parchalanishi asosan eng kuchsiz C–C bog‘ bo‘yicha amalga oshadi. Alkanlarda C–H bog‘larning energiyasi doimo C–C bog‘larning energiyasidan yuqori. Masalan, etan molekulasidagi C–C va C–H bog‘larni uzish uchun kerak bo‘lgan energiya tegishli ravishda 360 va 410 kj/molga tengdir. Bu shuni bildiradiki bir xil eksponensial oldi ko‘paytiruvchilar bo‘lganda etaning C–C va C–H bog‘lari bo‘yicha parchalanish tezliklari konstantalarining nisbati 600 ^{0}C da taxminan $1\cdot10^{3*}$ ni tashkil qiladi, ya’ni C–H bog‘ bo‘yicha parchalanish C–C bog‘ bo‘yicha parchalanishiga nisbatan muhim emas.

Uzun zanjirli normal alkanlarda C–C va C–H bog‘larning uzulish energiyasi zanjirning o‘rtasida biroz kamayadi, ammo birinchisi doimo ikkinchisidan ancha kam bo‘ladi:

$$^1CH_3 - ^2CH_2 - ^3CH_2 - ^4CH_2 - ^5CH_2 - ^6CH_2 - ^7CH_2 - ^8CH_3$$

Bog‘ energiyasi kJ/mol

45-jadval

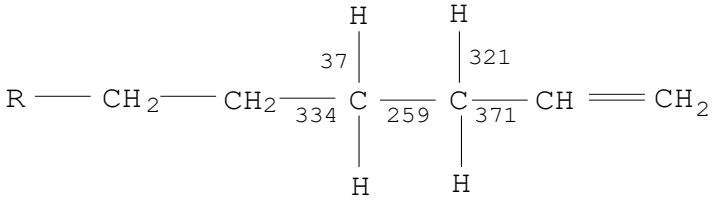
C–C	335	322	314	310	314	322	335	
C–H	394	373	364	360	360	364	373	394

**Arrenius tenglamasi $k=Ae^{-\frac{}{RT}}$ ga binoan A ning qiymati deyarli bir xil bo‘lganda konstantalarning nisbati $e^{\Delta E/RT}$ kattalikga teng bo‘ladi, bu yerda ΔE– tegishli reatsiyalarning faollanish energiyasi farqi.*

Harorat oshishi bilan bog‘larning mustahkamligi orasidagi farq kamayadi, shuning uchun o‘rtacha harorat (400–500 ^{0}C) da uglevodorod zanjirining uzulishi o‘rtadagi bog‘larda amalga oshadi, yuqori haroratda esa bu uzulish boshqa bog‘lar bo‘yicha ham amalga oshishi mumkin.

Sikloalkanlarda C–C bog‘lar normal alkanlarnikiga qaraganda barqarorligi ancha kamdir: siklogeksanda 8 kJ/molga, siklopentanda 25 kJ/molga.

Alkenlarga qo‘shbog‘li uglerod atomidagi C–C va C–H bog‘lar ancha mustahkamdir, β–holatda esa alkanlarga nisbatan ancha kuchsizdir (raqamlar– kJ/molga bog‘larning energiyasi):



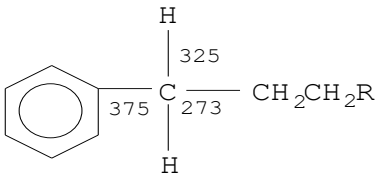
Alkenda σ–bog‘ saqlangan holda π–bog‘ning ochilish energiyasi 249 kJ/molga teng:

$$CH_2{=}{=}\ CH_2 \rightarrow CH_2{-}{-}\ CH_2 - 249\ kJ/mol$$

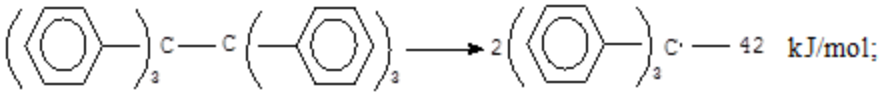
agar qo‘shbog‘ tasirlashgan bo‘lsa π–bog‘ning ochilish energiyasi tahminan 50 kJ/molga kamroq bo‘ladi:

$$CH_2{=}CH{-}{-}CH{=}\ CH_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}{-}CH{=}\ CH_2\ {-}{-}188\ kJ/mol$$

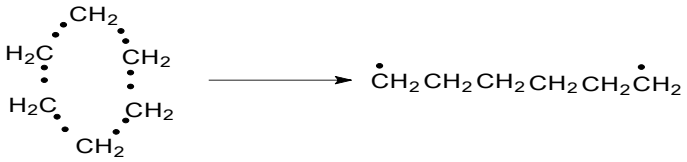
Arenlarda C–H va C–C bog‘lar alkanlardagiga qaraganda barqarorroq bo‘ladi, aromatik halqa bilan tasirlashgan bog‘lar esa kuchsizlanadi. Halqa bilan tasirlashish bog‘ning mustahkamligini qo‘shbog‘ bilan tasirlashishda bo‘lgani kabi kamaytiradi.



Uglevodorodda bog‘ning gomolitik uzulishining yengilligi hosil bo‘layotgan radikallarning barqarorligiga ham bog‘liq bo‘ladi. Molekulaning radikallariga dissotsilanish energiyasi bog‘lanish energiyasidan juftlashmagan elktronning molekuladagi boshqa bog‘lar bilan tasirlashish energiyasi kattaligiga farq qiladi. Masalan geksafeniletandagi $C_{alif}–C_{alif}$ bog‘ning dissotsilanish energiyasi atigi ≈ 42 kJ/ molga teng:



Bog‘ning gomolitik parchalanishida ikki elektironli bog‘ elektronlarining turli atomlar orbitallariga o‘tishi sodir bo‘ladi, bunda ikkita radikal yoki bir radikal hosil bo‘ladi.



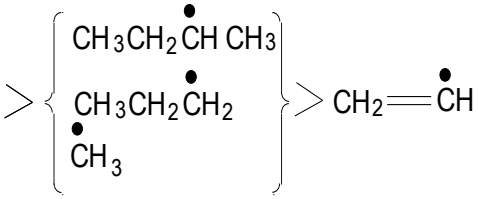
Radikallar biomolekulyar reaksiyalar bo‘yicha ham hosil bo‘lishi mumkin:

$$C_3H_6 + C_2H_4 \rightarrow \text{`}C_2H_5 + \text{`}C_3H_5 – 155 \text{ kJ/mol};$$

$$C_2H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2\ \bullet C_2H_5$$

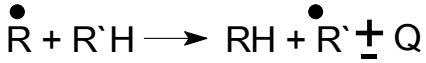
Biomolekulyar jarayonning roli monomolekulyarnikiga qaraganda bosimning oshishi va haroratning pasayishi bilan oshadi.

Zanjirning davom etishi (radikallarning reaksiyalari). Radikallar kimyoviy jihatdan to‘yinmagan zarrachalar bo‘lib, yuqori reaksion qobilyatga ega. Turli radikallarning barqarorligi quyidagi qatorga pasayadi:



Radikallarning reaksion qobilyati esa shunday ketma–ketlikda oshadi. Radikallarning quyidagi reaksiyalarni farqlaydilar.

1. O‘rin olish (vodorod atomining uzulishi.

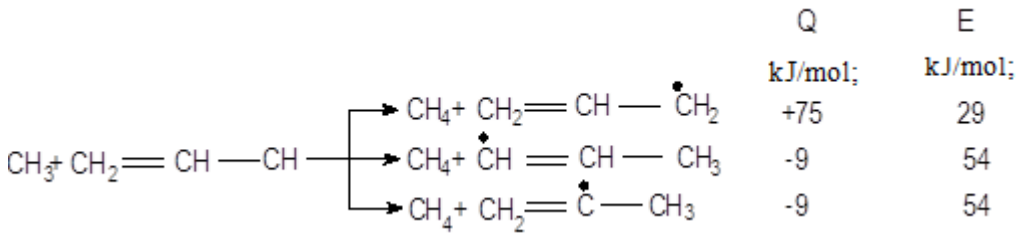


Polyani Semyonov qoidasiga binoan uglevodorodli radikallarning uglevodorodli molekulalar bilan reaksiyalarining faollanish energiyasi E_α(kJ/molga) reaksiyaning issiqlik effekti Q bilan quyidagi nisbatlar bilan bog‘langan:

Ekzotermik reaksiyalar uchun E_α= 48–0,25Q;

Endotermik reaksiyalar uchun E_α= 40+0,75Q;

Metil radikalining propilen bilan mumkin bo‘lgan bir nechta reaksiyalarining faollanish energiyasini hisoblash quyidagi natijalarni olishga imkon berdi.



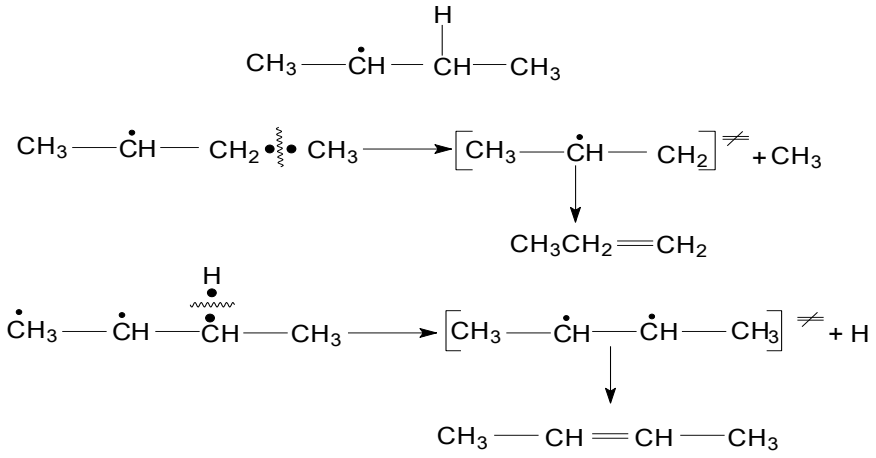
Bir xil eksponensial oldi ko‘paytiruvchilar bo‘lganda faollanish energiyasi orasidagi 25 kJ/molga farq 700^0C tezlik konstantalarida taxminan 20 martaga to‘g‘ri keladi, yani birinchi reaksiya ikkinchisi va uchinchisiga qaraganda 20 marta tez amalga oshadi.

Alkil radikallarning alkanlar bilan reaksiyalarining faollanish energiyasi $R+CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow RH+CH_3CH_2CHCH_3$ 40–50 kJ/molni tashkil qiladi.

Turli vodorod atomlarini radikallar bilan tortib olish reaksiyalarining faollanish energiyasini bilib turib berilgan haroratda reaksiya tezliklarining konstantalarini va ularning nisbatini aniqlash mumkin. Nisbiy tezlikni molekuladagi birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi vodorod atomlarining soniga ko‘paytirib, tegishli radikallarning hosil bo‘lish ehtimolligini topish mumkin. *n*–butan hamda 600^0C haroratda birlamchi va ikkilamchi butil radikallari hosil bo‘lish ehtimolligining nisbati 3:4 ga teng bo‘ladi. Oddiy alkanlar uchun hisoblab chiqilgan ma’lumotlar deyarli eksperimental ma’lumotlar bilan to‘g‘ri keladi.

2. To‘yinmagan molekulalar va molekulyar massasi kichikroq bo‘lgan yangi erkin radikallarning hosil bo‘lishi bilan radikallarning parchalanishi.

Parchalanish asosan juftlashmagan elektronli uglerod atomiga nisbatan β–holatda joylashgan eng kuchsiz bog‘ bo‘yicha boradi. (β–qoida):



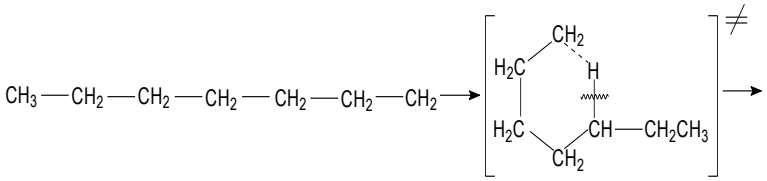
Uglevodorodlarning β–parchalanish reaksiyalari endotermikdir. Yirik radikallar (C_3 va undan yuqori parchalanishining faollanish energiyasi 110–170

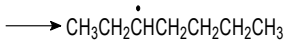
kJ/molni tashkil qiladi. Quyi radikallar CH_3,C_2H_5 parchalanishga barqarordir. Agar tarmoqlanmagan ikkilamchi alkil radikalining parchalanishi bir necha yo‘nalishda amalga oshishi mumkin bo‘lsa, unda eng katta molekulyar massali radikal hosil bo‘ladigan jarayon energetik jihatdan eng qulay bo‘ladi.

3. Radikalning qo‘shbog‘ga birikishi (β–parchalanishiga teskari bo‘lgan reaksiya):

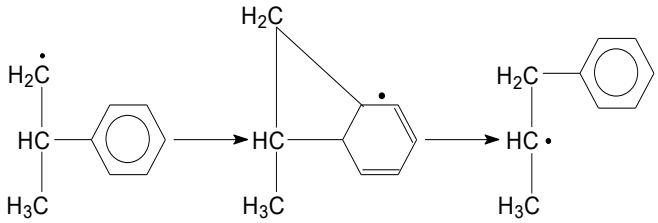
Qo‘shbog‘ga radikallarning birikishi issiqlik ajralishi bilan (76 –105 kJ/mol) amalga oshadi. Polyani–Semyonov qoidasi bo‘yicha hisoblab chiqilgan faollanish energiyasi 22 –29 kJ/molni tashkil qiladi.

4. Erkin radikallarning izomerlanishi. Faraz qilishlaricha izomerlanish halqali oraliq holat orqali amalga oshadi.





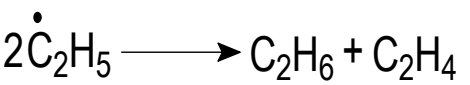
Radikallarning 1,5–izomerlanishidan tashqari 1,4–,1,6– va 1,7–izomerlanishlari ham sodir bo‘ladi. Uch va to‘rt a’zoli sikllar juda kuchlalangan, shuning uchun alkil radikallarining 1,2 va 1,3–izomerlanishlarini deyarli amalga oshirib bo‘lmaydi. Arenlar uchun fenil radikalining 1,2–o‘tishi kuzatiladi:



Zanjirning uzilishi. Zanjirning uzulishi quyidagi reaksiyalar bilan amalga oshiriladi.

1. Radikallarning rekombinatsiyasi,

2. Radikallarning disproporsionirlanishi(radikallarning hosil bo‘lish biomolekulyar reaksiyasiga teskari bo‘lgan jarayon):



Bu reaksiyalarning faollanish energiyasi nolga teng. *n*–butan termik krekingining radikal zanjirli reaksiyasining zoxiriy energiyasi 245 kJ/molni tashkil qiladi.

2. Gazli fazada uglevodorodlarning termik o‘zgarishlari

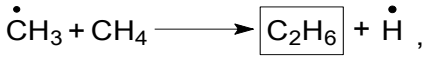
Alkanlarning o‘zgarishlari. Alkanlarning termik reaksiyalari quyi alken va alkanlarga olib keladi. Alkanlarning termik parchalanishi natijasida hosil bo‘lgan

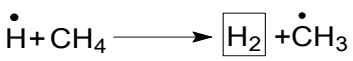
mahsulotlarning tarkibi bo‘yicha eksperimental ma’lumotlar reaksiyaning radikal zanjirli mexanizmi bilan yaxshi tushuntiriladi.

Metan termik barqarordir. Uning termik destruksiyasi termodinamik nuqtai – nazardan 560 ^{0}C da yuqori bo‘lgan haroratda sodir bo‘lishi mumkin. Ammo sezilarli tezlik bilan reaksiya 1000 ^{0}C yuqori bo‘lgan haroratda amalga oshadi. Asosiy maxsulotlar bo‘lib etan, etilen, atsetilen, uglerod va vodorod hisoblanadi. Birlamchi reaksiyani stexnometrik tenglama bilan ifodalaydilar:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2$$

Reaksiya zanjirli bo‘lib quyidagi sxema bo‘yicha rivojlanadi (oxirgi maxsulot miqiyosida):





Alkanlar termik krekingining nisbiy tezligi molekulyar massaning oshishi bilan oshadi, bu molekula o‘rtasidagi C–C bog‘larning dissotsiyalanish energiyasining kamayishi va dissotsiyalanish energiyasi past bo‘lgan C–C bog‘lar sonining oshishi bilan tushuntiriladi

C–C bog‘lar sonining oshishi

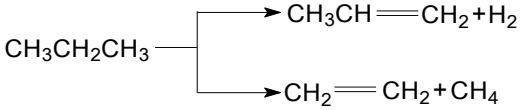
46-jadval

Molekulada uglerod atom-larining soni	5	6	7	8	10	12	20
Krekingni nisbiy tezligi	1	4	9	10	32	46	120

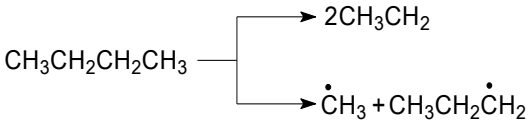
Etan metanga nisbatan barqarorroqdir: uning destruksiyasi harorat taxminan 500 ^{0}C bo‘lganda boshlanadi. 800 ^{0}C da reaksiya ancha katta tezlik bilan boradi:

$$CH_3 — CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$$

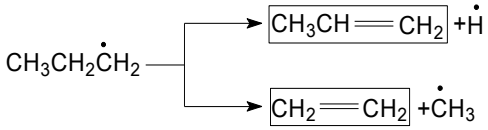
C–C bog‘ bo‘yicha parchalanish kamroq darajada boradi. Propan 450^{0}C haroratda ikki xil yo‘nalishda parchalanadi:



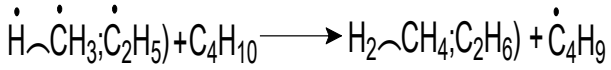
Butandan boshlab alkanlarning C–C bog‘ bo‘yicha parchalanishi ustuvor bo‘ladi. *n*–butanning termik krekingini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin. Avval eng kuchsiz joyda C–C bog‘ning uzulishi hisobiga birlamchi erkin radikallar hosil bo‘ladi (zanjirning initsiirlash):



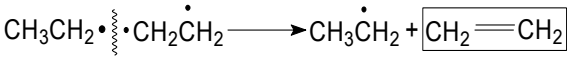
So‘ngra jarayon ikkita mumkin bo‘lgan yo‘nalish bo‘yicha rivojlanadi. Birinchi yo‘nalish bo‘yicha yirik, nisbatan beqaror radikallar (C_3 va undan yuqori) β–qoida bo‘yicha o‘z o‘zidan parchalanib ancha barqaror bo‘lgan metil va etil radikallarini yoki vodorod atomlarini va tegishli alken molekulalarini hosil qiladi:

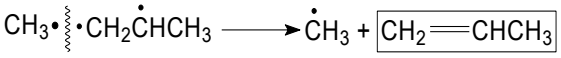


Ikkinchisi bo‘yicha parchalanishiga barqaror, ammo juda reaksion qobiliyati kuchli bo‘lgan metil va etil radikallari hamda vodorod atomlari dastlabki molekulalar bilan reaksiyaga kirishib ulardan vodorod atomini uzib oladi:



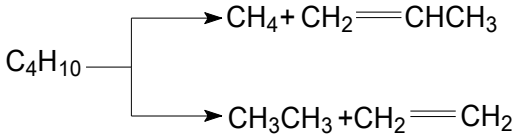
Natijada vodorod, metan, etan va butil radikallari hosil bo‘ladi. Butil radikallari keyinchalik β–qoida bo‘yicha parchalanadi:



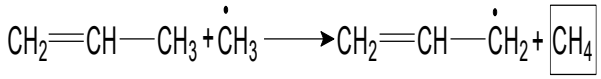


Bunda hosil bo‘ladigan mayda radikallar dastlabki molekulalar bilan ta’sirlashadi va zanjirli jarayon rivojlanadi. Zanjirning uzulishi radikallarning rekombinatsiya va disproporsionirlanish yo‘li bilan amalga oshadi.

Zanjirli reaksiya maxsulotlarining asosiy qismi zanjirning rivojlanish bosqichida hosil bo‘ladi, shuning uchun *n*–butan krekingining umumiy jarayonini ikkita parallel reaksiyalarning sistemasi bilan ifodalash mumkin.



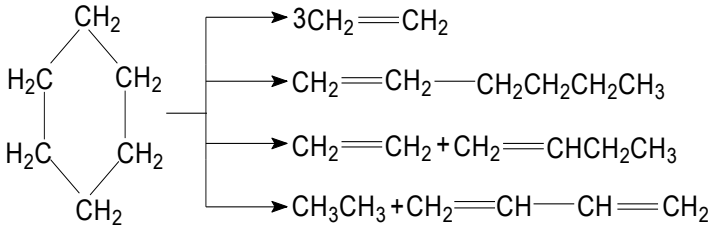
C_3–C_5 alkanlarning termik parchalanishi jarayoni chuqurlashganda propilenning to‘planishi tufayli o‘z o‘zidan to‘xtab qoladi. Hosil bo‘lgan propilen zanjirni olib boruvchi faol radikallar bilan ta’sirlashib faolligi kam bo‘lgan allil radikalini hosil qiladi:



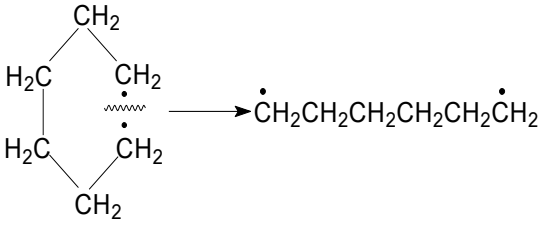
C_6 va undan yuqori bo‘lgan alkanlarning termik parchalanishi jarayon chuqurlashishi oshishi bilan qo‘shbog‘ga nisbatan β–holatda kuchsizlangan S –S bog‘ni saqlagan alkenlarning hosil bo‘lishi natijasida tezlashadi bu esa initsiirlash tezligining oshishiga olib keladi.

Sikloalkanlarning o‘zgarishlari. Sikloalkanlarni elementlargacha parchalash va siklopentanlarni siklopentadienlargacha siklogeksanlarni esa arenlargacha degidrogenlash termodinamik nuqtai nazardan eng qulaydir. Ammo C–H bog‘lari bo‘yicha parchalanishni talab qiladigan bu reaksiyalarning tezligi C–C bog‘lar bo‘yicha kreking tezligiga qaraganda bir necha pog‘ona past bo‘ladi. shuning uchun sikloalkanlar krekingining asosiy maxsulotlari bo‘lib quyi alkan va alkenlar, dienlar va vodorod hisoblanadi.

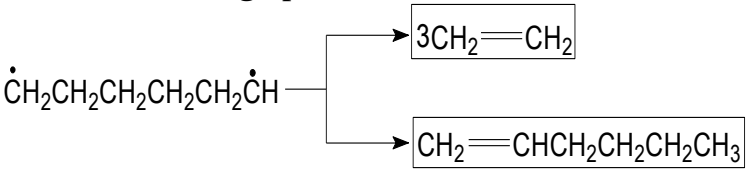
Almashinmagan sikloalkanlar quyidagi yo‘nalishlar bo‘yicha parchlanadi:



Molekulaning birlamchi parchalanishi C–C bog‘larning biri bo‘yicha biradikal hosil bo‘lishi bilan amalga oshadi:

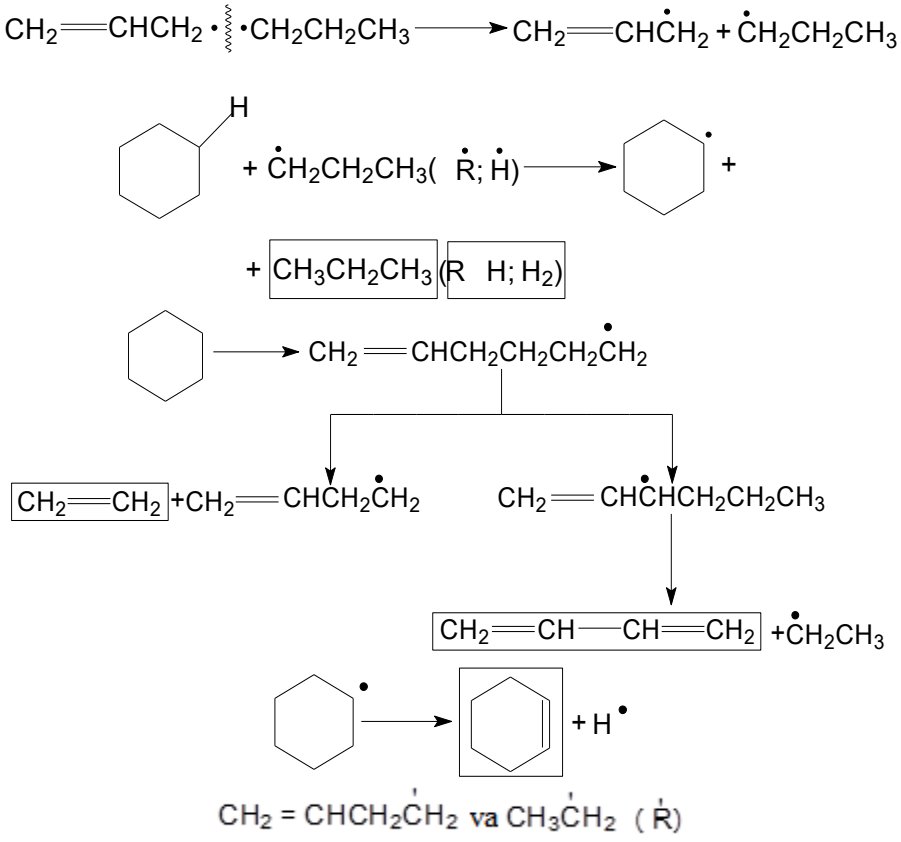


Biradikal barqaror molekulalarga parchalanadi:



Reaksiya zanjirli bo‘lmagan mexanizm bo‘yicha amalga oshadi. Initsiirlash bosqichga yuqori energetik sarflar va zanjirni davom etadigan past energetik reaksiyalarning yo‘qligi tufayli reaksiyaning tezligi kichik bo‘ladi.

Qo‘shbog‘ bilan ta’sirlashgan susaygan C–C bog‘ni saqlagan alkenlarning to‘planishi radikal zanjirli jarayonni initsiirlaydi:



Radikalarning barqarorlashishi dastlabki molekuladan vodorod atomlarini tortib olish yo‘li bilan amalga oshadi (reaksiya (1). Bunda ular tegishli ravishda 1–buten va etanga aylanadilar. Bundan tashqari, C_2H_5 radikali vodorod ajratib etillenni hosil bo‘lishi bilan barqarorlashishi mumkin. Vodorod atomi ham dastlabki molekulaga hujum qilib H_2 molekula holida ajralib chiqadi. (1) reaksiya bo‘yicha hosil bo‘lgan siklogeksil radikal (2) reaksiya bo‘yicha o‘zgaradi. (1) va (2) reaksiyalarning almashinib kelishi zanjirli jarayonni ifodalaydi. Siklogeksil radikalning C–H β– bog‘lari bo‘yicha parchalanish degidrogenlashga olib keladi (reaksiya 3).

Alkilsikloalkanlar radikal zanjirli mexanizm bo‘yicha parchalanadi. Zanjirning paydo bo‘lishi yon zanjirda C–C bog‘ning uzulishi yoki CH_3 radikalning sikloalkanlarning metil hosilaridan uzulishi bilan sodir bo‘ladi.

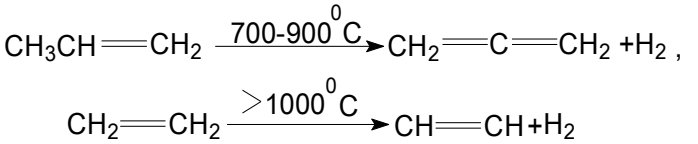
Bitsiklik naftenlar ham detsikillanishga, krekingga va degidrogenlashga duchor bo‘ladi.

Alkenlarning o‘zgarishi. Alkenlar dastlabki neft fraksiyalarida saqlanadi va alkan hamda sikloalkanlarning destruksiyasida hosil bo‘ladi: ularning termik o‘zgarishlari reaksiyaning oxirgi maxsulotlari tarkibini belgilaydi. shuning uchun alkenlar termik o‘zgarishlarining qonuniyatlarini o‘rganish muhim ahamiyatga ega.

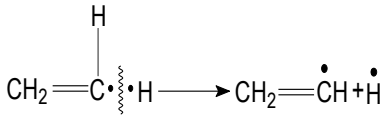
Termik jarayonlar sharoitida 450–500^{0}C haroratda termodinamik nuqtai nazardan alkenlarni quyi alkenlar, alkadienlar va alkanlargacha parchalanish, arenlarni hosil qilish ancha yuqori haroratlarda esa atsetilenni hosil bo‘lish reaksiyalari sodir bo‘lishi mumkin.

Quyi alkenlar (etilen, propilen) termik kreking va piroliz sharoitida quyidagi o‘zgarishlarga duchor bo‘ladi.

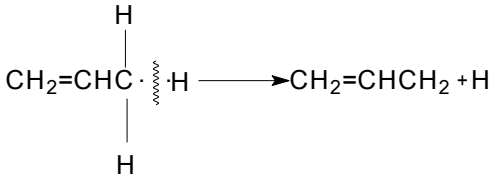
1. Degidrogenlash



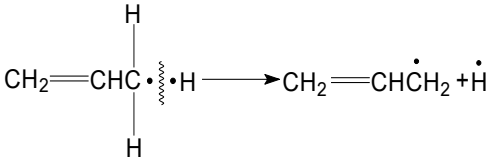
Reaksiya mexanizmi radikal zanjirli, etilenni pirolizlash reaksiyasini initsinrlash C–H ning *α*–bog‘lari uzulishi yo‘li bilan amalga oshadi, shuning uchun yuqori haroratni talab qiladi:



Propilen ancha kuchsiz bo‘lgan C–H ning β–bog‘i bo‘yicha parchalanadi:

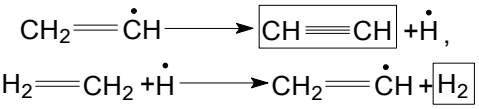


Bundan tashqari, hosil bo‘layotgan allil radikali juftlashmagan ellektronning qo‘shboq π–elektronlari bilan ta’sirlashishi hisobiga barqarorlashadi.



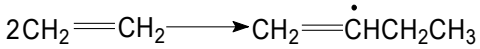
Shuning uchun propilenning parchalanishi ancha osonroq sharoitlarda sodir bo‘ladi.

Zanjirning zvenosi ikkita reaksiyadan tarkib topgan:

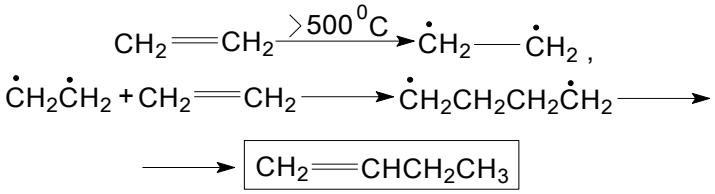


Shunga o‘xshab allil radikali alen ($CH_2=C=CH_2$)ga aylanadi

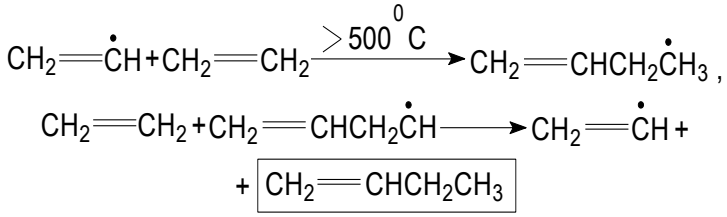
2. Polimerlanish. Reaksiya termodinamik nuqtai nazardan atmosfera bosimi ostida 500 ^{0}C gacha bo‘lgan haroratda, bosim ostida esa ancha yuqoriroq haroratda, sodir bo‘lishi mumkin.



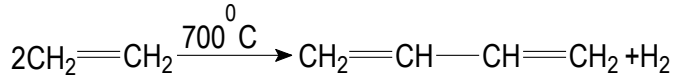
Jarayon oraliq biradikallar hosil bo‘lish orqali boradi:



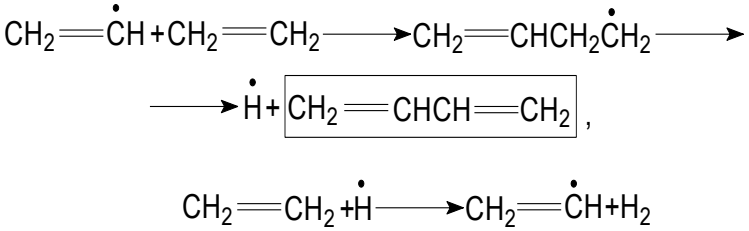
Radikal – zanjirli mexanizm ham bo‘lishi mumkin:



3. Degidrokondensatsiyalanish:



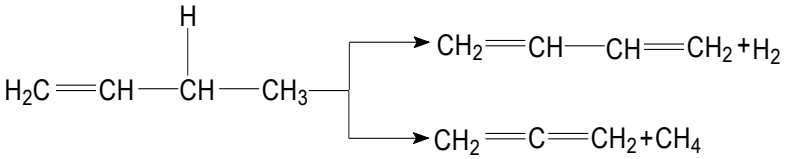
Reaksiya mexanizmi– radikal– zanjirli:



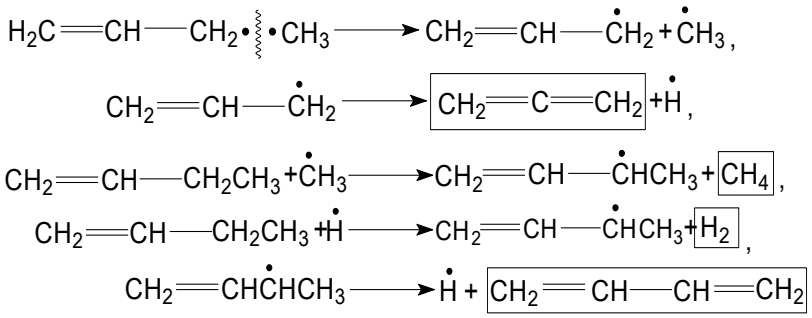
Degidrogenlanish, polimerlanish va degidrokondensatsiyalanish reaksiyalarining nisbati harorat va bosimga bog‘liq bo‘lmaydi. Harorat oshishi va bosimning pasayishi bilan atsetilenning hosil bo‘lishi oshadi (degidrogenlash

reaksiyasi). Nisbatan past haroratda va yuqori bosimda quyi alkenlarning polimerlanishi boradi. Oraliq sharoitlarda esa degidrokondensatsiyalash reaksiyasi boradi.

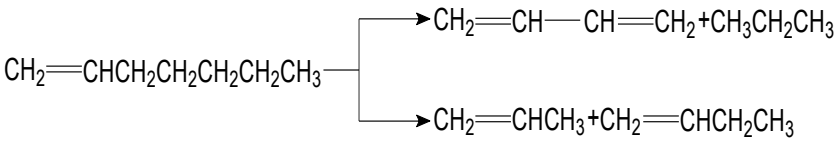
C_4–C_5 alkenlar ko‘rsatilgan reaksiyalardan tashqari eng kuchsiz bo‘lgan β–bog‘ning (C–C yoki C–H) uzilishi bilan boradigan krekingga uchraydilar:



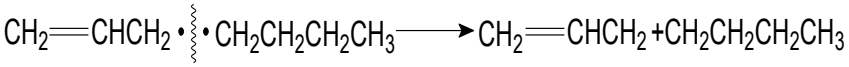
Reaksiya mexanizmi radikal –zanjirli:



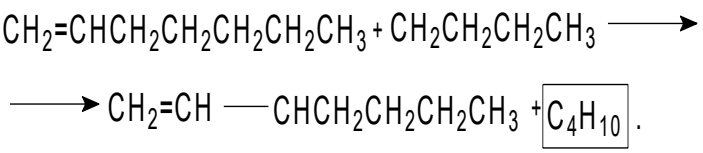
Yuqori alkenlar 400–450 ^{0}C haroratda degidrogenlash, polemerlash va degidrokondensatsiyalar reksiyalarida deyarli ishtirok etmaydi. Asosan C–C ning β–bog‘lari bo‘yicha parchalanib alkan va dien yoki molekulyar massasi kichikroq bo‘lgan alkenlarni hosil qiladi:



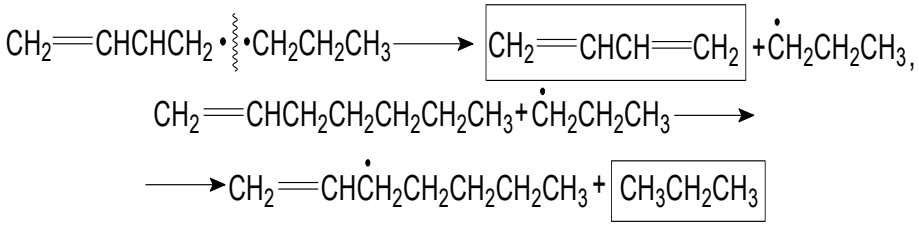
Molekulaning birlamchi parchalanishi eng kuchsiz C–C ning β – bog‘ bo‘yicha sodir bo‘ladi.



Undan so‘ng allil vodorod atomini uzish yo‘li bilan zanjirni uzatish jarayoni kuzatiladi.

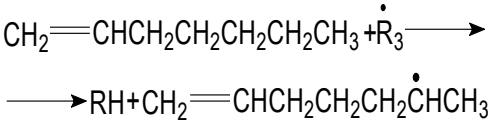


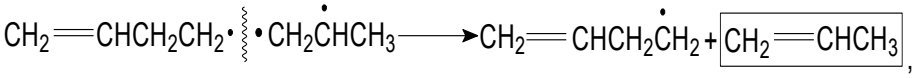
Zanjir zvenosi quyidagi reaksiyadan iborat:

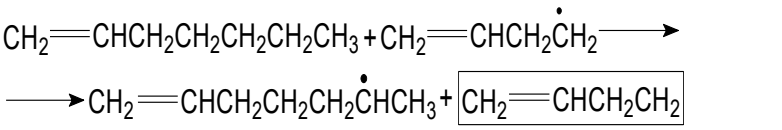


β –γ– va boshqalar(α tashqari) C–H bog‘larning energiyasidagi farq tegishli C–C bog‘larnikiga qaraganda ancha kichikroq, shuning uchun zanjirni uzatish

nafaqat allil balki istalgan ikkilamchi vodorod atomini uzish yo‘li bilan borishi mumkin. Boshqa vodorod atomlarining uzilish ehtimolligi alken zanjirining uzunligi oshishi bilan oshadi :





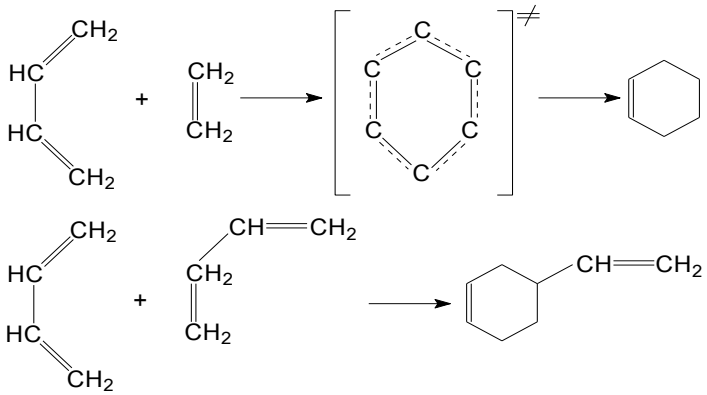


Alken krekingi oxirgi mahsulotlarining tarkibi radikallarning mumkin bo‘lkan izomerlanishiga ham bog‘liq bo‘ladi.

Shunday qilib yuqori alkenlarning krekingining zanjirli jarayoni ma’lum darajada qo‘shbog‘ning borligiga qaramasdan sodir bo‘ladi.

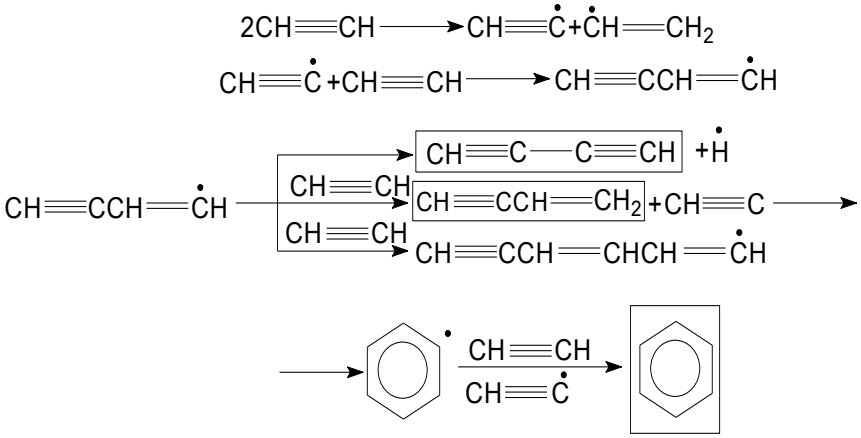
Sikloalkenlar alkenlarga qaraganda ancha barqarorroqdir. Siklogekcen 600 ^{0}C gacha barqarordir, undan yuqori haroratda zanjirli bo‘lmagan mexanizm bo‘yicha biradikal orqali parchalanadi yoki zanjirli yo‘l bilan benzolga degidrogenlanadi.

Alkadien va alkinlarning o‘zgarishlari. Nisbatan yuqori bo‘lmagan haroratda (400^{0}C dan past) va atmosfera bosimga yaqin yoki undan yuqori bo‘lgan bosimda alkadienlar boshqa sinf birikmalariga qaraganda reaksion qobilyati kuchliroqdir. Reaksiyaning asosiy yo‘nalishi molkulyar mexanizm bilan boradigan dien sintezidir:



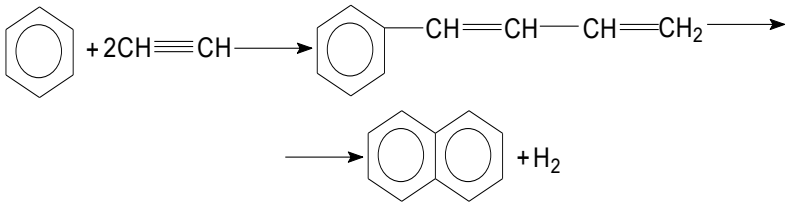
700 ^{0}C dan yuqori bo‘lgan haroratda va atmosfera bosimi ostida dien sintezi uncha ko‘p bo‘lmagan darajada amalga oshadi, radikal zanjirli o‘zgarish asosiy ahamiyat kasb etadi (kreking, degidrokondensatsiya va boshqalar).

Atsetilenning zanjirli parchalanishini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Alkadienlar va atsetilenning termik o‘zgarishi natijasida katta molekulyar massali o‘ta to‘yinmagan birikmalar va arenlar hosil bo‘ladi.

Arenlar va alkenlar (alkinlar)ning kondensatsiyalanishidan almashingan va polikondensirlangan arenlar hosil bo‘ladi:

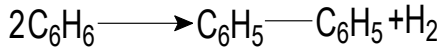


Alken va alkadienlarning degidrokondensatsiyasi, o‘ta to‘yinmagan birikmalarning dien sintezi va siklozatsiyasi neft fraksiyalari uglevodordlarning termik o‘zgarishlari maxsulotlarining aromatlashishiga olib keladigan oraliq bosqichlar bo‘lib hisoblanadi.

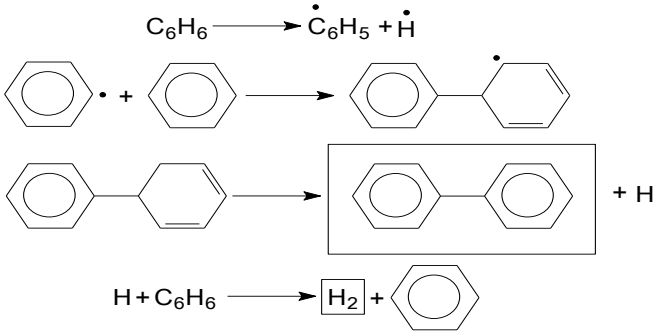
Arenlarning o‘zgarishlari. Arenlarning termik barqarorligi ularning tuzilishiga qarab kuchli o‘zgaradi. Almashinmagan va metilalmashgan benzol va naftalinlar alkanlarga qaraganda ancha barqarordir. Termodinamik nuqtai nazardan almashinmagan arenlarning elementlargacha parchalanishi, juda yuqori haroratda esa aren halqasining ochilishi sodir bo‘lishi mumkin.

Ammo juda yuqori haroratda sodir bo‘ladigan elektrokrekingni nazarga olmasa almashinmagan arenlar deyarli faqat degidrokondensatsiyaga duchor bo‘ladilar. Halqa bilan ta’sirlashgan C–C bog‘li alkilalmashingan arenlar alkanlarga qaraganda tezroq parchalanadilar. Bu molekuladagi bog‘lar orasidagi energiyaning taqsimlanishi bilan tushuntiriladi. Alkilaren uglevodorodlari o‘zgarishining asosiy yo‘nalishi bo‘lib alkan zanjirlarining krekingi va dealkillash hisoblanadi.

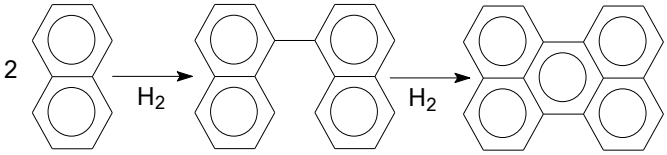
Termik jarayonlar sharotida difenil va vodorodni hosil qilish bilan boradigan benzolning degidrokondensatsiyasi, amalga oshiriladi:



Reaksiya mexanizimi radikal – zanjiri:

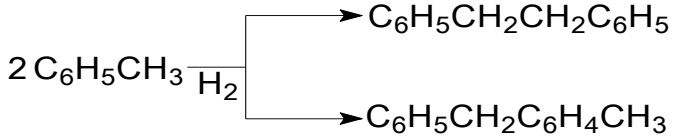


Naftalinning degidrokondensatsiyasi ham xuddi shunday sodir bo‘ladi:



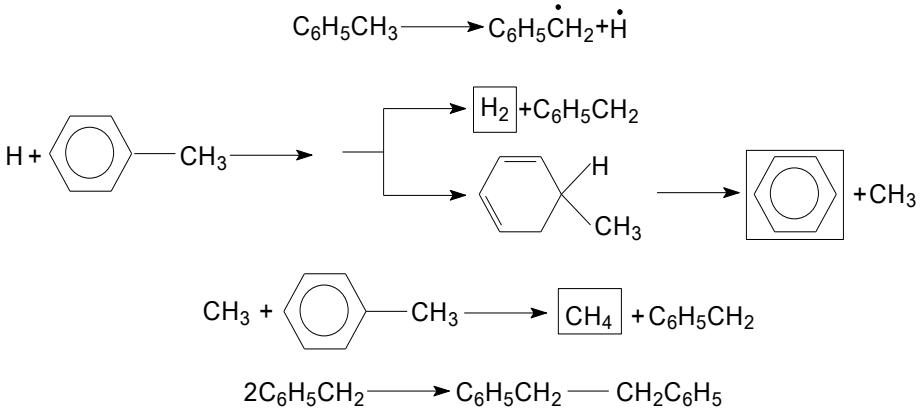
Arenlarning degidrokondensatsiyalanish reaksiyasi alkenlarning dien sintezi va degidrokondensatsiyasi bilan birga termik kreking va pirolizdagi koks hosil qilish jarayonlarining asosida yotadi.

Toluol, ham benzol kabi degidrokondensatsiyaga uchraydi.



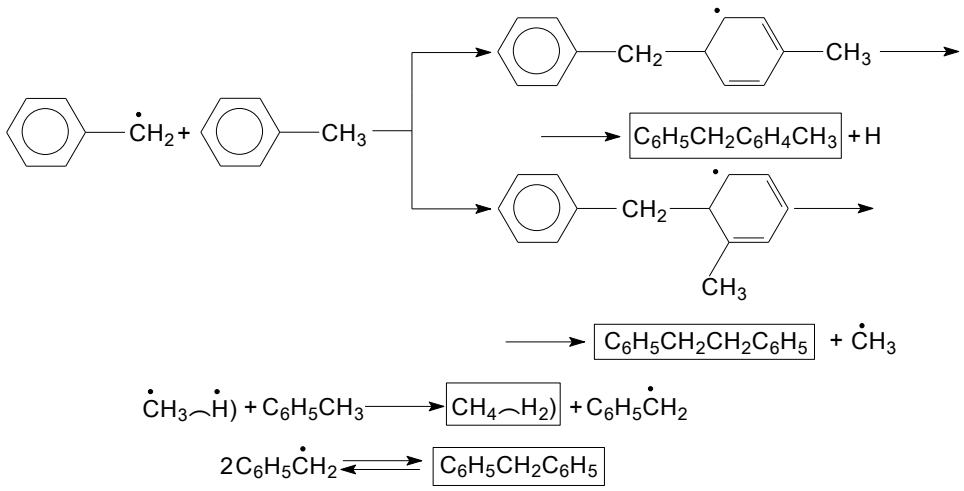
Degidrokondensatsiyada ajralib chiqqan vodorod hisobiga qisman demetillash boradi:

Boshlang‘ich davrda toluolning o‘zgarishi katta bo‘lmagan tezlik bilan boradi, chunki radikalli reaksiya zanjirli bo‘lmagan yo‘l bilan boradi:

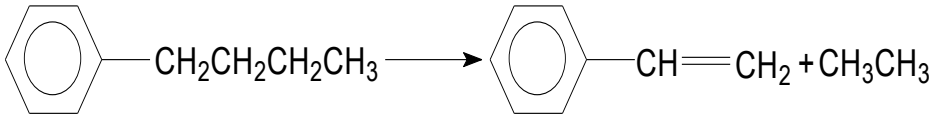


Benzil radikali ($C_6H_5CH_2$) ning faolligi kam va u asosan dibenzil hosil qilish bilan boradigan rekombinatsiya reaksiyalariga kirishadi buning natijasida zanjir uziladi.

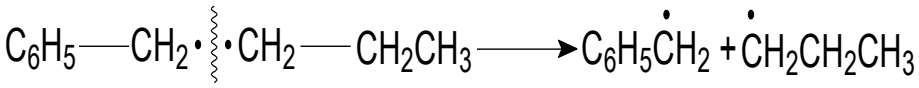
Jarayon chuqurlashgani sari dibenzil konsentratsiyasi oshadi. Dibenzilda alifatik C–C bog‘ining parchalanishi hamda zanjirli mexanizmning rivojlanishi xisobiga toluolning o‘zgarish tezligi oshadi:



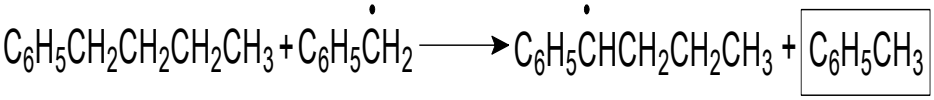
Uzun yon zanjirli arenlarning alkil hosilalari termik jarayonlar sharoitida alkil zanjirlarining parchalanishga duchor bo‘ladi:



Reaksiyani initsiirlash aromatik halqa bilan ta’sirlashgan eng kuchsiz S –S β–bog‘ning uzulishi bilan amalga oshadi:

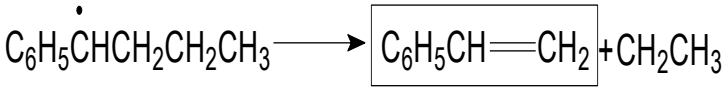


Faolligi kam bo‘lgan benzil radikallining dastlabki uglevodorod bilan reaksiyada alkan zanjirining α–uglerod atomidan eng bo‘sh bog‘langan vodorod atomining uzulishi sodir bo‘ladi:

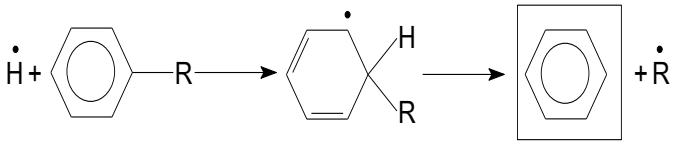


Faol alkil radikali (C_3H_7) ta’sirlashganda yon zanjirdagi xoxlagan vodorod atomining uzulishi sodir bo‘lishi mumkin.

Yangi hosil bo‘lgan radikalning parchalanishi alken o‘rinbosarli arenning va past molekulali alkil radikalining paydo bo‘lishiga olib keladi:



C_2H_5 radikalining daslaki uglevodorod bilan reaksiyasi uni oxirgi mahsulot C_2H_6 ga aylantirib zanjirning oxirida bo‘ladi. radikallarning C–H β – bog‘i bo‘yicha parchalanishda vodorod ajralib chiqadi. Vodorod atomining aren halqasiga birikishi alkil arenning dealkillanishiga olib keladi:



Shunday qilib, alkilarenlarni termik o‘zgarishlarning asosiy mahsulotlari bo‘lib stirol, alkan, alkanli zanjir krekingining boshqa mahsulotlari hamda kam miqdorda toluol va benzol hisoblanadi.

Uglevodorodlar aralashmalarning o‘zgarishlari. Sistemada sodir bo‘ladigan reaksiyalar doimo bir–biri bilan bog‘liq. Aralashmaning radikal zanjirli o‘zgarishlarini initsiirlash tezligini susaygan C–C β–bog‘larini saqlagan alken yoki alkilarenlar kabi eng beqaror komponentlarni radikallarga parchalanish reaksiyalari belgilaydi. Initsiirlash zanjirli jarayonning eng energiyani ko‘p talab qiladigan bosqichidir. Radikallarning keyingi o‘zgarishlari uncha katta bo‘lmagan faollanish energiyasi bilan sodir bo‘ladi. Initsiirlash tezligining oshishi tufayli uglevodorodlar aralashmasining termik parchalanishi ko‘p hollarda individual birikmalarning parchalanishiga qaraganda kattaroq tezlik bilan amalga oshadi. Ayrim uglevodorodlar initsiirlash tezligi kichik bo‘lganligi uchun sof holda zanjirli bo‘lmagan yo‘l bilan parchalansa aralashmada ular zanjirli mehanizm bilan o‘zgarishi mumkin. Shunday qilib, uglevodorodlar aralashmasining termik reaksiyalari asosan zanjirli yo‘l bilan amalga oshadi.

Radikallarning hosil qiluvchi benzol, toluol, etilen propilen kabi uglevodorodlarning boshqa uglevodorodlar (alkanlar, sikloalkanlar;) bilan aralashmasining krekingini kuchli sekinlashi kuzatiladi. Masalan, fenil radikali benzolning parchalanishiga benzol molekulasiga birikib difenil radikalini hosil qiladi:

$$\dot{C}_6H_5 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5\dot{C}_6H_6$$

Agar benzol alkanlar bilan aralashmada bo‘lsa fenil radikali uchun bunday reaksiya ham mumkin bo‘ladi:

$$\dot{C}_6H_5 + RH \longrightarrow C_6H_6 + \dot{R}$$

Fenil radikalining alkan bilan o‘zaro ta’sir tezligi, benzol bilan o‘zaro ta’sir tezligidan yuqori bo‘lganligi sababli benzol deyarli sarflanmaydi.

Zanjirni rivojlanish bosqichida uglevodorodlarning o‘zaro ta’siri natijasida uglevodorodlar aralashmasining termik parchalanish mahsulotlarining tarkibi individual moddalarning parchalanish mahsulotlaridan farq qiladi.

4. Piroliz

Uglevodorodlar termik parchalanishining qonuniyatlari ma’lum darajada termik kreking sharoitidan (470–540 ^{0}C) piroliz sharoitida (700–1000 ^{0}C) o‘tganda o‘zgaradi. Harorat jarayon mexanizmiga va mahsulotlar tarkibiga ta’sir ko‘rsatadi.

Piroliz va krekingda sodir bo‘ladigan yig‘indi reaksiyalarni quyidagi uchta guruxga bo‘lish mumkin:

1) alkenlarning hosil bo‘lishiga olib keladigan kreking va degidrogenlanishining birlamchi reaksiyalari:

2) alkenlar o‘zgarishining ikkilamchi reaksiyalari polimerlanish va kondensatsiyalanish:

3) pirouglerod, vodorod va qisman atsetilen hosil bo‘ladigan to‘g‘ridan– to‘g‘ri molekulyar parchalanish reaksiyalari.

Pirolizning yuqori haroratlari sharoitida molekulalarning juda yuqori energoto‘yinganligida radikallar konsentratsiyasi oshadi. Bu zanjir uzunligining

kamayishiga va radikal– zanjirli bo‘lmagan parchalanish rolining oshishiga olib keladi. Radikal–zanjirli bo‘lmagan parchalanishda ayrim uglevodorodlar bir– biriga bog‘liq bo‘lmagan holda parchalanadilar.

Haroratning oshishi faollanish energiyasining qiymatlari ancha yuqori bo‘lgan reaksiyalarni tezlashtiradi, buning natijasida radikallarning turli reaksiyalar orasidagi nisbat o‘zgaradi. Energiyani kam talab qiladigan birikish reaksiyalariga nisbatan radikallar parchalanishining energiyani ko‘p talab qiladigan reaksiyalarning ahamiyati oshadi. Alkenlar o‘zgarishlarining ikkilamchi reaksiyalariga harorat ham ta’sir ko‘rsatadi. Faollanish energiyasining ancha past qiymatlari bilan xarakterlanadigan alkenlarning kondensatsiyalanish reaksiyalariga nisbatan yuqori faollanish energiyasi bilan amalga oshadigan alkenlarning parchalanishi harorat oshishi bilan ancha tezlashadi. Va nihoyat harorat piroliz reaksiyalarning asosiy guruhlari orasidagi nisbatni belgilaydi. (birlamchilar, ikkilamchilar va pirouglerodlarning hosil bo‘lishi). Bu reaksiya turlarining faollanish energiyasi qiymatlarini quyidagi qatorga joylashtirilish mumkin:

$$E_3 > E_1 > E_2$$

Bu yerda E_1–birlamchi reaksiyalarning faollanish energiyasi: E_2–ikkilamchi reaksiyalarning faollanish energiyasi: E_3–elementli parchalanishning faollanish energiyasi.

Agar termik jarayonning maqsadli vazifasi alkenlarni olish bo‘lsa, unda reaksiyani yuqori haroratda o‘tkazish kerakki birlamchi reaksiyalarning tezligi ikkilamchi jarayolarning tezligidan yuqori bo‘lsin. Ammo haroratni 900 ^{0}C dan yuqori ko‘tarish maqsadga muvofiq emas, chunki bunda ma’lum darajadagi tezlik bilan parchalanish reaksiyalari boshlanadi.

Past molekulali alkenlarni olish uchun jarayonni pastroq bosimda o‘tkazish kerak. Reaksiyalarning kam davom etishini ta’minlash uchun xomashyo oqimining katta tezliklarini talab qiluvchi jarayonning texnologik xususiyatlari ancha katta gidravlik qarshiliklarini yengish bilan bog‘liq, buning uchun reaksion zmeevikga kirish joyida oshirilgan bosimni vujudga keltiradilar. Uglevodorodlar bosimining pasayishini xomashyoni inert moddalar (odatda suv bug‘i bilan) yordamida suyultirish bilan erishiladi.

Uglevodordlar pirolizining tezligi molekulyar vodorod ishtirokida oshadi. Atomar vodorod bilan bir qatorda pirolizning zanjirli jarayonini olib boradigan metil radikali molekulyar vodorod ishtirokida ikkita parallel bo‘yicha tasirlashadi vodorod molekulasi va dastlabki uglevodorod, masalan geksan bilan:

$$\dot{C}H_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + \dot{H}$$

$$\dot{C}H_3 + C_6H_{14} \longrightarrow CH_4 + \dot{C}_6H_{13}$$

Birinchi reaksiyaning tezlik konstantasi 827^{0}C haroratda ikkinchisinikiga qaraganda bir tartib yuqori (H_2 = C_6H_{14}) konsentratsiyasi bir xil bo‘lganda). Metil radikalining alkenlar bilan reaksiyasi tezligi vodorod bilan o‘zaro ta’sir tezligidan pastdir (1–buten uchun tezlik konstantantasi 4 martaga farq qiladi).

Hosil bo‘layotgan atomar vodorod xomashyo uglevodorodlarining molekulalari bilan ta’sirlashadi. Bu reaksiyaning tezlik konstantasi uglevodorodlarning metil radikali bilan o‘zaro ta’sir tezlik konstantasida 2–3 tartibga ko‘pdir.

Natijada molekulyar vodorod piroliz yig‘indi jarayonining gomogen katalizatori rolini o‘ynaydi. Bundan tashqari, u vinil radikallari bilan ta’sirlashib dienlar hosil bo‘lish reaksiyasini ma’lum darajada yengadi va ularni etilenga birikishini oldini oladi. Buning natijasi bo‘lib kondensatsiyaning og‘ir mahsulotlarining chiqishining pasayishi hisoblanadi.

Suyuq fazadagi termik reaksiyalarning xususiyatlar

Atmosfera bosimida bir sm^3 gazda tahminan 10^{19}, xuddi shu hajmdagi suyuqlikda esa taxminan 10^{21} molekula mavjud. Gazda 10 MPa bosim ostida molekulalarning konsentratsiyasi qancha bo‘lsa suyuqlikdagi molekulalarning konsentratsiyasi ham xuddi shuncha bo‘ladi. Shuning uchun reaksiyalarni suyuq fazada o‘tkazish mono va bimolekulyar reaksiyalar tezligining nisbati nuqtai nazaridan ularni gazli fazada yuqori bosim ostida o‘tkazilganiga barovar bo‘ladi. Natijasida haroratlar teng bo‘lganda uglevodorodlar va neft mahsulotlarining suyuq fazali termik reaksiyasiyalari kondensatsiya mahsulotlarining ancha ko‘p chiqishiga va parchalanish maxsulotlarining kichik chiqishiga olib keladi. Suyuq fazadagi uglevodorodlarning o‘zgarishlarining yig‘indi natijasiga ma’lum darajadagi «katak effekti» va solvatlanish ta’sir ko‘rsatadi. Gaz fazada uglevodorod molekulalari radikallarga parchalanganda ular shu zumdayoq uzoqqa uchib ketadi. Suyuq fazada radikallar qo‘shni molekulalardan tuzilgan «katak» bilan qurshab olingan. Radikallarning kinetik mustaqqil zarrachalar bo‘ladigan masofaga yiroqlashtirish uchun qo‘shimcha aktivatsion to‘siqni yengish kerak bo‘ladi, bu aktivatsion to‘siq katakdan radikalni diffuziyasining faollanish energiyasiga tengdir. Boshqa tomondan esa rekombinatsiyalash uchun ham radikallar katakli effektni yengishi kerak.

Natijada suyuqlikdagi radikallarning yig‘indi konsentratsiyasi gaz fazasidagiday bo‘ladi. Ammo, agar radikallar massasi va faolligi jihatidan katta farq qilsa unda katak effekti radikallarning statsionar konsentratsiyasini o‘zgartirishi mumkin, bu esa gaz fazadagi reaksiyaga nisbatan suyuq fazali reaksiyaning faollanish energiyasining o‘zgarishiga olib keladi.

Solvatlanish qutbli zarrachalarning o‘zaro ta’sir etish tezligiga ancha ta’sir ko‘rsatadi. Suyuq fazali radikal reaksiyalarning tezligi solvatlanishga deyarli bog‘liq emas.

5. Neft koksining hosil bo‘lishi

Koks suyuq fazali termik jarayonlarida hosil bo‘ladi. Bir qator hollarda masalan termik krekingda u noxush qo‘shimcha mahsulot bo‘lib hisoblanadi. Boshqa tomondan xalq ho‘jaligida katta ahamiyatga ega bo‘lgan koks olish uchun mahsus ishlab chiqilgan jarayonlar mavjud. Uni qaytaruvchi sifatida kimyoviy texnologiyada, anod ishlab chiqarish uchun metallurgiya, aviatsion va raketa texnikasida (Be_2S; TiC), abrazivlar va o‘tga chidamlilarni ishlab chiqarish (SiC; B_4C; TiS), yadro energetikasida (V_4S, ZrC), konstruksion uglegrafitli materallarni olish uchun qo‘llaydilar.

Neft koksi bu uglerodning miqdori yuqori zichligi 1400–1500 kg/ m^3 bo‘lgan qattiq moddadir. Koksdagi C:H ning atom nisbati 1,1–4 ni tashkil qiladi. U neft qoldiqlarini suyuq fazali termik qayta ishlash natijasida quyida sxema bo‘yicha hosil bo‘ladi:

Arenlar → smolalar → asfaltenlar → koks → grafit

Alkan, sikloalkan va alkenlar ham koks hosil qilishiga qobilyatlidir, ammo bevosita emas, balki chuqur o‘zgarishlar va aromatlash jarayonida.

Arenlarni koksga so‘ngra esa grafitga o‘tishi termodinamik nuqtai–nazardan qonuniyatlidir, chunki u erkin energiya sathining pasayishi bilan sodir bo‘ladi. *Benzol → naftalin → antratsen → piren → grafit* qatorida bitta uglerod atomiga erkin energiyaning zahirasi (kJda) quyidagi tartibda kamayadi: 20,6 → 19,8 → 18,8 → 16,8 → 0.

Koks olish uchun xomashyo bo‘lib og‘ir neft qoldiqlari xizmat qiladi. ularning tarkibi va molekulalarning tuzulishi yuqoridagi bobda batafsil ko‘rib chiqilgan.

Kokslashda (400–500^{0}C) og‘ir neft qoldiqlari asosiy komponentlarining (moylar, smolalar, asfaltenlarning) quyidagi o‘zgarishlari sodir bo‘ladi:

Moylarning parafin naftenli qismi suyuq va gaz holidagi mahsulotlargacha krekinglanadi. Moylarning mono va bitsikloaromatik uglevodorodlari ikkita yo‘l bilan ta’sirlashadi. Parafin–naftenli uglevodorodlar kabi ular krekingga duchor bo‘lishi mumkin. Shu bilan birga molekulalarda harakatchan vodorod atomli naften halqalarining borligi tufayli vodorodni qayta taqsimlash reaksiyalari ham sodir bo‘lishi mumkin. Bu jarayon natijasida molekulaning bir qismi to‘yingan uglevodorodlarga aylanadi va krekinglanadi, boshqa qismi esa ancha aromatli bo‘lib asfaltenlarning qattiq fazasini to‘ldiradi.

Smolalar gaz holdagi va suyuq mahsulotlargacha qisman krekinglanadi.

Smolalali komponentlarning asosiy qismi esa dealkillanadi va kislorod saqlagan funksional guruhlarni yo‘qotadi. Buning natijasida aromatiklik darajasi oshadi va smolalar asfaltenlarga aylanadi.

Harorat 300 ^{0}C dan yuqori bo‘lganda asfaltenlar gaz, suyuq mahsulotlar va koksning hosil bo‘lishi bilan parchalanadilar. Neft va uning qoldiqlarida asfaltenlar solvatli qobiq borligi tufayli mayin dispersli holatda bo‘ladi. Kokslash sharoitida asfaltenlar solvatli qobiqdan (u krekingga duchor bo‘ladi) maxrum bo‘ladilar, alkil o‘rinbosarlarini va funksional guruhlarni yo‘qotadilar. Molekulalar orasidagi masofa kichrayadi, assotsiatlar ixchamroq bo‘ladi, ularning disparsli tortishish energiyasi oshadi, buning natijasida ular birin–ketin vodorodni yo‘qotgan sari karbenlar, karboidlar va koksga aylanadi.

Rentgenografik tahlil ma’lumotlariga ko‘ra koks tuzilishi va o‘lchamlari bilan asfalten assotsiatlariga o‘xshagan tartibsiz joylashgan uch o‘lchamli tartiblashmagan kristallitlarning aglomeratlaridan tarkib topgan bo‘lib, qatlamlar orasidagi masofa esa kichikroq (0,348 – 0,350 n.m.) bo‘ladi. 400^{0}C dan boshlab qatlamli blok strukturalarining qalinligi oshadi, bu asfalten yangi hosil bo‘layotgan molekulalari hisobiga kristallitlarning qurib bitkazilishi bilan tushuntiriladi.

Koksda vodorodning borligi mumkin metil o‘rinbosarlarning ham grafitga o‘xshagan uch o‘lchamli tartiblashgan strukturani hosil bo‘lishiga imkon bermayotgandir. Bunday tartiblashish barcha vodorod deyarli chiqarib yuborilgandan keyin 1200–1500 ^{0}C dan yuqori bo‘lgan haroratda vujudga keladi.

Neft va neft fraksiyalari termik qayta ishlashning sanoat jarayonlari

Neftni termik qayta ishlashning asosiy jarayonlari bu termik kreking, piroliz va kokslash hisoblanadi.

Termik jarayonni o‘tkazish sharoitlariga qarab xomashyo turli agregat holatlarda bo‘ladi: piroliz gaz fazali reaksiya kabi o‘tadi, neft qoldiqlarini kokslash suyuq fazada amalga oshadi, og‘ir xomashyoning termik krekingida gaz va suyuq faza mavjud bo‘lishi mumkin.

Termik kreking. Termik kreking jarayonini sanoatda 1912–yildan beri qo‘llayaptilar. Uning dastlabki vazifasi bo‘lib avtomobil benzinini olish bo‘lgan. Ammo motor yoqilg‘isining sifatiga talablar oshgani sababli 60– yillarda uning o‘rnini katalitik kreking to‘liq egalab oldi.

Hozirgi vaqtda neftni qayta ishlash og‘ir qoldiqlarining termik krekingini vakuumli gazoyl (termogazoylning) yoki kam qovushqoqligi qozonxona yoqilg‘isini (mazutning kreking qoldiqning) olish maqsadida o‘tkazadilar.

Termik krekingning turli–tuman sxemalari mavjud. Qozonxona yoqilg‘isining asosan qovushqoqligini pasaytirishga yo‘naltirilgan termik kreking varianti dunyo amalyotiga «visbreking» (engil kreking) nomini olgan. Jarayon 450 –480^{0}C haroratda 2–5 MPa bosim ostida amalga oshiriladi. Bunda barqaror bo‘lmagan oltingugurt saqlagan birikmalar (vodorod sulfid, sulfidlar, disulfidlar) ning qisman chiqarib yuborishi amalga oshiriladi. Xomashyo bo‘lib neft qoldiqlari – yarim gudronlar, gudronlar, asfaltlar ekstrktlar, katalitik krekingning og‘ir gazoylari xizmat qiladilar. Visbrekingning asosiy mahsulotlari–uglevodorodli gaz, kreking–benzin, kerosin gazoylli fraksiya, termogazoyl va kreking qoldiq.

Quyida termik kreking jarayonida kreking qoldiq (1) va termogazoy (2)ning maksimal chiqilishi bilan maxsulotlarning (% da) chiqishi keltirilgan

47-jadval. ***Kreking jarayonida maxsulotlarning chiqishi***

Mahsulotlar	**Kreking qoldiq unumi % (1)**	**Termogazoyl unumi % (2)**
Uglerodli gaz	2,5	9,0
Barqarorlashishining boshi	3,4	3,0
Kreking –benzin	14,2	25,0
Kerosin –gazoylli fraksiya	3,9	–
Termogazoil	–	22,0
Kreking –qoldiq	74,4	39,0
Yo‘qotishlar	1,6	2,0

Asosan C_1–C_3 uglevodordlar bilan ifodalangan termik kreking gazi ko‘p miqdorda to‘yinmagan uglevodorodlarni saqlaydi. Uni neft kimyosi xomashyosi yoki yoqilg‘i sifatida ishlatadilar.

Benzin judda ko‘p alkenlarni saqlaydi, shu sababli u past kimyoviy barqarorlik bilan harakterlanadi. Oltingugurtli va azotli birikmalarning borligi, yuqori bo‘lmagan oktan soni (motor usuli bo‘yicha 60-66) kreking–benzinning dastlabki gidrotozalashsiz va riforminglashsiz motor yoqilg‘isining komponenti sifatida ishlatilishga imkon bermaydi.

Kerosin–gazoylli fraksiya (200–350^{0}C) flot mazutining qimmatligi komponenti bo‘lib hisoblanadi. Gidrotozalashdan keyin uni dizel yoqilg‘isining komponenti sifatida ham qo‘llaniladilar.

Termogazoyl (> 350 ^{0}C) katalitik kreking (gidrokreking) uchun va texnik uglerodni ishlab chiqarishda xomashyo bo‘lib hisoblanadi.

Kreking–qoldiqni qozonxona yoqilg‘isi sifatida ham ishlatadilar.

Oddiy haydalgan mazutga nisbatan mahsulot aromatlash natijasida kattaroq zichlik va yonish issiqligiga ega kam qovushqoqli qozonxona yoqilg‘isini olish uchun kreking qoldiqda biroz miqdorda nisbatan past molekulali gazoyilli fraksiyalardan qoldiradilar. Visbreking texnologiyasining tegishli o‘zgarishida qoldiqning qotish haroratini ham pasaytirish mumkin.

Hozirgi vaqtda visbreking yuqori qovushqoqli neft qoldiqlarini chuqur qayta ishlashning istiqbolli jarayonlaridan biri bo‘lib hisoblanadi. Uni neftni qayta ishlash sxemasiga kiritish vakumli gazoylni saralab olishni ancha oshirish va erituvchilarni ishlatmasdan tovar qozonxona yoqilg‘isini olishga imkon beradi.

48-jadval. ***Xom ashyoga nisbatan visbreking qoldig‘ining xarakteristikasi***

Ko‘rsatgichlar	**Dastlabki xomashyo**	**Visbreking Qoldig‘i**
Zichlik ρ_{15}^{15}	1,009	1,033
Oltingugurtning miqdori, %	3,5	3,7
50^{0}C da kinematik qovushqoqlik mm^2/s	46000	16000
Konratson bo‘yicha kokislanishi, %	17,0	23,0

Piroliz. Uglevodorodli xomashyosi piroliz jarayonining asosiy maqsadi quyi alkenlarni olishdir. Jarayonni 800–900^{0}C da atmosfera bosimiga yaqin bo‘lgan bosimda o‘tkazadilar.

Uglevodorodlarning parsial bosimini pasaytirish uchun xomashyoni odatda suv bug‘i bilan suyultiradilar. Etilenni ishlab chiqarish uchun optimal xomashyo bu etandir. Bunda etelenning chiqishi 80% ni tashkil qiladi. Normal tuzulishli alkanlarning pirolizida ham etelening ancha katta chiqishi kuzatiladi: propandan–48 % gacha, butandan 45 % gacha. Tarmoqlangan alkanlar pirolizlanganda asosan C_3–C_4 alkenlar va alkadienlar, yuqori haroratda esa allen hamda metilatsetilen hosil bo‘ladi. Sikloalkan va arenlar pirolizlanganda quyi alkenlarning chiqishi uncha katta emas.

Piroliz xomashyosini tanlashda muhim omil bo‘lib arzonligi hisoblanadi. Turli mamlakatlarda bu neft va gazni qayta ishlashning shakllangan usullar bilan aniqlanadi. AQSH da etilen umumiy hajmining 70 % gaz holdagi uglevodorodlardan asosan, etandan tabiiy va yo‘ldosh gazlardan ishlab chiqariladi. HDM da, G‘arbiy Evropa mamlakatlari va Yaponiyada teskarisi, etilenning asosiy qismini oddiy haydalgan benzinlar va gazoyllarni pirolizlab oladilar. Benzinlarni pirolizlaganda C_2–C_4 alkenlar va butadien bilan qatorda metan vodorodli fraksiya, alken, sikloalken,

aren va boshqa komponentlarni saqlagan ko‘p miqdordagi suyuq maxsulotlar hosil bo‘ladi.

Kerosin gazoylli fraksiyalar pirolizlanganda etilenning chiqishi 16–23% ni, propilenning chiqishi 15% yaqin, suyuq maxsulotlarni esa taxminan 50% ni tashkil qiladi.

Oddiy haydash benzinlarning narxi oshishi va ularning resurslari yetarli bo‘lmaganligi sababli piroliz xomashyosi balansida tabiiy va yo‘ldosh gazlar hamda gaz kondensatlaridan ajralib olingan benzinlli fraksiyalar ulushining oshishi kuzatiladi. Piroliz xomashyosi sifatida neftkimyosining ikkilamchi mahsulotlari keng qo‘llanilayapdi. Asosan bu riforming benzinidan aromatik uglevodorodlarni ajratib chiqargandan keyin olinadigan benzin– rafinatlarga talluqlidir. Gazkondensatli benzin oddiy haydalganga qaraganda qo‘p miqdorda arenlarni saqlaydi, benzin – rafinat esa –izoalkanlarni shuning uchun ulardan etilen chiqishi oddiy haydash benzinidan olinganga nisbatan 10 % ga kamdir.

Hozirgi vaqtda piroliz jarayoniga og‘irroq uglevodorodli xomashyoni ham jalb etish barqaror tendensiyasi kuzatilmoqda. Bu xomashyo ko‘p miqdorda kondensirlangan aren va sikloalkanlarni (40–50 % gacha) saqlaydi, bu zimeevikning ortiqcharoq kokslanishiga etilen chiqishining kamayishiga va ko‘p miqdordagi og‘ir fraksiyalarga olib keladi. Bunday xomashyoning pirolizi nisbatan yumshoq sharoitlarda amalga oshiriladi: harorat 800–820 % muloqot vaqti 0,4– 0,5 sekund va xomashyoni suv bug‘i bilan ko‘p suyultirish (80–100 % gacha).

49-jadval. ***Turli tarkibli benzinlarni pirolizlaganda mahsulotlarning chiqishi***

Mahsulot	**Unumi %**	**Mahsulot**	**Unumi %**
Metan	12–16	Fraksiya C_4	5–12
Etilen	22–32	Arenlar C_6 –C_8	6–13
Propilen	10–17	Og‘ir smola	4–8

Og‘ir neft distillyatlarining piroliz jarayonlarini jadallashtirish uchun ularning dastlabki gidrokatalitik tozalashni: gidrotozalash, gidrodearomatlash, gidrokreking va ekstraktiv dearomatlashni o‘tkazadilar. Politslik arenlar miqdorining kamayishi koks hosil qilishni pasaytiradi va jarayonni qattiqroq sharoitda o‘tkazishiga imkon beradi.

Dearomatlashgan xomashyo pirolizlaganda olinadigan alkenlarning miqdori, oddiy haydash benzinidan olingan alkenlarning miqdoriga teng bo‘ladi. Piroliz uchun xomashyo sifatida vakumli gazoylni tayyorlashning turli sxemalarni solishtirishda tadqiqotchilarning ta’kidlashicha gidrokrekingning birinchi pog‘onasida vodorodning 15 MPa bosimi ostidagi chuqur gidrogenlash sxemasi eng qulay deb topiladi.

Shunday qilib, etilen va propilenni olish uchun eng yaxshi xomashyo bo‘lib gaz holidagi C_2 – C_4 uglevodorodlari hisoblanadi. Ammo boshqa mahsulotlarning assortimenti benzin va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarning pirolizidagi mahsulotlarnikidan solishtirib bo‘lmas darajada kambag‘alroqdir. Xomashyo narxi etilen tannarxining taxminan 70 % ni tashkil qilgani uchun xomashyoni tanlash muhim iqtisodiy vazifa bo‘lib hisoblanadi va uning arzonligi, narxi va barcha hosil bo‘ladigan qo‘shimcha mahsulotlarni sotish imkonyati bilan belgilanadi.

50-jadval. ***Uglevodorodli xom ashyosining piroliz mahsulotlari tarkibi***

Komponentlar	Oddiy haydash benzini	Vakuumli gazoyl	
		Dastlabki	Gidrokrekingdan keyin
CH_4	15,6	7,6	10,1
C_2H_4	26,0	17,6	26,2
C_3H_6	14,0	10,9	13,1
C_4H_8	4,3	4,0	4,4
C_4H_6	3,8	3,5	4,7
Pirokondensat	23,1	17,0	19,8
benzol	7,0	3,0	5,0
toluol	4,5	2,0	2,2
Og‘ir smola (> 200 ^{0}C)	5,8	34,1	16,6

Xomashyo bazasini kengaytirish zarurligi, xomashyo sarfini, hamda solishtirma energetik va moddiy sarflarni qisqartirish jarayonning yangi modifikatsiyalarini ishlab chiqarishga olib keladi. Jarayonning bu yangi modifikatsiyalari asosan og‘ir turdagi uglevodorodli xomashyoning piroliziga mo‘ljallangan. Pirinsipial yangi jarayonlar qatoriga birinchi navbatda quyidagilar kiradi:

– geterogen katalizatorlar ishtirokida piroliz (katalitik piroliz);
– gomogen initsirlaydigan qo‘shimchalar ishtirokida piroliz;
– gaz holidagi issiqlik tashuvchilar qo‘llanadigan yuqori haroratli piroliz;
– metall va ular tuzlar suyuqlanmasida piroliz;
– termokontaktli jarayonlar.

Tekshirilgan katalizatorlardan kaliy vanadati, indiy oksidi, temirxromli oksidi (88 % Fe_2O_3+ 7 % Cr_2O_3) va boshqa katalitik piroliz jarayonida eng katta faollikni ko‘rsatadi.

Koks hosil qilishni kamaytirish uchun katalizator tarkibiga modifikatorlar K_2SO_3, K_2SO_4, $Fe(NO_3)_2$ va H_3BO_3 ni kiritishni tavsiya etadilar. Dastlabki xomashyoni odatdagi pirolizdagi kabi, suv bug‘i bilan suyuultiradilar, ammo katalitik jarayonda suv bug‘i uglevodorodli xomashyoli parsial bosimini nafaqat pasaytiradi balki uglevodorodlarning parchalanish reaksiyalarida qatnashib o‘zgarish darajasini oshiradi.

Faraz qilishlaricha suv katalizator yuzasida dissotsiativ adsorbsiyaga duchor bo‘ladi va faol radikallarni qo‘shimcha generatsiyalaydi (hosil qiladi). Oddiy haydash benzinlarining geterogen – katalitik pirolizi nokattalitikga qaraganda pastroq haroratda 830–840^{0}C o‘rniga 780^{0}C) amalga oshadi va alkenlar chiqishining yig‘indisi odatdagi piroliznikiga qaraganda 10 % ga yuqori bo‘ladi (53% o‘rnida 60 – 63%). Vakumli gazoyl kabi og‘irroq neft fraksiyalarning katalitik pirolizini dastlabki gidrokreking bilan o‘tkazishni tavsiya etadilar.

Initsirlangan jarayonda piroliz reaksiyasining gomogen initsiatorlari sifatida bir qator moddalar: galogenlar va galogensaqlagan moddalar (asosan *HCl*), vodorod va organik moddalar peroksidlari, oltingugurt va oltingugurt saqlagan moddalar, vodorod va termik parchalanishda vodorodni hosil qiladigan moddalar o‘rganilgan va taklif qilingan. Initsiatorlarni qo‘llash xomashyo parchalanishining birlamchi reaksiyalarini tezlatishga va etilenning chiqishini oshirishga imkon beradi. Vodorod ishtirokidagi pirolizni (gidropiroliz) vodorodning 2,0 –2,5 MPa bosimi ostida o‘tkazishini tavsiya etadilar. Alkenlar gidrokrekingining oldini olish uchun ta’sirlashuv vaqti 0,1 s atrofida bo‘lganda harorati 800 –900^{0}C bo‘lishi kerak. Vodorod jarayonining initsiatori sifatida ta’sir qiladi, etilenning chiqishini oshiradi. Hamda koks hosil qilishni va pirokondensatning og‘ir fraksiyalari chiqishini pasaytiradi Bu jarayonning kamchilligi bo‘lib vodorod sarfining ko‘plligi va metan chiqishining oshishi hisoblanadi. Oddiy haydash benzinining gidropiroliz 40 – 45 % gacha etilenni olishga imkon beradi. Bunda metanning chiqishi 34 % ni pirobenzinniki 20 % ni prokondensatning og‘ir fraksiyasiniki 2 –3 % ni tashkil qiladi xomashyo sifatida og‘ir fraksiyalarni (vakuumli gazoyl va boshqalar) hamda alken va hatto arenlarning miqdori ko‘p bo‘lgan fraksiyalarni qo‘llash mumkin. Xomashyoning og‘ir turlarini qayta ishlashning istiqbolli usullariga issiqlik tashuvchilarni: gaz holidagi (suv bug‘i, tutunli gaz, vodorod), suyuq (Rb, Vi, Cd, Sn, va boshqalar hamda ularning qotishlari va tuzlari) va qattiq kontaktlar (mayda donali koks, qum) ni qo‘llashni kiritishi mumkin. Bu jarayonlar tadqiqot va tajriba–sanoat sinash) bosqichidadir.

Kokslash. Kokslash jarayonining vazifasi neft koksini va keng fraksion tarkibli distillyatni olish bo‘lib hisoblanadi.

Neft koksi uchun xomashyo sifatida benzinsizlantirilgan neftlar; birlamchi qayta ishlashning qoldiqlarini kreking qoldiqlar, katalitik krekingning og‘ir gazoyllari, piroliz smolalari hamda tabiiy asfaltlar va moy ishlab chiqarishning chiqindilari (asfaltlar, ekstraktlar) qo‘llanilishi mumkin.

Jarayonning bir nechta modifikatsiyasi mavjud: kublarda davriy kokslash, isitilmaydigan kameralarga sekinlashgan kokslash, kukun holidagi koksning psevdosuyuqlantirilgan qatlamida kokslash. Sekinlashgan kokslash qurilmalarida yarim uzluksiz jarayon eng ko‘p tarqalgan.

Neft qoldiqlarining sekinlashgan kokslanishi 490–505^{0}C haroratda va 0,2 –0,3 MPa bosim ostida amalga oshadi. Kokslash natijasida neft koksidan tashqari gaz, benzin, o‘rta va og‘ir koks distillyatlarini oladilar. Maxsulotlarning chiqishi va ularning sifati xomashyoning kimyoviy va fraksion tarkibi hamda kokslash sharoitiga bog‘liq bo‘ladi.

Neftni birlamchi qayta ishlash qoldig‘idan koksning chiqishi 15–25 % ni; ikkilamchi mahsulotlardan esa 30 –35 % ni tashkil qiladi. Koks bilan birga ko‘p miqdorda qimmatli suyuq va gaz holidagi mahsulotlar hosil bo‘ladi, ularning xossalari termik kreking mahsulotlarining xarakrakteristikasiga yaqin. Ularning yig‘indi chiqishi dastlabki moddaga hisoblanganda 70 % ga etadi.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Termodinamik jarayon mohiyatini tushuntiring?
2. Neft koksi qachon hosil bo‘ladi?

3. Neftni termik o‘zgarishi deganda nimani tushunasiz?
4. Zanjirni iniitsirlash reaksiyasini yozing?
5. Radikallar reaksiyalari tezliklarining nisbati nimaga bog‘liq?
6. Gazli fazada uglevodorodlarning termik o‘zgarishlar qanday jarayon?
7. Sikloalkanlar o‘zgarishini tushuntiring?

5.2. NEFT VA GAZ TARKIBIDAGI UGLEVODORODLARNING TERMOKATALITIK O’ZGARISHLARI.

Oltingugurtli, yuqori oltingugurtli va yuqori parafinli neftlarni qayta ishlash uzluksiz ortib borayotgan sharoitda neft mahsulotlarini ishlab chiqarish hajmi, ular turlarining ko‘payishi va sifatining yaxshilanishi ikkilamchi va ayniqsa katalitik jarayonlarning tezroq rivojlanishini talab qiladi. Hozirgi vaqtda MDHda va Respublikamizda katalizatorlar yordamida neftni qayta ishlash natijasida kimyoviy sanoati mahsulotlarining taxminan 75 % ishlab chiqariladi. Yangi kimyoviy jarayonlardan 90 % dan ortig‘i katalizatorlarni ishlatishga asoslangan. Neftni qayta ishlashda yoqilg‘ilarni olish uchun quyidagi katalitik jarayonlar: katalitik kreking, katalitik riforming, gidrotozalash, alkillash, izomerlanish va gidrokrekinglar keng qo‘llaniladi. Gidrotozalash va gidrokrekingning katalitik jarayonlari yuqori sifatli neft moylari va parafinlarni ishlab chiqarish uchun qo‘llaniladi.

1. Kataliz va katalizatorlar to‘g‘risida umumiy ma’lumotlar

Katalizatorlarning reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan o‘zaro ta’siri xarakteriga qarab va oraliq mahsulotlarning turiga qarab reaksiyalar va tegishli ravishda katalizatorlar oksidlovchi– qaytaruvchi va kislotali – asosli bo‘ladi.

Ko‘pgina sanoat katalizatorlari bifunksional bo‘ladi, chunki oksidlovchi–qaytaruvchi katalizatorlar kislotali tashuvchining ustini qoplaydi. Boshqa tomondan, ko‘pgina sulfidlar va oksidlarning o‘zlari oksidlovchi–qaytaruvchi va kislotali–asosli faollikka ega.

Neftni qayta ishlash sanoatida faol yuzali qattiq jismning geterogen katalizi keng tarqalgan.

Katalizatorlarning faolligi, tanlanuvchanligi va barqarorligi. Bitta reaksiyaning o‘zi har xil katalizatorlar ishtirokida sodir bo‘lishi mumkin. Berilgan reaksiyaning tezligi katalizatorning tabiatiga qarab ularning faolligini xarakterlaydi. Masalan, etilenni gidrogenlash nisbiy tezlik konstantasi turli katalizatorlar ishtirokida quyidagicha bo‘ladi:

51-jadval.*Etilenni gidrogenlash nisbiy tezlik konstantasi*

Sr	1	Ni	13
Pt	100	Pd	1000

Shunday qilib, etilenni gidrogenlash uchun eng faol katalizator bo‘lib radiy xizmat qiladi.

Ko‘pchilik hollarda katalizator ishtirokida asosiy reaksiya bilan bir qatorda yana qator parallel va ketma-ket reaksiyalar sodir bo‘ladi. Maqsadli mahsulotga aylanadigan dastlabki moddalarning ulushi katalizatorning tanlovchanligini xarakterlaydi. Berilgan katalizatorda reaksiyaning tanlovchanligi jarayonning sharoitlariga bog‘liq bo‘ladi.

Katalizatorning muhim xossalaridan biri, uning vaqt ichida faolligini barqaror saqlab turish qobiliyati hisoblanadi. Gomogen katalizda suyuq katalizator ish jarayonida uning konsentratsiyasini kamaytiradigan mahsulotlarning to‘planishi natijasida faolsizlanadi.

Qattiq katalizatorlar faolligining pasayishi sabablari xilma–xildir. Qattiq katalizatorlar faolligining pasayishi ham fizikaviy ham kimyoviy o‘zgarishlarga olib keladi. Uzoq vaqt davomida harorat ta’sirida metallarning rekristallanishi sodir bo‘ladi, bu esa katalizator nisbiy yuzasining yoki faol markazlari sonining o‘zgarishiga olib keladi. Katalizatorning rekristallanishiga barqarorligini oshirish uchun uning tarkibiga rekristallanish tezligini pasaytiruvchi moddalarstruktura hosil qiluvchi promotorlar kiritiladi. Mexanik va termik ta’sirlar ham katalizator zarrachalarining asta–sekin yemirilishiga olib keladi.

Katalizatordagi kimyoviy o‘zgarishlarni ularning yuzasiga xomashyodagi qo‘shimchalar yoki ularning parchalanish mahsulotlarining xemosorbsiyasi keltirib chiqaradi. Katalizatorni zaharlovchi qo‘shimchalar zaharlar deyiladi. Neftni qayta ishlash jarayonida oltingugurt, azot va boshqa geteroatomlarning birikmalari hamda xomashyoda bo‘lgan metallorganik birikmalar zaharlar bo‘lib hisoblanadi. Uglevodorodlarni katalitik qayta ishlaganda katalizator yuzasida asta–sekin koks to‘planadi. Koks qatlamlari katalizatorning faol yuzasini qoplaydi va unga xomashyo molekulalarining yaqinlashishiga to‘sqinlik qiladi. Katalizatorning yuzasidan koks qatlamlarini havo kislorodi, CO_2 yoki suv bug‘i bilan regeneratsiya jarayonida yo‘qotiladi.

Oksidlanish–qaytarilish turidagi katalizatorlarning ta’sir qilish mexanizmlari. Katalitik reaksiyalarning xususiyati shundan iboratki, ta’sir etayotgan bog‘lar orasidagi elektronlarning almashinuvchi katalizator elektronlarining ishtirokida amalga oshiriladi. Oksidlanish qaytarilish raksiyalarining asosiy katalizatorlari oraliq d– metallar va yarim o‘tkazgichlar hisoblanadi.

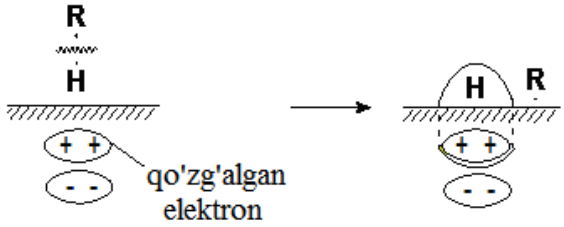
Oraliq d– metallarning (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Re, Ir, Pt va boshqalar) faolligi ulardagi d–qobiqning tugallanmaganligi bilan tushuntiriladi. Tugallanmagan d–orbitalning juftlashmagan elektroni «erkin valentlik» kabi ta’sir etadi, ma’lum darajada o‘zini erkin radikalday tutadi. Agar adsorbsiyalangan molekula bo‘sh orbitalga ega bo‘lsa, unda molekulaning vakant (bo‘sh) orbitallariga metalldan elektron o‘tishi hisobiga kovalent bog‘ hosil bo‘ladi. Agar metallning yuzasi adsorbsiyalangan zarrachaga nisbatan elektronga moyilligi ko‘proq bo‘lsa, unda elektronning molekuladan metallga o‘tishi amalga oshadi. Bu ikkita chekka mexanizmlar orasida turli o‘tish shakllari bo‘lishi mumkin. Taxmin qilishlaricha, hosil bo‘lgan yuzadagi xemosorbsiyalangan birikmalar ko‘p jihatdan kompleks birikmalarga o‘xshaydi. Hozirgi vaqtda bu taxminga asoslanib xemosorbsiyalangan molekulalarning yuqori reaksion qobiliyatini megandlar maydoni nazariyasi

yordamida tushuntirishga hamda organik molekulalarning katalizator bilan hosil qilgan bog‘ π – bog‘lar deb talqin qilishga urunishlar mavjud.

Taqsimlanmagan elektron juftiga ega bo‘lgan molekulaning katalizator bilan oraliq birikmani hosil qilishi molekuladan metallning tugallanmagan orbitaliga zaryadni o‘tkazish yo‘li bilan, ya’ni zaryadni o‘tkazish kompleksini hosil qilish bilan amalga oshishi mumkin. Bu turdagi birikmalarni molekulyarli donor–akseptor birikmalar deb qarash mumkin. Zaryadni o‘tkazish bilan bog‘liq bo‘lgan komplekslardagi vujudga keladigan bog‘lanish qutbli xarakterga ega.

Yarim o‘tkazgichlar (oksidlar, nikel, molibden, volfram va ba’zi bir boshqa oraliq d–metallarning sulfidlari) holida erkin valentliklar (erkin elektronlar va elektron tuynuklar) kristall panjara yuzasida atomlarning to‘liq koordinatsiyalanmaganligi tufayli hamda yarim o‘tkazgichlardagi kristallarda turli kamchiliklar borligi natijasida vujudga keladi. Masalan, kation mavjud bo‘lmagan kristall tuguni o‘zini manfiy zaryadday tutib, elektronlarni yaqin turgan tugunlarga itarib turadi. Buning natijasida elektronlar valent sohadan o‘tkazuvchanlik sohasiga siqib chiqarilishi mumkin. O‘tkazuvchanlik sohasida elektron (yoki tuynuk)larning paydo bo‘lishi kristallarda elektrodonor (yoki elektroakseptor) xossalariga ega bo‘lgan qo‘shimchalarning borligi hamda stexiometrik tarkibning buzilishi sabab bo‘la oladi. Kristall yuzasida o‘tkazuvchanlik elektronlari (yoki tuynuklari) erkin valentliklar yoki faol markazlar rolini bajaradi.

Uglevodorod molekulalarining yuzasidagi erkin elektronlar (tuynuk)lar o‘zaro ta’siri natijasida molekula dissotsilanishga duchor bo‘ladi:



19-rasm. Uglevodorod molekulalarining yuzasidagi erkin elektronlar (tuynuk)lar o‘zaro ta’siri

O‘zaro ta’sirlashishi natijasida molekulaning bir qismi katalizator bilan barqaror ikki elektronli bog‘ orqali, ikkinchisi esa kuchsiz bir elektronli bog‘ orqali bog‘lanadi. Elektron almashinishning uzluksiz sodir bo‘ladigan jarayonlar tufayli bu bog‘lanishlar bir–biriga o‘tib turishi mumkin. Hosil bo‘ladigan yuza birikmalarning kichik barqarorligi va yuqori reaksion qobiliyati ulardagi keyingi o‘zgarishlarining yuqori tezlikda borishiga sabab bo‘ladi.

Har qaysi molekula berilgan faol markaz bilan turli xil yo‘llar bilan ta’sirlashishi mumkin. Balladin nazariyasida ta’kidlangandek, bitta elementar katalitik aktda ikkita, uchta va undan ortiq markazlardan (dupletlar, multipletlar) tarkib topgan guruhlar qatnashishi mumkin. Shunday qilib, katalitik faollik katalizator yuzasidagi erkin valentliklar soni bilan to‘g‘ridan–to‘g‘ri bog‘liq.

Oksidlanish–qaytarilish katalizatorlarini riforming, gidrotozalash va gidrokreking jarayonlarida gidrogenlash–degidrogenlash reaksiyalarining tezligini oshirish uchun ishlatadilar.

Kislotali kataliz. Neftni qayta ishlash sanoatida suyuq va qattiq kislotali kataliz keng qo‘llaniladi. Kislotalarning katalitik ta’siri ularning uglevodorodlar bilan o‘zaro ta’sir etib karboniy ionlari yoki karbokationlar deb ataladigan kationlarning hosil bo‘lishi bilan belgilanadi. Odatda karbokationlar katalizatorlardan (kislota HX) to‘yinmagan uglevodorod molekulasiga proton birikkanda hosil bo‘ladi:

$$HX + CH_3CH{=}CHR \rightarrow CH_3CH_2\overset{+}{C}HR + X^-.$$

Katalizatorning kislotaligi ancha yuqori bo‘lganda karbokationlar alkan yoki sikloalkanlardan katalizator (Lyuis kislotasi) ta’sirida molekuladagi bog‘larning geterolitik uzilish yo‘li bilan ham hosil bo‘ladi:

$$C_nH_{2n+2} + L \rightarrow (C\ nH_{2n+1})^+ + LH^-$$

Karbokationlar – reaksion qobiliyati kuchli bo‘lgan moddalardir. Ionli reaksiyalarning tezlik konstantalari shunga o‘xshagan radikalli reaksiyalarnikidan ancha yuqoridir. Karbokationlarning nisbiy barqarorligi to‘g‘risida ularning hosil bo‘lish issiqligi bo‘yicha xulosa chiqarish mumkin (kJ/mol)

52-jadval. ***Karbokationlarning nisbiy barqarorligi to‘g‘risida ularning hosil bo‘lish issiqlig***i

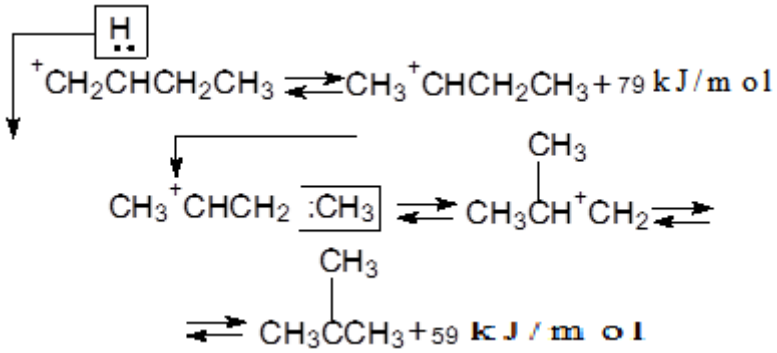
$\overset{+}{C}H_3$	1092	$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$	765
$CH_3\overset{+}{C}H_2$	916	$(CH_3)_3\overset{+}{C}$	706
$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2$	869	$\overset{+}{C}_6H_5$	1105
$CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$	844	$C_6H_5\overset{+}{C}H_2$	897

Karbokationlar barqarorligi quyidagi ketma–ketlikda amalga oshadi: birlamchi < ikkilamchi < uchlamchi.

Karbokationlarning radikallarga o‘xshab asosiy reaksiyalari bo‘lib β–qoidaga binoan monomolekulyar parchalanishi va biomolekulyar o‘rin olish hamda birikish reaksiyalari hisoblanadi. Karbokationlarning radikallardan asosiy farqi ularning izomerlanishga qobiliyati yuqoriligidir, bu hol esa birlamchidan ikkilamchi va uchlamchiga o‘tish vaqtida erkin energiya zahirasining kamayishi bilan tushuntiriladi.

Kislotali katalizatorlardan neftni qayta ishlash va neft kimyoviy sanoatida eng ko‘p qo‘llanadigani bu alyumosilikatlar, alyuminiy, bor, surma galogenidlari, alyuminiy oksidi, ba’zi oraliq d – metallarning sulfidlari hamda qator protonli kislotalardir. Kislotali katalizatorlar katalitik kreking, katalitik riforming, izomerlanish va boshqa jarayonlarda karbokationli mexanizm bilan boradigan reaksiyalarni tezlashtirish uchun ishlatiladi.

Karbokationlarning reaksiyalari. Izomerlanish. Karbokationlarning izomerlanishi gidrid ionning hamda metilanionning ko‘chirilish natijasida sodir bo‘lishi mumkin:



β – bog‘ bo‘yicha parchalanish. Karbokationlarning parchalanishi odatda eng kuchsiz C–C β–bog‘lanish bo‘yicha boradi. Reaksiya ekzotermik:

$$^{+}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2\text{-}CH_2 + {}^{+}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \quad \text{- 92 kJ/mol, 33,070 kkal}$$

Parchalanishga moyillik birlamchi iondan ikkilamchiga, ikkilamchidan esa uchlamchiga o‘tganda pasayadi. Agar birlamchi oktil kationning parchalanishi uchun 92 kj/mol energiya kerak bo‘lsa, ikkilamchi oktil kation uchun esa 176 kj/mol sarflash kerak bo‘ladi.

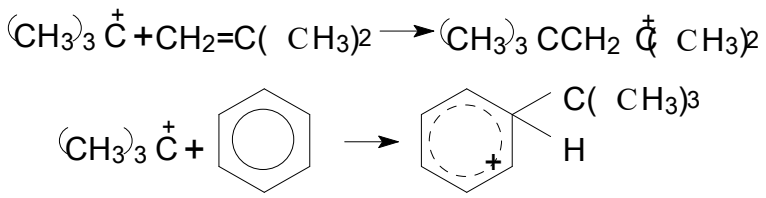
Agar reaksiya natijasida birlamchi emas, balki ikkilamchi yoki uchlamchi ion hosil bo‘lsa parchalanishga moyillik oshadi:

$$CH_3CH_2{}^{+}CHCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + {}^{+}C(CH_3)_2CH_2CH_3 \quad -21\ \text{kJ/mol}$$

Parchalanish va izomerlanish entalpiyasini solishtirish shuni ko‘rsatdiki, ko‘pchilik holarda izomerlanish parchalanishdan oldin sodir bo‘lishi kerak. Uchlamchi karbokationlar asosan hosil bo‘lishi va ularning barqarorligi alkanlarning katalitik krekingida izostrukturalarning to‘planishiga olib keladi.

Karbokationlarning alken va arenlarga birikishi. Bu reaksiya karbokationning parchalanishiga teskari bo‘lgan reaksiyadir:



Shuning uchun issiqlik effektining o‘zgarishi parchalanish reaksiyasiga teskaridir.

Alken molekulasiga yoki katalizatorning anioniga protonni uzatish. Masalan:

$$^{+}CH_2CH(CH_3)\ CH_3 + CH_3CH{=}CHCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)\ CH_3 + CH_3{}^{+}CHCH_2CH_3 \quad +73\ \text{kJ/mol}$$

Birlamchi karbokationdan proton yaralib chiqish natijada uchlamchi karbokation hosil bo‘lsa, bunday reaksiya energetik jihatdan eng qulaydir. Katalizatorga proton uzatilganda zanjirning uzilishi sodir bo‘ladi.

Uglevodorod molekulasidan gidrid–ionning uzilishi. Masalan:

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 + CH_3(CH_3)CH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_3C(CH_3)CH_3 + 41\ kJ/mol$$

Odatda bunday yo‘l bilan zanjirning uzatilishi amalga oshiriladi.

Uglevodorod molekulasidan gidrid – ionning uzilish reaksiyasida karbokationning faolligi ham quyidagi qatorda pasayadi:

$$R^+_{birl.} > R^+_{ikkil.} > R^+_{uchl.}$$

Karbokationli reaksiyalar doimo yo suyuq fazada yoki qattiq katalizator yuzasida sodir bo‘ladi. Eritmada solvatlanish va qattiq yuzadagi reaksiya vaqtidagi ionlar adsorbsiyalanish reaksiyasining issiqlik effektini ancha o‘zgartiradi. Natijada real jarayonlarda har xil karbokationlar reaksiyalarining issiqlik effektlarining nisbatlari gaz fazadagi hisoblab chiqilgan nisbatlardan keskin farq qilishi mumkin.

2. Katalitik kreking

Katalitik kreking og‘ir distillyatli neft fraksiyalarining motor yoqilg‘isiga va neft kimyosi xomashyosiga katalitik destruktiv aylanishi hamda texnik uglerod va koks ishlab chiqarish jarayonidir. Jarayon alyumosilikatli katalizatorlar ishtirokida 450–530 ^{0}C haroratda va 0,07– 0,3 MPa bosimda amalga oshiriladi.

Katalitik krekingning ko‘pchilik reaksiyalari mexanizmi zanjirli karbokationli nazariya doirasida qoniqarli tushuntiriladi. Katalitik kreking sharoitida karbokationlar faqat karbokation – manfiy zaryadlangan yuzaning faol markazi ionli juftlar holida bo‘lishi mumkin.

Jarayonning kimyoviy asoslari. Katalitik krekingda sodir bo‘ladigan jarayonlarning mohiyati quyidagi reaksiyalarda mujassam bo‘ladi:

– yuqori molekulali uglevodorodlarni parchalash (kreking);

– izomerlanish;

– sikloalkanlarning arenlargacha degidrogenlash.

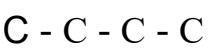
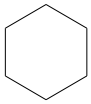
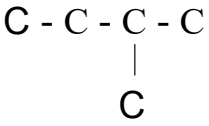
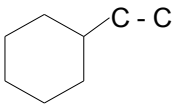
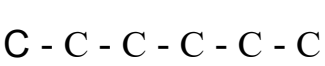
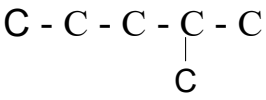
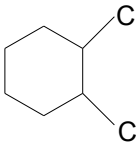
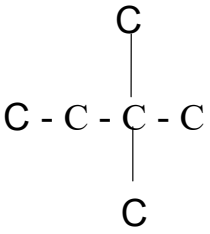
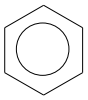
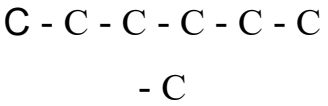
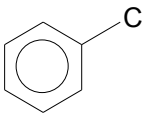
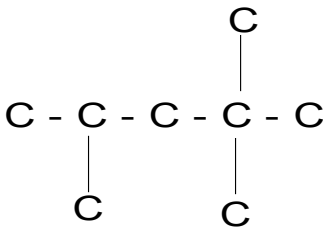
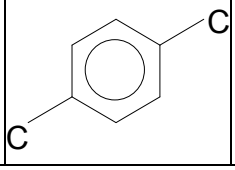
Og‘ir neft xomashyosining destruksiyasi ochiq rangli motor yoqilg‘ilarining qo‘shimcha miqdorining hosil bo‘lishiga olib keladi, ulardan eng katta ahamiyatga ega bo‘lganni benzindir. Barcha uch turdagi reaksiyalarning amalga oshirilishi benzinning oktan sonining oshishiga olib keladi: bir xil tuzilishli uglevodorodlarning oktan sonlari molekulyar massasi kamayishi bilan ortadi; izoalkanlarning oktan sonlari normal tuzilishli alkanlarnikiga qaraganda yuqori, arenlarda esa sikloalkan va alkanlarnikiga qaraganda yuqori bo‘ladi.

Alkanlardagi o‘zgarishlar. Katalitik kreking sharoitda alkanlar molekulyar massasi kichikroq bo‘lgan alkan va alkenlargacha izomerlanadi va parchalanadi.

Zanjirli jarayonning birinchi bosqichi zanjirning paydo bo‘lishi ikki xil usul bilan sodir bo‘lishi mumkin.

Birinchi usulda alkanlar molekulasining bir qismi avval termik krekingga duchor bo‘ladi.

53-jadval. ***Motor va tadqiqot usullarida aniqlangan uglevodorodlardagi oktan soni***

Uglevodorodlar	Oktan soni		Uglevodo–rodlar	Oktan soni	
	motor usuli	Tadqi–kot usuli		motor usuli	Tadqi-kot Usuli
	61,9	61,7		77,0	83,0
	90,3	92,3		40,8	46,5
	26,0	24,8			
	74,3	74,5		78,6	80,9
	94,3	101,7		–	115,0
	0	0		103,5	120,0
	100,0	100,0		109,6	116,4

Hosil bo‘layotgan alkenlar katalizatordan protonni tortib olib karbokationga aylanadi:

$$RCH{=}CH_2 + HA \longrightarrow R^+CHCH_3 + A^-$$

Ikkinchi usul bo‘yicha protonli markaz ta’sirida bevosita alkanlardan gidrid – ionni ajratib olish yo‘li karbokation hosil qilish mumkin:

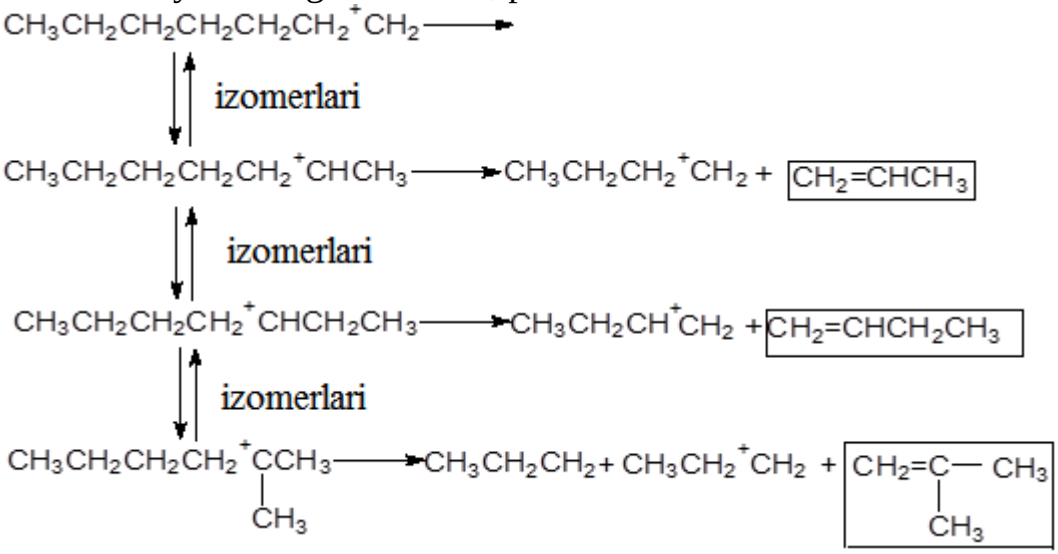
$$RH + H^+ \longrightarrow R^+ + H_2;\ RH + L \longrightarrow R^+ + LH^-.$$

Uchlamchi uglerod atomidan gidrid–ionni ajratib olish, ikkilamchi va birlamchilarga qaraganda kamroq energiyani talab qilganligi sababli izoalkanlar normal tuzilishli alkanlarga qaraganda osonroq krekinglanadi.

Zanjirning rivojlanish reaksiyalari berilgan sharoitda karbokationlarning barcha mumkin bo‘lgan reaksiyalarini o‘z ichiga oladi. Masalan, agar jarayonning birinchi bosqichida birlamchi karbokation $^{+}C_7H_{15}$ hosil bo‘lsa, unda bu kation barqarorroq bo‘lgan ikkilamchi va uchlamchi strukturalarga o‘zgarish ehtimoli ko‘proq bo‘ladi. Izomerlanish paytida ajralib chiqayotgan issiqlik yangi ionni parchalashga sarflanishi mumkin.

Shunday qilib, $C_1 – C_3$ birlamchi va ikkilamchi ionlarning hosil bo‘lishi bilan boradigan alkil karbokationlarining parchalanishi ko‘p sonli uglerod atomlarini saqlagan uchlamchi ionlarning hosil bo‘lishiga qaraganda qiyinroq sodir bo‘lganligi uchun alkanlar katalitik krekingining tezligi zanjir uzayishi bilan oshadi. Masalan, bir xil sharoitdagi krekingda C_5H_{12} ning o‘zgarish darajasi 1%, $C_{17}H_{16}$ – 3 %, $C_{12}H_{24}$ –18 %, $C_{16}H_{34}$ – 42 % ni tashkil qiladi. Uchlamchi karbokationni ajratish bilan boradigan ionlar parchalanishining osonligi tarkibida 7 va undan ortiq uglerod atomlarini saqlagan alkanlarning parchalanish mahsulotlarida izostrukturalarning to‘planishiga olib keladi.

Shunday qilib, karbokation $^{+}C_7H_{15}$ ning o‘zgarish jarayoni izomerlanishi va β–parchalanish reaksiyalarining ketma–ket, parallel almashinib kelishidan iborat:



Ajralib chiqayotgan past molekulali karbokationlar izomerlanishidan keyin dastlabki uglevodorod molekulasidan gidrid – ionni ajratib chiqaradi va reaksiyalarning barcha sikli takrorlanadi. Karbokation katalizator anioni bilan to‘qnashganda zanjirning uzilishi sodir bo‘ladi:

$$R^{+} + LH^{-} \longrightarrow RH + L.$$

Alkanlarning katalitik kreking tezligi ularning termik kreking tezligidan 1–2 tartibga yuqoridir.

Alkenlarning o‘zgarishi. Alkenlar katalitik krekingi tezligi tegishli alkanlarning katalitik krekingi tezligidan 2–3 daraja yuqori bo‘ladi, bu esa alkenlardan karbokationlarning oson hosil bo‘lishi bilan tushuntiriladi:

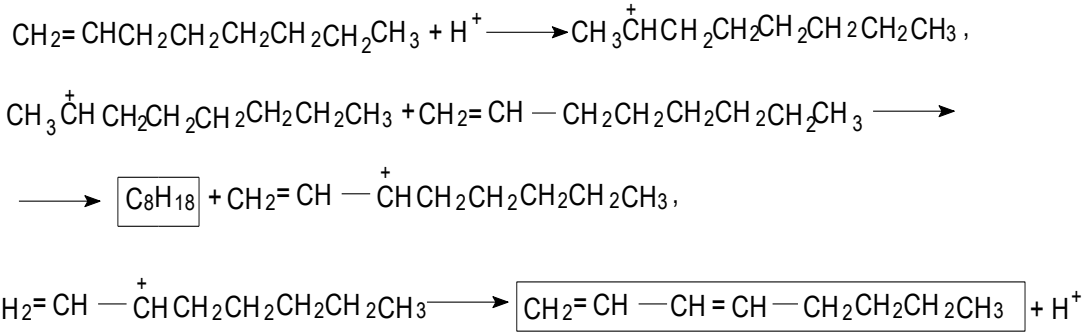
$$H_2C = CH - CH_2CH_3 + H^{+} \rightarrow H_3C - \overset{+}{C}H - CH_2 - CH_3 + 757.\text{kj/mol}$$

Alken molekulasiga proton birikkanda alkanlardan gidrid – ion ajralib chiqqanda hosil bo‘lganidan ionga o‘xshagan ion hosil bo‘ladi, bu esa katalitik kreking reaksiyalari, izomerlanish va β–parchalanishlarning umumiyligini belgilaydi. Shu bilan birga alkenlarga vodorodning qayta taqsimlanishi va halqalanish kabi xususiy reaksiyalar xosdir.

Alkenlarda vodorodning qayta taqsimlanish reaksiyasining mohiyati shundan iboratki, kislotali katalizatorlarning ishtirokida vodorodni yo‘qotib poli (ko‘p)to‘yinmagan birikmalarga aylanadi, shu vaqtning o‘zida alkenlarning boshqa qismi shu vodorod bilan gidrogenlanib alkanlarga aylanadi:

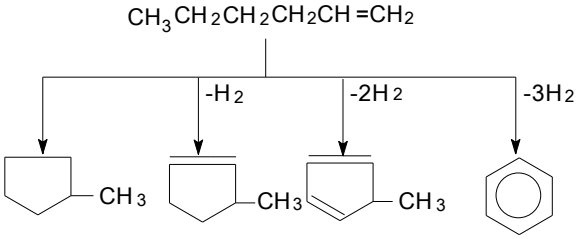
$$2C_8H_{16} \longrightarrow C_8H_{14} + C_8H_{18}$$

Vodorodning qayta taqsimlanishi reaksiyasining mexanizmini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:

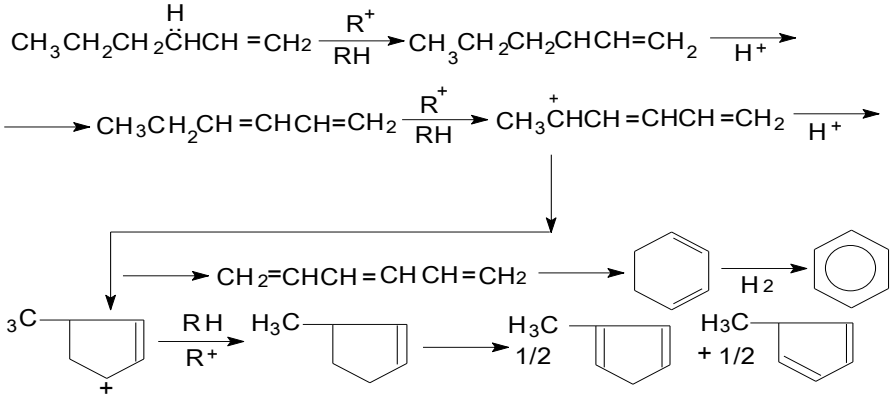


Katalizatorda adsorbsiyalangan alkenlar asta–sekin vodorodni yo‘qotadi. O‘ta to‘yinmagan uglevodorodlar polimerlanadi, halqalanadi va asta–sekin vodorodni yo‘qotib koksga aylanadi.

Alkenlarning halqalanishi siklopentan, siklopenten va arenlarning hosil bo‘lishiga olib kelishi mumkin. Masalan:



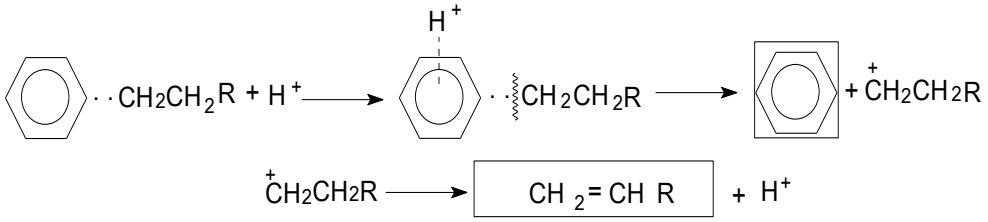
Reaksiya quyidagi mexanizm bo‘yicha amalga oshadi:



Besh a’zoli halqalar olti a’zolilarga izomerlanadi hamda aromatlanadi.

Arenlarning o‘zgarishlari. Almashinmagan arenlar katalitik kreking sharoitida barqarordir. Metilalmashgan arenlar alkanlarga yaqin bo‘lgan tezlik bilan

reaksiyaga kirishadi. Zanjirda ikkita va undan ortiq uglerod atomini saqlagan arenlarning alkil hosilalari alkenlarning tezligiga yaqin bo‘lgan tezlik bilan krekinglanadi. Arenlarning alkil hosilalari uchun asosiy reaksiya dealkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu hol aromatik halqaning alkil ionga qaraganda protonga moyilligi ko‘proq ekanligi bilan tushuntiriladi:



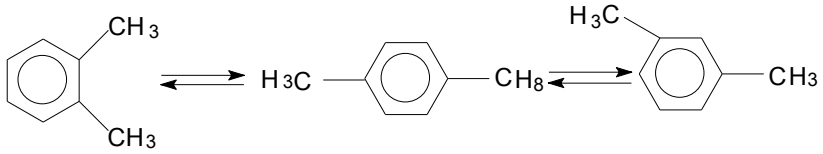
Reaksiya tezligi alkil o‘rinbosari zanjirining uzunligini oshishi bilan hamda quyidagi qatorda:

$$C_6H_5 - C_{birl.} < C_6H_5 - C_{ikkil.} < C_6H_5 - C_{uchlam.}$$

oshadi, bu esa hosil bo‘layotgan karbokationlarning barqarorligi yuqori ekanligi bilan belgilanadi.

$$2C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

Metilalmashgan arenlarda karbokationning ajratilishi energetik jihatdan qiyinlashgan, shuning uchun asosan disproporsiyalanish reaksiyalari va o‘rinbosarlarining o‘rniga qarab izomerlanish amalga oshadi:



Politsiklik arenlar katalizatorga mustahkam sorbsiyalanadi va asta–sekinlik bilan destruksiyalanishga hamda vodorodni qayta taqsimlanib koks hosil qilishiga olib keladi.

54-jadval. ***Uglevodorodlarning termik va katalitik krekingdagi o‘zgarishlarining mexanizmlarini solishtirish.***

Uglevodorodlar	Termik jarayonlar	Katalitik kreking
Alkanlar	C–C bog‘lar bo‘yicha parcha-lanish (gazlarda C_1–C_2 uglevodorodlar ustun-lik qiladi) quyi alkanlarni degidrogenlash	C–C bog‘lar bo‘yicha parchalanish (gazlarda C_3 – C_4 ugle–vodorod-lar ustunlik qiladi) Degidro-genlash, Izomerlanish
Alkenlar	C–C bog‘lar bo‘yicha parchalanish, degidrogen-lash, polimerlanish, dien sintezi	C–C bog‘lar bo‘yicha parchalanish Degidrogenlash, Izomerlanish, Vodorodning qayta taqsimla-nishi , halqalanishi
Dienlar	Dien sintezi	Vodorodning qayta taqsim–lanishi va koksning hamda alkanlarning hosil bo‘lishi bilan polimerlanish

Sikloalkanlar	C–C bog‘lar bo‘yicha parcha-lanish, degidrogenlash	C–C bog‘lar bo‘yicha parchalanish, degidrogenlash, izomerlanish
Arenlar	Ko‘p halqali uglevodo–rodlar hosil bo‘lishi bilan boradigan konden-satsiya, alkilbenzollar-ning C–C β– bog‘lar bo‘yicha parchalanishi.	Alkil benzollarning C–C α – bog‘lar bo‘yicha parchalanishi, izomerlanish

Shunday qilib, katalizator yuzasida hosil bo‘layotgan koks o‘ta to‘yinmagan polimer qatronsimon alkenlar va politsiklik arenlarning aralashmasi bo‘lib hisoblanadi. U katalizatorning faol markazlarini o‘rab oladi va uning faolligini pasaytiradi. Koksni yo‘qotish uchun oksidlash yo‘li bilan katalizatorni vaqt–vaqti bilan regeneratsiyalanadi. Termik va katalitik kreking jarayonlarining mexanizmlarini solishtirish uchun 14.2 jadvalda keltirilgan.

Jarayonning katalizatorlari va reaksiyaning alternativ mexanizmi. Krekingning hozirgi zamon katalizatorlari murakkab tizimlar bo‘lib, ular nodir yer yoki dekationlashgan shakldagi 10 – 25 % seolitdan tashkil topgan bo‘lib, amorfli alyumosilikatda bir me’yorda taqsimlangan va ular mikrosfera yoki yumaloq shaklga ega.

Seolitlar kristall alyumosilikatlar–natriyli alyumokremnegellarni kristallab olinadi. Seolitning umumiy empirik formulasini quyidagicha ifodalash mumkin:

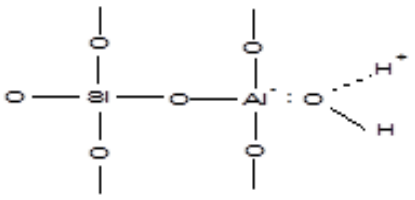
$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2$$

buy erda n – metall; M – valentligi; seolit uchun x = 3,1 – 6,0 ga teng.

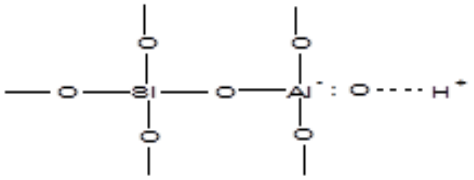
Seolitning strukturasi SiO_4 va AlO_4 tetraedrlardan tuzilgan. Alyuminiy atomlari yakka manfiy zaryadga ega, bu zaryad kristall panjaraning bo‘shliqlarida joylashgan metall kationlari bilan qoplanadi. Bir valentli kationga ega bo‘lgan seolitlar faol emas, chunki bunday kationlar AlO_4 tetraedrining zaryadini to‘liq qoplaydi. Bir valentli kationning ikki yoki uch valentligiga almashtirilishi zaryadlarning dekompensatsiyalanishiga olib keladi va elektron juftning siljishi natijasida karbokationning hosil bo‘lishi uchun etarli bo‘lgan elektrostatik maydonning yuqori kuchlanishini vujudga keltiradi:

$$C - H \longrightarrow C^+ - H^-,\ C = C \longrightarrow C^- - C^+$$

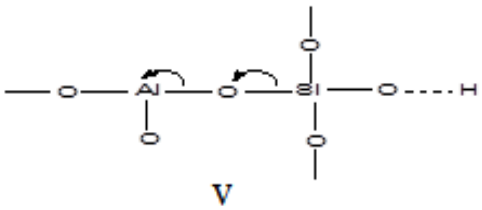
Seolitda taqsimlangan amorfli alyumosilikat o‘zining faolligiga ega. Alyumosilikatning faol markazlari bo‘lib, ular Brensted hamda Lyuis kislotalari hisoblanadi. Brensted kislotalari sifatida koordinatsion to‘yinmagan alyuminiy atomi bilan xemosorbsiyalangan suvdan hosil bo‘lgan proton (a), alyuminiy (b) yoki kremniy (v) atomi bilan bog‘langan gidroksil guruhining protoni xizmat qilishi mumkin:



a

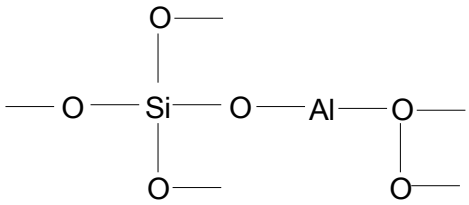


b

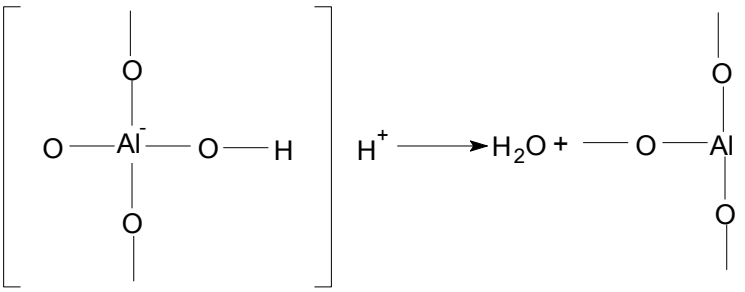


v

Quyidagi turdagi strukturalar aproton kislotali markazlar bo‘lishi mumkin:



Protonli kislotalikning aprotonligiga o‘tishi quyidagi sxema bilan ifoda etilishi mumkin:



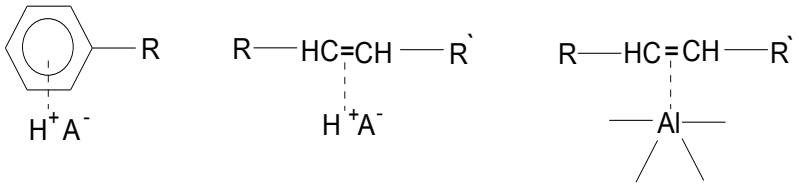
Protondonor markazlar eng katta ahamiyatga ega, chunki to‘liq degidratlangan alyumosilikat deyarli faol emas. Seolit saqlagan alyumosilikatli katalizatorlarda metall kationining roli ehtimol protonning harakatchanligini va Brensted kislotali markazlarning qo‘shimcha miqdorini hosil qilishdan iboratdir:

$$Me^{n+} + H_2O \rightleftharpoons Me^{n+} \ldots\ldots OH^- \ldots\ldots H^+$$

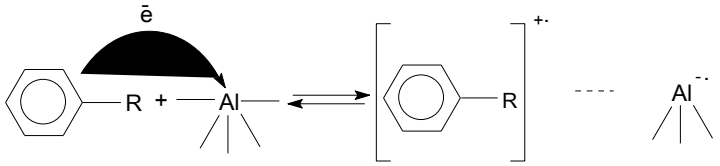
Shu sababli seolit saqlagan katalizatorlarda reaksiyaning tezligi amorf katalizatordagiga qaraganda 2–3 daraja yuqori bo‘ladi. Shu bilan birga seolit saqlagan katalizatorlar sof seolitlarga qaraganda yuqoriroq termik va mexanik barqarorlikka ega bo‘ladi.

Karbokationli nazariyasining sifat tomoni ko‘pchilik tomonidan tan olingan. Ammo unga asoslanib hatto individual moddalarning krekingida ham mahsulotning miqdoriy chiqishini oldindan aytib bo‘lmaydi. Shuni ta’kidlash kerakki, alyumosilikatli katalizatorlarning yuzasida karbokationlarining mavjudligi eksperimental yo‘l bilan isbotlanmagan. Ehtimol, katalitik kreking vaqtida oraliq zarrachalar hosil bo‘lib karbokationlar (σ – komplekslar) emas, balki uglevodorodlarning katalizatorning faol markazlari bilan hosil qilgan yuza kompleks

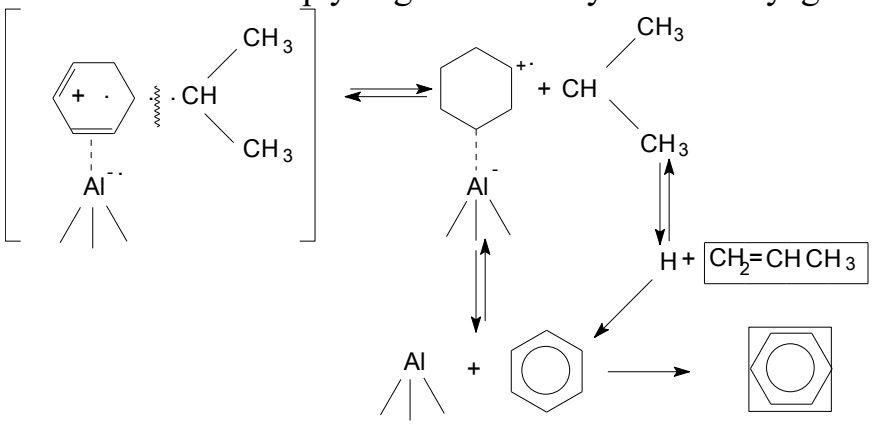
birikmalari hisoblanadi. Bunday birikmalarga π – komplekslar kirishi mumkin, bu komplekslarning hosil bo‘lishi uchun σ – kompleksning hosil bo‘lishiga qaraganda kamroq energiya talab qilinadi:



Kation radikallarning ham hosil bo‘lish ehtimoli bor:



Keyinchalik kation radikallar quyidagi sxema bo‘yicha reaksiyaga kirishadi:



Neft sanoatida katalitik kreking. Alyumosilikatli katalizatorlarda sodir bo‘ladigan katalitik kreking neftni qayta ishlash sanoatining ko‘p tonnali jarayonlaridan biri bo‘lib hisoblanadi. 300 – 500^{0}C chegarasida haydaladigan turli neftlarning vakumli distilyatlaridan yuqori oktanli benzinni olish jarayonining maqsadli vazifasi bo‘lib hisoblanadi. Katalitik krekingni seolit saqlagan katalizatorlarda 450–530^{0}C da atmosfera bosimiga yaqin bo‘lgan bosimda (0,07 – 0,3 MPa) olib boriladi.

55-jadval. ***Uglevodorodli gaz C_3 – C_4 fraksiyaning 75–90 % miqdorini o‘zida saqlaydi.***

Mahsulotlar	**Mahsulotlarning chiqishi %**	
	I	**II**
Quruq gaz	3,5	3,0
Propan – propilenli fraksiya	5,0	5,5
C_4 fraksiyasi	9,0	11,0
C_5 benzinni – 195 ^{0}C	39,0	47,0
Engil gazoyl (195 – 350 ^{0}C)	22,5	20,5
Og‘ir gazoyl (> 350 ^{0}C)	15,0	9,0
Koks	5,0	4,0

Katalitik kreking qurilmalarida yuqori oktanli benzindan tashqari uglevodorodli gaz, engil va og‘ir gazoyllar olinadi. Mahsulotlarning miqdori va sifati qayta ishlanayotgan xomashyo, katalizatorning tavsifi hamda jarayon tartibiga ham bog‘liq bo‘ladi.

Quyida seolit saqlagan katalizatorlarda katalitik kreking qurilmalarining material balansi keltirilgan (xomashyo – oltingugurtli neftning vakuumli distillyati I, shuning o‘zi gidrotozalashdan keyin II):

Ajratgandan keyin uni alkillash, polimerlanish jarayonlarida, etilen, propilen, butadien, izopren, poliizobutilen, sirt faol moddalar va boshqa neftkimyoviy mahsulotlarni olishda ishlatiladi. Benzinli fraksiyani (195^0C) avtomobil benzini uchun bazali komponent sifatida qo‘llaniladi. Bu fraksiyaning tarkibida 25 – 40 % aren, 15–30 % alken, 2 –10 % sikloalkan va asosan izotuzilishli alkanlar 35– 60 : (mass.%) bo‘ladi. Fraksiyaning oktan soni 78 – 85 ni (motor usuli bo‘yicha) tashkil qiladi, 195^0C dan yuqori haroratda qaynab chiqadigan komponentlar fraksiyalarga bo‘linadi. Yoqilg‘i varianti bo‘yicha ishlatilganda: 195–350^0C – yengil gazoyl va >350^0C – 195–270^0C, 270–420^0C va qoldiq >420^0C. yengil gazoyl (195–350^0C) dizel yoqilg‘isi komponenti sifatida hamda mazutlar olishda suyultiruvchi sifatida ishlatiladi. Parafinli xomashyodan olingan yengil katalitik gazoylning setan soni 45–56, naften – aromatikdan olinganniki esa – 25– 35 teng. 195–270^0C dagi fraksiyani flotoreagent sifatida, 270–420^0C dagi fraksiyani esa texnik uglerod ishlab chiqarish uchun xomashyo sifatida qo‘llaydilar. Qoldiq mahsulotlarni (>350^0C yoki >420^0C) qozonxona yoqilg‘isi komponentlari yoki termik kreking jarayonlari va kokslash uchun xomashyo sifatida ishlatadilar.

3. Katalitik riforming

Katalitik riforming – benzinlarning detonatsiya barqarorligini oshirish va arenlarni, asosan benzol, toluol va aromatik kislotalarni olish uchun mo‘ljallangan jarayon hisoblanadi. Jarayonni yuqori haroratda (500 ^{0}C atrofida), vodorodning bosimi (1,5– 4 MPa) bo‘lganda va kislotali hamda gidrogenlovchi–degidrogenlovchi funksiyalarni o‘zida mujassam qilgan bifunksional katalizator ishtirokida amalga oshiriladi. Kislotali funksiyani asosan alyuminiy oksidi, gidrogenlovchi–degidrogenlovchi funksiyani esa VIII guruh metallari, asosan platina bajaradi.

Jarayonning kimyoviy asoslari. Katalitik riforming asosida uchta turdagi reaksiyalar yotadi:

1) Alkanlarni degidrotsiklizatsiyalash, alkilsiklopentanlarni degidroizomerizatsiyalash, siklogeksanlarni degidrogenlash yo‘li bilan dastlabki xomashyoni aromatlash;

2) uglevodorodlarni izomerlash;

3) gidrokreking.

Katalitik krekingda bo‘lgani kabi yuqorida nomlari keltirilgan riforming reaksiyalarini amalga oshirish benzinning oktan sonini oshishiga olib keladi.

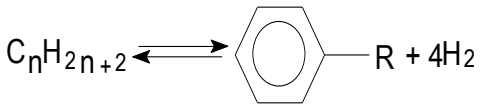
Bifunksionalli katalizatorlarni qo‘llash katalitik krekingga nisbatan rifoming jarayonlarida karbokationning hosil bo‘lishini ancha engillashtiradi. Chunki reaksiyaning boshlanishi uchun zarur bo‘lgan alkenlar platinali katalizatorlarda alkan va sikloalkanlarning qisman degidrogenlanishidan hosil bo‘ladi. Alkenlar undan keyin kislotali katalizatorda protonlanadi va karbokationlarga xos bo‘lgan barcha

reaksiyalarga kirishadi. Shuning uchun riforming jarayonidagi kislotali katalitik reaksiyalarning tezligiga katalitik krekingdagiga qaraganda yuqoriroq bo‘ladi.

Alkanlarning o‘zgarishlari. Riforming jarayonida alkanlarning izomerlanishiga, degidrotsikllanishiga va gidrokrekinglanishiga duchor bo‘ladi.

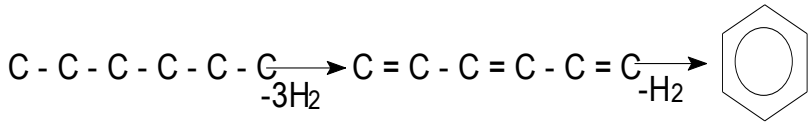
Alkanlarning izomerlanishi karbokationli mexanizm bilan boradi, bunda riforming sharoitida termodinamik barqarorroq bo‘lgan kam tarmoqlangan izomerlar hosil bo‘ladi. Izomerlanish tezligi alkanning molekulyar massasi oshishi bilan ortadi.

Degidrotsikllanish – riformingning asosiy reaksiyalaridan biridir, uning mohiyati alkanlarni arenlarga aylantirishdan iborat:

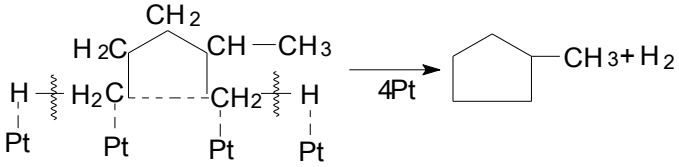


Degidrotsikllanish issiqlikning yutilishi (250 kJ/mol atrofida) bilan amalga oshadi, shuning uchun reaksiyaning muvozanat konstantasi harorat oshishi bilan ortadi. Bosim reaksiya muvozanatini chapga, ya’ni arenlarni gidrogenlash tomoniga siljitadi. Ammo amalda katalizatorda koksning to‘planishini kamaytirish uchun jarayonni vodorodning yuqori bosimi ostida olib boradilar. 500 ^{0}C haroratda vodorodning bosimi 1,5 – 1,7 MPa bo‘lganda *n* – geptanni toluolga konversiyalanishining muvozanatli darajasi 95 % ni tashkil qiladi.

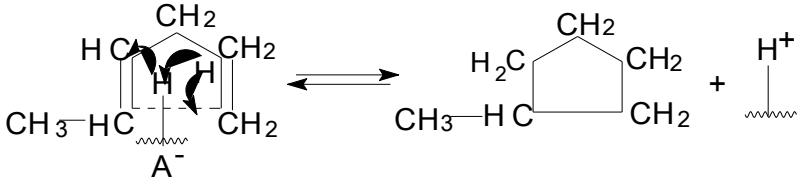
1.Platina katalizatori ishtirokida alkanlarni triengacha degidrogenlab, so‘ngra uni platina yoki alyuminiy oksidida sikllash:



2. Platinada halqali oraliq kompleks orqali C_5 – sikllanish:



3. Platinada alkanlarni alkenlargacha degidrogenlash va alkenlarni alyuminiy oksidida sikllanib besh a’zoli halqani hosil qilishi. Reaksiya kelishilgan mexanizm bo‘yicha boradi va bu mexanizm qo‘shbog‘ni kislotali markaz bilan protonlashni hamda shu vaqtning o‘zida zanjirdagi uglerod atomidan protonni ajratib olishni o‘z ichiga oladi:



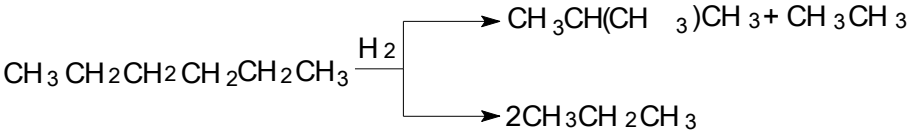
Hosil bo‘lgan besh a’zoli sikllar kislotali markazlarda olti a’zolilarga izomerlanadi va so‘ngra metallar ishtirokida arenlargacha degidrogenlanadi.

Eksperimental ma’lumotlar aromatlash jarayoni ko‘rib chiqilgan barcha yo‘nalishlar bo‘yicha borishini isbotlaydi.

Agar dastlabki alkanning asosiy zanjirida oltitadan kam uglerod atomi bo‘lsa, unda aromatlash jarayonidan oldin asosiy zanjir uzayishi bilan boradigan alkanlarning izomerlanishi sodir bo‘ladi.

Alkanlarning degidrotsikllanishi natijasida halqada eng yuqori miqdorda metil guruhlarini saqlagan benzol va naftalinlarning gomologlari hosil bo‘ladi.

Alkanlarning gidrokrekingi past molekulali birikmalarning hosil bo‘lishiga olib keladi:



Riforming jarayonida gidrokrekingning roli faqat bitta ma’noga ega emas. Bir tomondan, alkanlar molekulyar massasining pasayishi oktan sonining oshishiga olib keladi, ikkinchi tomondan gidrokreking natijasida ancha ko‘p miqdorda gaz holidagi mahsulotlar hosil bo‘ladi, bu esa benzinning chiqishini kamaytiradi. Shunday qilib, gidrokreking roli chegaralangan bo‘lishi kerak. Haroratga bog‘liq bo‘lgan holda 0,7 MPa da va xomashyo yetkazib berishning hajmiy tezligi 2 soat^{-1} bo‘lganda *n*– geksan riformingining natijalari quyida keltirilgan:

56-jadval. ***Xomashyo yetkazib berishning hajmiy tezligi 2 soat^{-1} bo‘lganda n– geksan riformingining natijalari***

Riforming	474 ^{0}C	500 ^{0}C	525 ^{0}C
O‘zgarish darajasi, %:	80,2	86,8	90,4
O‘zgargan alkanlarga hisoblaganda chiqim, % (mol).	16,6	24,1	27,4
Arenlarning (benzol):			
Izomerlanish mahsulotlari:	58,0	36,9	23,4
Gidrokreking mahsulotlari:	25,0	38,0	49,0

Gidrokreking rolini kamaytirish uchun jarayonni mumkin qadar past bosimda olib borish maqsadga muvofiqdir, bu esa bir vaqtning o‘zida arenlarni muvozanatli hosil bo‘lishiga olib keladi. 510^{0}C haroratda, hajmiy tezligi 1,5 soat $^{-1}$ bo‘lganda va turli xil bosimda *n* – nonan riformingining (dastlabki nonanga nisbatan %da)

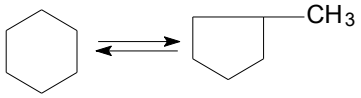
57-jadval. ***Turli xil bosimda n – nonan riformingining (dastlabki nonanga nisbatan %da)***

	0,7 MPa	2,1 MPa
$C_1 – C_4$	10,5	21,5
Aromatik bo‘lmagan C_5 va yuqori	19,0	20,0
C_6	1,6	2,0
C_7	3,1	5,8

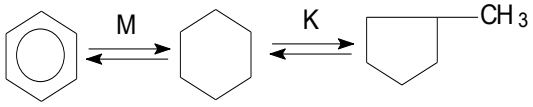
C_8	6,2	10,1
C_9	54,5	36,4

Sikloalkanlarning o‘zgarishi. Riforming sharoitida sikloalkanlar ham izomerlanish, arenlargacha degidrogenlash va gidrokrekingga duchor bo‘ladi.

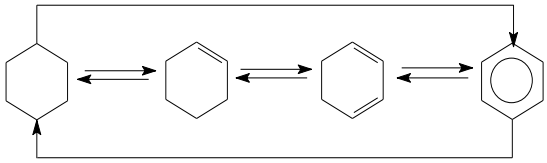
Olti a’zoli sikloalkanlar besh a’zolilarga karbokationli mexanizm bilan izomerlanadi:



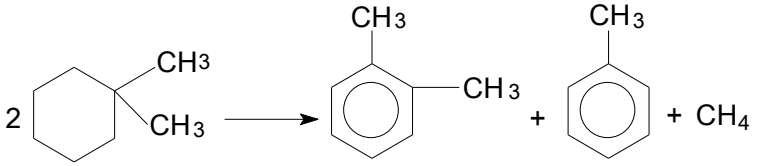
Katalitik krekingda bo‘lgani kabi izomerlanishning muvozanati o‘ngga to‘liq siljigan bo‘lsa ham, u reaksiya qaytardir, chunki olti a’zoli sikloalkanlar riforming sharoitida arenlargacha degidrogenlanadi, shu bilan birga muvozanat arenlar tomoniga juda ko‘p siljigan bo‘ladi:



Siklogeksanni metilsiklopentan va benzolga tanlab o‘zgarishi reaksiya tezliklarining nisbati bilan aniqlanadi va katalizator komponentlarining faolligiga bog‘liq bo‘ladi. U izomerlanish mexanizmi bo‘yicha sodir bo‘ladi, shuning uchun katalizatorning yuqori kislotaligi sababli metilsiklopentanning chiqimi ortadi. Degidrogenlash katalizatorning metalli komponentida sodir bo‘ladi va metallning faolligi oshishi bilan benzol hosil bo‘lish tezligi oshib boradi. Olti a’zoli siklogeksanning metalldagi adsorbsiyasi yo bir vaqtning o‘zida oltita C–H bog‘larning dissotsilanishi bilan yoki vodorod atomlarining birin – ketin tez uzilishi bilan sodir bo‘lishi mumkin:



Reaksiya endotermik, shuning uchun harorat oshishi bilan arenlarning muvozanatli chiqimi oshadi. Siklogeksan gomologlarining degidrogenlanish tezligi siklogeksannikiga qaraganda yuqori bo‘ladi. *Gem*–almashgan siklogeksanlar metil guruhining uzilishi yoki uning ko‘chishi bilan aromatlanadi:

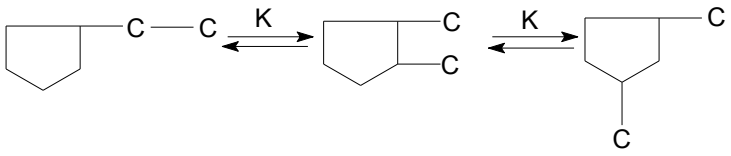


Bitsiklik olti a’zoli sikloalkanlar ham monotsikliklarga o‘xshab degidrogenlanib naftalinning hosilalarini hosil qiladi.

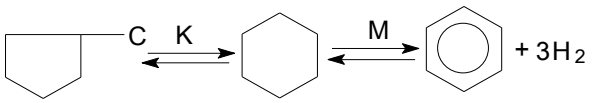
Olti a’zoli sikloalkanlarning gidrokrekingi ma’lum darajada alkanlar uchun keltirilgan sxema bo‘yicha amalga oshadi. Riforming sharoitida olti a’zoli sikloalkanlar arenlargacha degidrogenlanish tezligi boshqa reaksiyalarning (besh a’zolilariga izomerlanish va gidrokreking) tezligidan yuqori bo‘ladi. Shuning uchun sikloalkanlarning tanlab arenlarga aylanishi deyarli 100 % ni tashkil etadi.

Besh a’zoli almashingan sikloalkanlar riforming sharoitida quyidagi reaksiyalarga kirishadi:

1. O‘rinbosarlarning o‘rniga qarab izomerlanish (oraliq karbokationlar orqali):

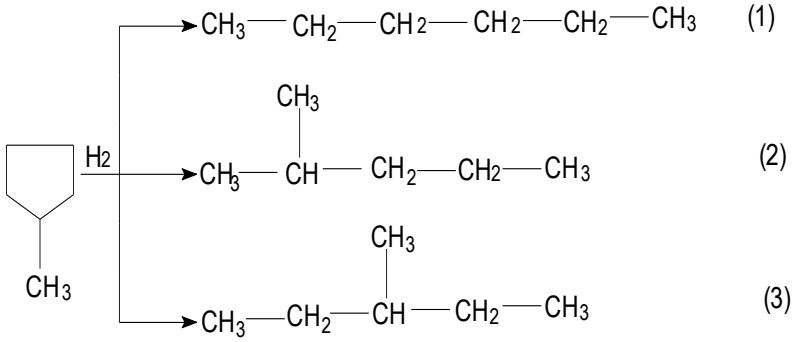


2. Degidroizomerlanish:

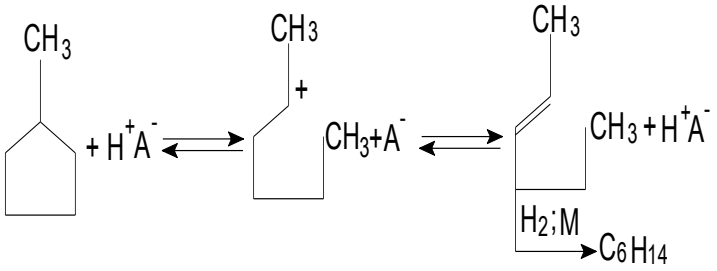


Birinchi reaksiyani katalizatorning kislotali markazlarida, ikkinchisi esa – metall faol markazlarda amalga oshadi. Benzolning chiqishi haroratining oshishi va bosimning pasayishi bilan oshadi. 500 ^{0}C haroratda bosim 3,6 dan 1,5 MPa gacha pasaytirilganda benzolning chiqishi 45 dan 90 % gacha oshadi. Siklopentanni siklopenten va siklopentadiengacha degidrogenlanishi deyarli bormaydi, chunki reaksiyaning tezligi degidroizomerlanishning tezligidan ancha past. Siklopentadien metallda mustahkam adsorbsiyalanadi va katalizatorni zaharlaydi.

3. Halqaning ochilishi (gidrokreking):



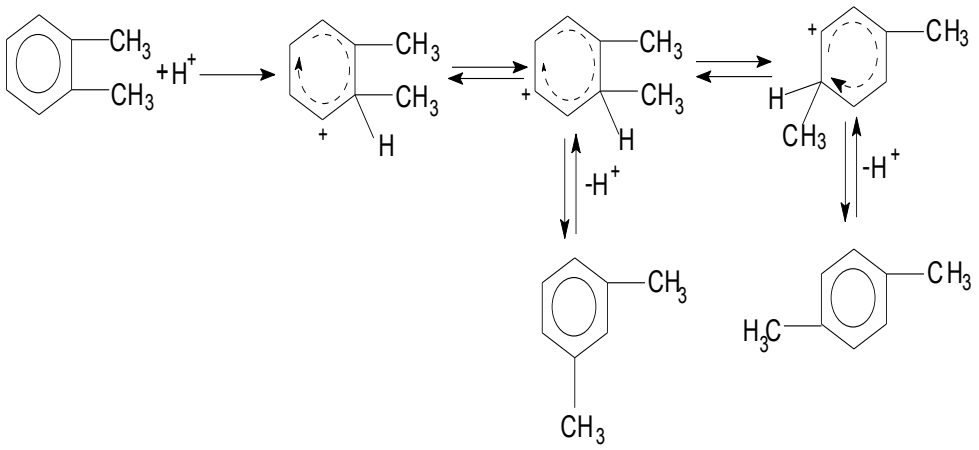
Turli C–C bog‘ gidrokrekingi nisbiy tezligi dastlabki uglevodorodning tuzilishi, katalizatorning xossalari va reaksiya sharoitlariga bog‘liq bo‘ladi, toza alyumoplatinali katalizatorda gidrogenoliz boradi va mahsulotning reaksiyalar (1), (2) va (3) bo‘yicha chiqim nisbati 2,4:2,1:1,0 ga teng. Jarayon sharoitida platinaning qisman faolsizlanishi sodir bo‘ladi va gidrogenoliz keyinchalik kislotali markazlarda karbokationli mexanizm bo‘yicha boradi:



Reaksiyaning asosiy mahsuloti bo‘lib *n*–geksan hisoblanadi.

Metilsiklopentanlarning degidroizomerlanishi reaksiyasining tezligi izomerlanish va gidrokrekinglarnikiga qaraganda yuqori bo‘ladi, shuning uchun metilsiklopentanning riformingda benzolning chiqishi 60 – 70 % ni tashkil qiladi.

Arenlarning o‘zgarishi. Almashinmagan birikmalar riforming jarayoni sharoitida barqarorroqdir. Metilalmashgan arenlar (toluol, ksilol) disproporsiyalanish yoki o‘rinbosarlarning o‘rniga qarab izomerlanishga duchor bo‘ladi. Hozirgi zamon tushunchalariga ko‘ra ksilollarning izomerlanishi π–elektron bulutning deformatsiyasi belgilangan karbokationlarning hosil bo‘lishi orqali sodir bo‘ladi:



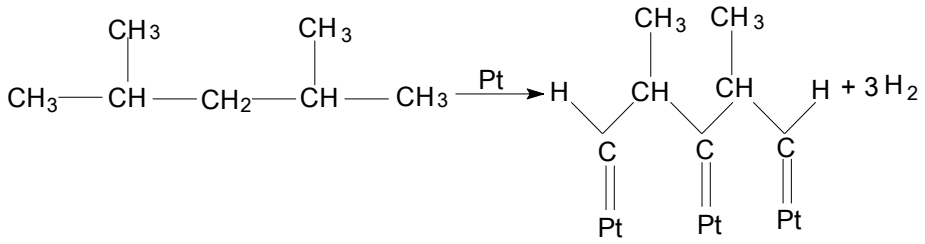
π– elektronlar barqarorlashtiruvchi ta’sir ko‘rsatadi va alkil aromatik karbokationlarning qayta guruhlanishi alifatiklarnikiga qaraganda kichikroq tezlik bilan amalga oshadi. Yon zanjirda 3 ta va undan ortiq uglerod atomlarini saqlagan alkil arenlar katalitik krekingga o‘xshash bo‘lgan sxema bo‘yicha kislotali markazlarda dealkillanadi, so‘ngra esa ajralib chiqayotgan alken metallda gidrogenlanadi.

Katalitik krekingdan farqli o‘laroq riforming sharoitida metalli katalizatorlarda ham metilalmashgan arenlarning dealkillanishi sodir bo‘ladi. Natijada metan va benzol hosil bo‘ladi.

Geteroatomlar N, S, O va metallar (Pb, As, Cu) ni saqlagan birikmalar. Bu birikmalar platinali katalizatorda qaytmas sorbsiyalanadi va uni tez zaharlaydi. Shuning uchun geteroatomli birikmalarning riforming xomashyosida bo‘lishi maqsadga muvofiq emas: oltingugurtning miqdori 0,1 mg/kg ko‘p bo‘lmasligi, azotniki – 0,5 mg/kg gacha, Pb, As, Cu larning konsetratsiyasi 1 tonnaga bir necha milligrammdan ko‘p bo‘lmasligi kerak, getero organik va metall organik birikmalarni chiqarib yuborishi uchun riforming xomashyosini gidrotozalashga uchratiladi.

Olti a’zoli sikloalkanlarni arenlarga degidrogenlash reaksiyalari, *n* – alkanlarni izoalkanlarga va metilsiklopentanlarni siklogeksanlarga izomerlanish reaksiyalari ancha katta tezlikda boradi. Alkanlarning degidrotsikllanishi va gidrokreking ancha sekin sodir bo‘ladi.

Katalizatorda koks hosil bo‘lishi. Katalizator yuzasining koks bilan qoplanishi uning faolligini susaytiradi. Koks hosil bo‘lish mexanizmi yetarli darajada o‘rganilmagan. Platinada me’yordagi haroratlarda ($<427^0$C) koks ehtimol, quyidagi sxema bo‘yicha uglevodorodlarning dissotsiyalanish adsorbsiyasi natijasida hosil bo‘lishi mumkin:



Yuzadagi faol markazlar vodorodga to*yinmagan (N:S = 1,0 ÷1,5), ular yuzada mustahkam bog‘lanib turiladi va gaz fazasidagi vodorod bilan kvazistatsionar muvozanatda bo‘ladi. Ancha yuqoriroq haroratda (> 477 ^{0}C) va atmosfera bosimi ostida C–C bog‘larning dissotsilanishi sodir bo‘ladi va metall yuzasida uglerod hosil bo‘ladi, riformingning normal sharoitda katalizatorda uglerodning hosil bo‘lishi aniq emas, chunki jarayon vodorod bosimi ostida amalga oshadi. Ammo riformingni real sharoitlarda yuzadagi birikmalarning mavjudligi eksperimental yo‘l bilan isbotlangan.

Modifikatsiyalangan alyuminiy oksidi o‘zining ta’siri jihatidan katalitik krekingning alyumotsilikatli katalizatoriga o‘xshaydi, ammo faolligi bir oz kamroq. Riforming katalizatorning kislotali markazlardagi koks hosil bo‘lishi xuddi krekingga bo‘lgani kabi polimerlanishi, vodorodni qayta taqsimlashi, sikllanish, kondensatsiya-lanish va to‘yinmagan hamda aromatik birikmalarning boshqa reaksiyalari hisobiga amalga oshadi. Hosil bo‘lgan koks alkenli va sikloalkenli fragmentlar bilan bog‘langan politsiklik aromatik halqalardan tashkil topgan.

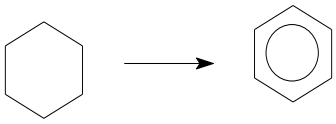
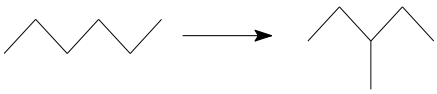
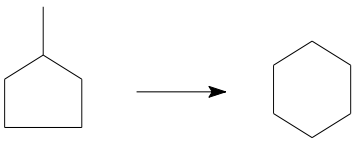
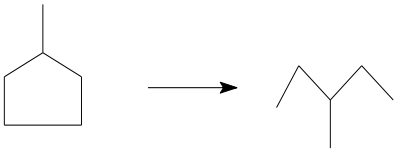
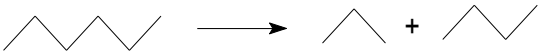
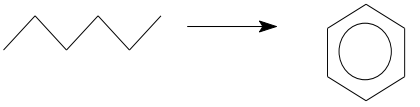
Platina va alyuminiy oksidida koks hosil bo‘lishi mexanizmlarining barcha farqlariga qaramasdan ularning ta’siri bir–biri bilan bog‘liq: platinada hosil bo‘ladigan to‘yinmagan uglevodorodlar, Al_2O_3 da koks manbai bo‘lib xizmat qiladi. Platinadagi uglerod qatlamlar Al_2O_3 ga ko‘chishi mumkin.

Boshqa tomondan, zichlanish mahsulotlari, xususan kislotali markazlarda hosil bo‘ladigan politsiklik arenlar ancha harakatchan bo‘lib, metall katalizatorlarning faol markazlarini qoplashi mumkin. Shunday qilib, koks hosil qilishga katalizatorning ikkala funksiyasi ham ta’sir ko‘rsatadi. Katalizator faolligining yo‘qolish darajasi ham platinaning ham Al_2O_3 ning kokslanishiga bog‘liq bo‘ladi, chunki riformingning asosiy reaksiyalari bifunksional mexanizm bilan amalga oshadi.

Jarayonning katalizatorlari. Eng ko‘p qo‘llaniladigan katalizatorlar bifunksionalli, alyumo platinali katalizatorlar hisoblanadi, ularda platina mayin dispersli holatda alyuminiy oksidining ustini qoplagan. Platina gidrogenlash va degidrogenlash reaksiyalarida faoldir. U arenlarning hosil bo‘lishiga va oraliq alkenlarning gidrogenlanishiga ko‘maklashadi. Katalizatorda platinaning miqdori odatda 0,3–0,65% ni tashkil qiladi. Platinaning konsentratsiyasini oshirish katalizator faolligini va benzin oktan sonining oshishiga olib keladi. Ammo platinaning miqdorini ko‘p bo‘lishi ham maqsadga muvofiq emas, chunki bunda benzinning chiqishini kamaytiradigan arenlarning dimetillanishi va sikloalkanlarning parchalanishi reaksiyalarining roli oshadi. Katalizator faolligini yo‘qolishiga asosiy sabab ularning kokslanishidir, shuning uchun uning barqarorligini oshirish koks hosil bo‘lishiga ta’sir ko‘rsatadigan modifikatsiyalangan qo‘shimchalarni kiritish bilan amalga oshiriladi.

Oxirgi yillarda katalitik riformingning rivojlanishi platina-reniyli katalizatorlar ishlab chiqish bilan bog‘liqdir. Bu katalizator-larning tarkibida 0,3 – 0,6 % platina va 0,3 – 0,4 % reniy bor. Reniy platina bilan qotishma hosil qiladi va platina faolligining yo‘qolishiga to‘sqinlik qiladi, alkenlarni gidrogenlash yo‘li bilan koks hosil qilishni kamaytiradi. Bimetalli katalizatorlarni qo‘llash riforming bosimini 3,5 dan 1,5 – 2,0 MPa gacha pasaytirishga va oktan sonini 95 (tadqiqot usuli bo‘yicha) bo‘lgan benzinning chiqishini taxminan 6 % ga oshirishga imkon beradi.

58-jadval. ***Katalitik riforming reaksiyalarining nisbiy tezligi va issiqlik effektlari***

Reaksiya turi	Uglevodorodlar o‘zgarishining nisbiy tezligi		ΔH kJ/mol
	C_6	C_7	
	100	120	+221
	10	13	–4,6
	10	13	–15,6
	5	3	–43,9
	3	4	–56,4
	1	4	+260

Riforming jarayonining kelajakda takomillashishi tarkibida reniydan tashqari iridiy, germaniy, qalay, qo‘rg‘oshin va boshqa metallar hamda nodir yer elementlari – lantan, seriy, neodim qo‘shimchalarni saqlagan polimetalli katalizatorlarni ishlab chiqish yo‘li bilan amalga oshadi. Iridiyning ta’siri ko‘p hollarda reniyning ta’siriga o‘xshaydi. Germaniy, qalay, qo‘rg‘oshin katalitik jihatdan faol emas, ularni gidrogenoliz reaksiyalari (arenlarni demetillash, sikloalkanlarni parchalash)da katalizatorning faolligini kamaytirish uchun qo‘llaydilar, ya’ni ular selektiv zahar

rolini o‘ynaydi. Oldinroq shu maqsadda katalizatorni oltingugurt bilan o‘lchangan zaharlash o‘tkazilgan. Polimetalli katalizatorlar bimetalli katalizatorlarning barqarorligiga egadir, ammo ular yaxshiroq tanlash qobiliyati bilan tavsiflanadi va benzinning ancha yuqori chiqimini ta’minlaydi. Polimetalli katalizatorlar xizmat qilish muddati 6– 7 yilni tashkil etadi.

Shu bilan birga polimetalli katalizatorlarning afzalliklarini amalga oshirish uchun xomashyoni mukammalroq tayyorlashni (zaharlardan tozalash, quritish va boshqa) talab qilinadi.

Riforming katalizatorining kislotali funksiyasini alyuminiy oksidi bajaradi. U izomerlanish, gidrokreking va degidrotsikllanish reaksiya-larida katalizatorning faolligini belgilaydi. Al_2O_3 yuzasining kislotaligi Lyuis va Brensted markazlari bilan belgilangan. Brensted kislotaligi xemosorbsiyalangan suvning yoki protondonor OH– guruhlarining protonlari bilan aniqlanadi. Qizdirish yo‘li bilan OH– guruhlarini qisman yo‘qotganda yuzada koordinatsion – to‘yinmagan Al^{3+} ionlari qoladi, ular esa Lyuisning kislotaligi markazlari bo‘lib hisoblanadi. Kislotaligini oshirish uchun alyuminiy oksidiga 0,5–2 % xlor kiritiladi. Xlor yuzadagi gidroksil guruhlari bir qisimning o‘rnini oladi va Al^{3+} kationi bir vaqtning o‘zida ikkita har xil anion bilan bog‘langan bo‘ladi, bunda elektronli simmetriya buziladi va O–N bog‘idan elektronlarni kamayishi ketishi kuzatiladi. Shu tufayli vodorodlarning harakatchanligi oshadi. Ish jarayonida xlorning bir qismi asosan xomashyoda bo‘lgan namlik bilan o‘zaro ta’siri natijasida yo‘qoladi. Shuning uchun riforming xomashyosiga qo‘yiladigan talablaridan biri bu suvning miqdori 10^{-3} % dan oshmasligi kerak, xlorning mumkin bo‘lgan yo‘qotishlarini qoplash uchun xomashyo doimo yoki vaqti–vaqti bilan organik xlorli birikmalar (dixloretan, uglerod tetraxlorid yoki etilxlorid) ma’lum miqdori kiritiladi.

Katalizator uzoq vaqt ishlatilganda platina kristallarining yopishishi va 5– 7 nm dan 20 nm gacha yiriklashishi sodir bo‘ladi. Bir vaqtning o‘zida tashuvchi (Al_2O_3)ning solishtirma yuzasi ham 120 dan 83 m^2/g gacha pasayadi, bu esa faol markazlarning sonini kamaytiradi. Platinaning yuqori dispersligi platina va alyuminiy oksidi bilan hamda ba’zi bir metallar promotorlar bilan kompleks birikmalar hosil qiluvchi xlor qo‘shimchalari bilan saqlanib turiladi. Xomashyodagi oltingugurt, azot, suvning borligiga unchalik talabchan bo‘lmagan katalizatorlar ishlab chiqilyapti, bu katalizatorlarda platina seolitga kiritilgan. Katalizator-ning qayta tiklanishi (regeneratsiya)ni koks kuydirgandan keyin xlorli oksidlash bilan amalga oshiradilar.

Riformingning asosiy reaksiyalari birinchi tartibli reaksiyalar hisoblanadi. Turli katalizatorlardagi riformingning matematik ifodasi bir xil bo‘lishi kerak, faqatgina har bir katalizatorga xos bo‘lgan doimiyliklarni raqamli ma’nosi turlicha bo‘ladi. modellashtirish uchun riformingning yuqoridagi sxemasi qabul qilingan (12.1 rasm).

Riformingning sanoat qurilmalari ishining natijalariga ko‘ra aromatlash reaksiyasining zahiriy faollanish energiyasi 92–158 kJ/molni, gidrokrekingniki esa 117 – 220 kJ/molni tashkil qiladi.

Hajmiy tezlikni oshishi bilan riforming jarayonida tez boradigan reaksiyalar sikloalkanlarni degidrogenlash, og‘ir alkanlarni gidro-krekinglash va uglevodorodlarni izomerlash ustunlik qiladi. Alkanlarni degidrotsikllanish, arenlarni dealkillash va yengil uglevodorodlarni gidrokreking reaksiyalarining roli pasayadi.

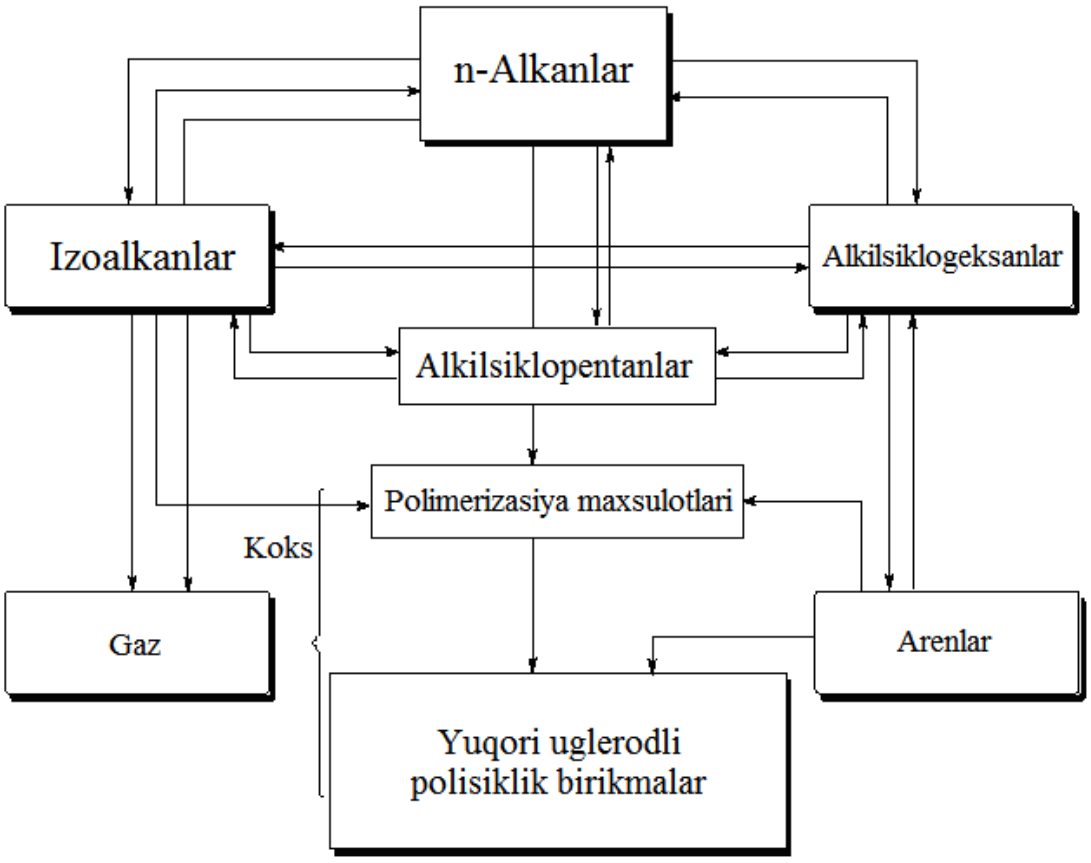
Turli reaksiyalar orasidagi nisbatlarning o‘zgarishi natijasida benzinning chiqimi ortadi, ammo uning oktan soni kamayadi.

Quyida katalitik riforming benzinning chiqishi va xossalarining jarayon hajmiy tezligiga bog‘liqligi 59-jadvalda ifodalangan:

59-jadval. ***Katalitik riforming benzinning chiqishi va xossalarining jarayon hajmiy tezligiga bog‘liqligi***

Hajmiy tezlik, soat^{-1}:	2		4
Depropanlashgan benzinning chiqishi, %:	91,8	93,9	95,1
Benzinni oktan soni: (tadqiqot usuli bo‘yicha)	85,0	81,0	76,0
Arenlarning hajmiy miqdori, %:	43,0	40,5	38,0

Sanoat sharoitida hajmiy tezlikni xomashyo tarkibi va jarayonning vazifasiga qarab 1–3 soat^{-1} oralig‘ida saqlab turadilar.



20-rasm. Riforming sharoitida uglevodorodlar o‘zgarishlarining sxemasi.

Sanoatda katalitik riforming. Sanoatda riformingni benzin fraksiyalarining oktan sonini oshirish uchun neftkimyosi sintezi uchun qimmatbaho xomashyo bo‘lgan individual arenlarni olish uchun qo‘llaniladi. Jarayon vodorod saqlagan gaz muhitida (70–90 % (hajm) N_2, qolganlari quyi uglevodorod) quyidagi sharoitda: harorat 520 – 540 ^{0}C, bosim 1,5 – 4MPa, xomashyoni yetkazib turish hajmiy tezligi

1–3 $soat^{-1}$, aylanib turadigan vodorod saqlagan gaz miqdorining xomashyoga nisbati 1000 – 1800 m^3/m^3 bo‘lganda o‘tkaziladi.

Xomashyo sifatida katalitik riforming uchun odatda neftning birlamchi haydash fraksiyalarini ishlatadilar. Riforming xomashyosiga chuqur tozalashdan keyingi ikkilamchi jarayonlarda (termik kreking, kokslash, katalitik va gidrokreking) benzinlarni olish mumkin.

Riforming xomashyosining fraksion tarkibi jarayonning vazifasiga bog‘liq bo‘ladi, agar jarayonning maqsadi arenlar (benzol, toluol, ksilol)ni olish bo‘lsa, unda C_6 (62–85 ^0C), C_7 (85–105 ^0C) va C_8 (105–140 ^0C) uglevodorodlarni saqlagan fraksiyalardan foydalanadilar. Agar jarayonni yuqori oktanli benzin olish maqsadida o‘tkazsalar, unda C_7–C_9 uglevodorodlarga to‘g‘ri keladigan 85 – 180 ^0C dagi fraksiya xomashyosi sifatida ishlatiladi.

Riformingning asosiy mahsulotlaridan biri vodorod saqlagan gaz va suyuq fraksiya (riformat) hisoblanadi. Vodorodning qisman aylanib turadigan vodorod saqlagan gazning yo‘qotishini qoplash uchun ishlatadilar. Vodorodning ko‘p qismini neft mahsulotlarini gidrokreking va gidrotozalash qurilmalariga yuboradilar. Miqdori 90 % bo‘lgan texnik vodorodning hajmiy chiqishi platina–reniyli katalizatordagi riforming jarayonida 1,3–2,5 % ni tashkil etadi. Vodorod saqlagan gazdan barqarorlashtirishda (C_1–C_2 yoki C_1–C_3) va suyuq (C_3 – C_4) gazlar ajratib olinadi.

Riformat avtomobil benzinlarining yuqori oktanli komponenti (motor usuli bo‘yicha oktan soni 85 yoki tadqiqot usuli bo‘yicha 95) sifatida qo‘llaydilar yoki arenlarni ajratib olishga yuboradilar.

Katalitik riforming benzini 50–70 % aren, 30 % ga yaqin *n*– va izoalkan, 10–15 % sikloalkan va 2 % to‘yinmagan uglevodorodlarni saqlaydi.

Katalitik riforming benzini juda ko‘p qurum hosil bo‘lishiga olib keladigan arenlarning ko‘pligi tufayli avtomobillarning yoqilg‘isi sifatida ishlatishga yaramaydi va ularni kompaudirlashga ishlatiladi.

Katalitik riforming benzinlaridan individual arenlarni ajratib olish mumkin. Katalizatlarning dearomatlangan qismi va piroliz xomashyosi sifatida hamda yengil parafinli erituvchilarni olish uchun ham qo‘llaniladi.

Neft kimyoviy mahsulotlari hamda arenlar sifatida eng ko‘p ahamiyatga ega bo‘lganlari benzol, *o* – va *n* – ksilollar olinadigan xom ashyodir. Arenlarni ajratish uchun hamda riformatlarni qimmatbaho mahsulotlarga aylantirish uchun ishlab chiqarishning komplekslari yaratilgan. Bunday komplekslardan birining varianti 12.2– rasmda keltirilgan.

Bunday kompleksdagi bosh jarayon odatda katalitik riformingdir. Jarayonni qattiy rejimda o‘tkazganda 70 %ga yaqin arenlarni saqlagan riformat olinadi. ulardan benzol – 3,0 %, toluol – 22,0 %, ksilollar – 35,0 %, C_9 – C_{10} arenlar – 9,5 % tashkil qiladi. Riformatni ikkita fraksiyaga: yengil va og‘irga bo‘ladilar. yengili C_5–C_8 alkan va arenlar (benzol va toluol)ni, og‘iri esa – asosan C_8 – C_9 arenlarni saqlaydi.

yengil fraksiya sulfolan bilan ekstraksiyalanadi. Olingan ekstrakt dealkillash va transalkillash mahsulotlari bilan birga faolligida 170–180^0C da 0,7–1,0 MPa bosimda alkenlardan tozalanadi.

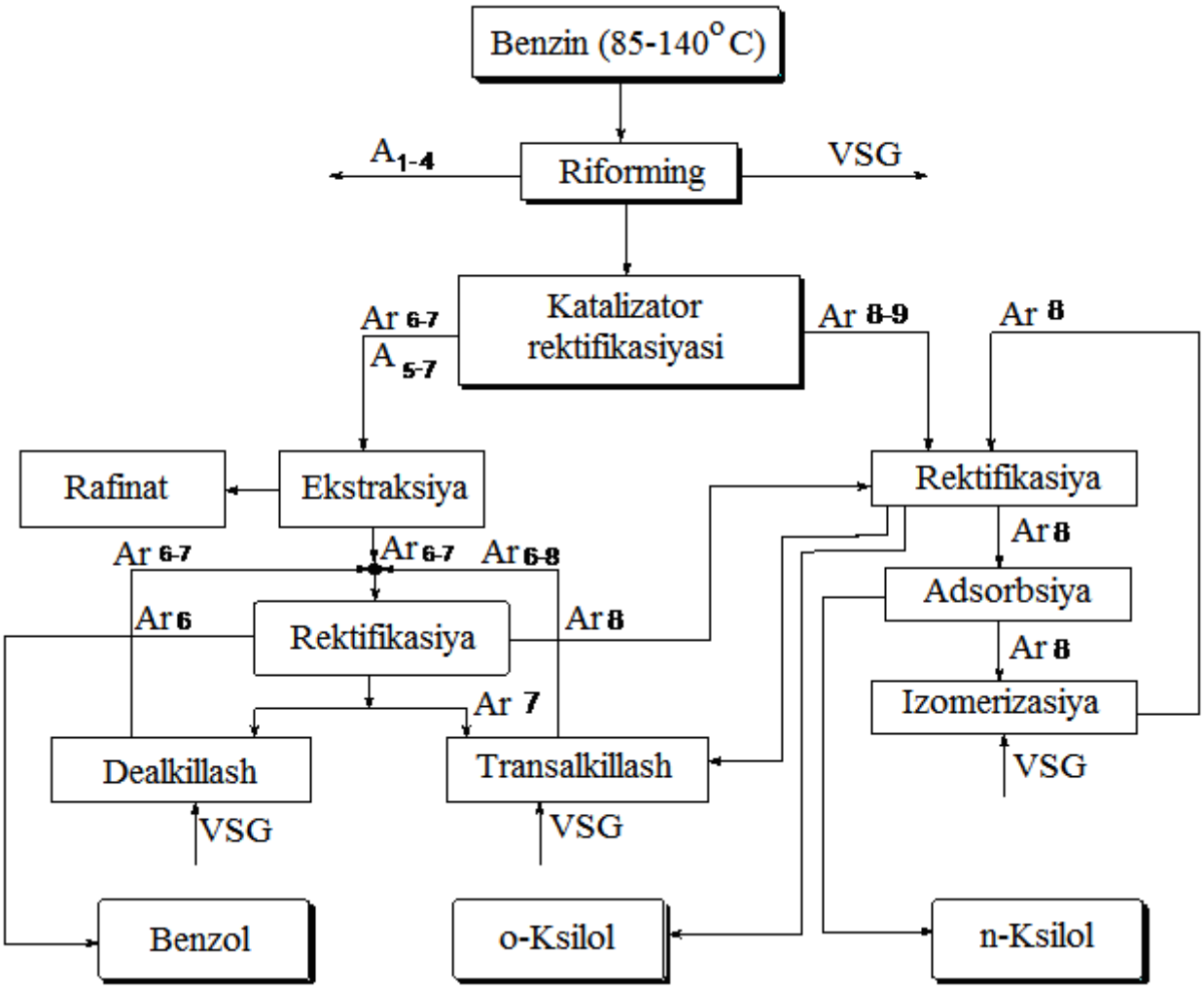
Tozalangan mahsulotni rektifikatsiyalab tovar holidagi benzol, toluol, ksilollarga ajratiladi. Toluolning bir qismi termik gidrodealkillash bo‘limiga kelib

tushadi, u yerda 670– 760 ^{0}C da vodorodning bosimi 3 MPa bo‘lganda benzol oladilar:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{H_2} C_6H_6 + CH_4$$

C_7 va C_9 arenlarni benzol va ksilollarga aylantirish uchun kompleks tarkibiga transalkillash bo‘limi kiritilgan. Reaksiyani kislotali katalizatorlarda 500^{0}C da 3 MPa bosimda o‘tkazadilar:

$$C_6H_5CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3 \rightleftarrows 2C_6H_4(CH_3)_2$$



21-rasm. Arenlarni kompleks ishlab chiqarish sxemasi.
A 1–4 – alkanlar; A 5–7 – alkanlar; Ar 6 – benzol; Ar 7 – toluol; Ar 8–9 – arenlar; VSG – vodorod saqlagan gaz.

Transalkillash bilan birga bu sharoitda toluolning disporsiyalanishi sodir bo‘ladi:

$$2C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

Gilda tozalangandan keyin reaksiya mahsulotlari rektifikatsiyalashga kelib tushadi.

Riformatning og‘ir fraksiyasi (izomerlanish mahsulotlari bilan aralashmada) faol gilda to‘yinmagan uglevodorodlardan tozalaydilar va aniq rektifikatsiyalashga

yuboradilar. Transalkillash mahsulotlarining ksilolli fraksiyasi ham o‘sha yerga kelib tushadi. Aniq rektifikatsiyalashda tovar *orto*– ksilolni ajratib chiqaradilar, C_9 arenlarni transalkillashga, C_8 arenlarning aralashmasi (n–va *m*–ksilollar va etilbenzol)ni esa n–ksilolli ajratib olish uchun adsorbsiyalanishga yuboradilar. Adsorbsiya seolitlarda amalga oshadi (Pareks jarayoni). *m*–Ksilol va etilbenzolning qolgan qismi kislotali tashuvchida platinani saqlagan bifunksionalli katalizatorlarda 400–450^{0}C da 1,4–2,4 MPa bosimda izomerlanadi. Izomerlanish mahsulotlari qaytib rektifikatsiyalanish jarayoniga yuboriladi. Quvvatida bir yilda 890 ming.t. bo‘lgan kompleks qurilmada 85–140^{0}C dagi fraksiyaning katalitik riformingida yiliga 126 ming tonna benzol va 165 ming tonnadan *o*– va *n*–ksilollar olinadi.

Quyida maqsadli mahsulotlarning hosil bo‘lish manbalari keltirilgan:

60-jadval. ***Maqsadli mahsulotlarning hosil bo‘lish manbalari***

	Benzol	o–ksilol	n–ksilol
Riforming	16	55	35
Dealkillash	52	–	–
Transalkillash	32	15	15
Izomerlanish	–	30	50

Yoqilg‘ining yuqori oktanli komponentlari sintezi

Tadqiqot usuli bo‘yicha oktan soni 93–98 bo‘lgan yuqori sifatli benzin (Ai–93, Al–98) larni olish uchun arenlarning miqdori 65 – 70 % bo‘lgan qattiq sharoitdagi riforming katalizatini oktan soni 85–90 past bo‘lmagan tarmoqlangan alkan (izokomponent)lar bilan suyultirish kerak. bunday mahsulotlarni yengil uglevodorodlar va neft gazlarning izomerlanish, alkillash va polimerlanishi jarayonlarida oladilar.

Kompaundirlangan (moddalarning kimyoviy birikmagan aralashmasi) benzinlarda arenlar qulay miqdori 35– 45 % ni tashkil qiladi. Tetraetil qo‘rg‘oshinning miqdoriga qattiq talab qo‘yilgani bilan izokomponentlarning olish jarayonlari ahamiyati oshmaydi.

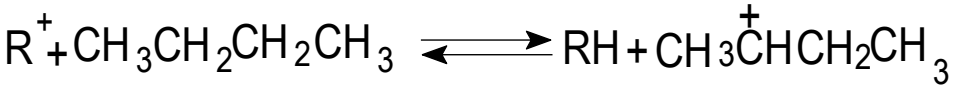
C_4–C_6 alkanlarning izomerlanishi. Neftni qayta ishlash sanoatida izomerlanish reaksiyalari keng tarqalgan. Katalitik kreking va riforming jarayonlarini ko‘rib chiqishda bu reaksiyalarga e’tibor bermasdan bo‘lmaydi; bundan tashqari ular mustaqil ahamiyatga ega va motor yoqilg‘ilari komponentlarining oktan sonini oshirish uchun hamda C_4 va C_5 individual izoalkanlarni olish uchun qo‘llaniladi. Izobutan alkillash jarayonida hamda metil – uchlamchi butil efirini sintez qilishda qo‘llaniladigan izobutilenni olish uchun ishlatiladi. Izopentanni neftkimyo sanoati uchun izopren olish maqsadida degidrogenlaydilar.

Benzinning yuqori oktanli komponentini C_4 – C_6 fraksiyasi to‘g‘ri haydash benzinining eng yengil qismini izomerlab olinadi. Yuqori alkanlarning izomerlanishi oktan sonining sezilarli darajada oshishiga olib kelmaydi. shu bilan birga uzun zanjirli kam tarmoqlangan alkanlar reaktiv va dizel yoqilg‘ilarning hamda moyli fraksiyalarning muhim komponentlari bo‘lib hisoblanadi. Ularning qotish harorati

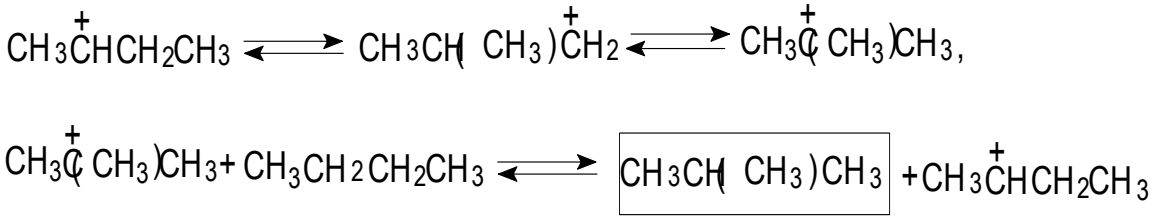
past bo‘lib, yaxshi setan va qovushqoq – haroratli tavsifga ega. Yuqori molekulyar alkanlarning izomerlanishi yoqilg‘i va moylarning sifatini oshiradi va bir qator hollarda neft fraksiyalarining deparafinlanishi bilan muvaffaqiyatli raqobat qiladi.

Jarayonning termodinamikasi, kinetikasi va mexanizmi. Normal va tarmoqlangan alkanlar aralashmasida termodinamik muvozanat harorat oshishi bilan tarmoqlanmagan va kam tarmoqlangan strukturalar tomon siljigan bo‘ladi, alkanlarning izomerlanishi ekzotermik jarayon, ammo ajralib chiqayotgan issiqlik miqdori katta emas 6– 8 kJ/mol ga teng.

Katalitik izomerlanish odatda faollanish energiyasi ≈ 40 kJ/mol bo‘lgan birinchi tartibli reaksiya kabi amalga oshadi. Kislotali katalizatorlar ishtirokida izomerlanish zanjirli karbokationli mexanizm bilan sodir bo‘ladi. jarayonning birinchi bosqichi – R^+ karbokationning hosil bo‘lishi katalizator bilan belgilanadi. So‘ngra zanjirni uzatish bosqichi boradi:

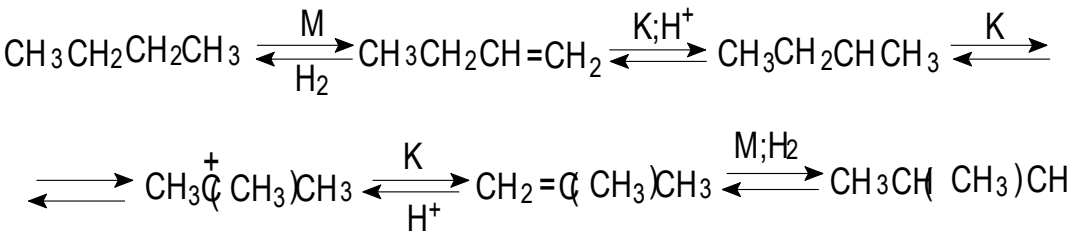


Keyingi ikkita reaksiya zanjir halqasi bo‘lib hisoblanadi:



Bu halqaning takrorlanishi bilan zanjirning rivojlanishi amalga oshadi. Zanjirning uzilishi protonni karbokationdan katalizatorga o‘tishi natijasida sodir bo‘ladi.

Elektron turdagi katalizator (gidrogenlash va degidrogenlash) ishtirokida molekulalarning boshlang‘ich dissotsialanishini ruxsat etuvchi radikal mexanizmining ehtimoli ko‘proqdir. Bifunksionalli katalizator-dagi izomerlanish mexanizmini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin: avval metall katalizator (M)ning faol markazida normal alkanning degidrogenlanishi sodir bo‘ladi, so‘ngra esa kislotali markaz (K) da hosil bo‘lgan alken karbokationga aylanadi, izomerlanadi va protonni katalizatorga bergandan keyin tarmoqlangan alken shaklida ajralib chiqadi. Alken esa metallda gidrogenlanadi:



Kislotali faol markazda kation, anion bilan ionli juft holatda bo‘ladi, butan izomerlanganda qo‘shimcha mahsulotlar bo‘lmaydi. Pentan va uglerod atomlarining soni ko‘p bo‘lgan alkanlarning izomerlanishidan dastlabki uglevodoroddan yengilroq va og‘irroq bo‘lgan alkanlarni va alken hamda sikloalkenlarni oladilar. Qo‘shimcha mahsulotlarning hosil bo‘lishini oraliq alkenlarni alkillash, sikllanish, vodorodning

qayta taqsimlanishi hamda uglerod atomlarining soni katta bo‘lgan karbokationlar parchalanishi bilan tushuntiriladi.

Izomerlanish katalizatorlari. Sanoat jarayonining ilk modifikatsiyalarida izomerlanish promotor sifatida alken va quruq vodorod xloridni qo‘llash bilan alyuminiy xloridi yoki bromidida amalga oshirilgan. Karboniy ionlari quyidagi sxema yordamida hosil qilingan:

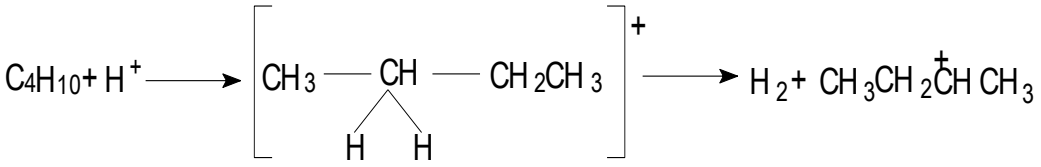
$$HCl + AlCl_3 \rightleftarrows HAlCl_4$$

$$CH_3CH=CHCH_3 + HAlCl_4 \rightleftarrows (CH_3CH_2CHCH_3)AlCl_4^-$$

Jarayon ancha past harorat 90–120 ^{0}C da amalga oshiriladi va reaksiya muvozanati tarmoqlangan alkanlar tomoniga siljigan bo‘ladi. Bu jarayonning kamchiliklariga quyidagilar kiradi: katalizatorning yuqori korrozion agressivligi, uglevodorodlarni katalizatordan qiyinchilik bilan ajralishi, ko‘p miqdorda qo‘shimcha mahsulotlarning hosil bo‘lganligi sababli jarayon tanlanuvchanligining pastligi, katalizatorning gidrolizlanishi va uglevodorodlarda erishi natijasida uning ko‘p miqdorda yo‘qolishi taxminan 1 %.

Bu kamchiliklar uning sanoatdagi ahamiyatining yo‘qolishiga olib keladi. Hozirgi alkanlarni izomerlash sanoat katalizatorlari riforming katalizatorlari turidagi «metall–tashuvchi» bifunk–sionalli tizimdir. Katalizatorni metalli komponenti sifatida platina yoki palladiy tushuvchi sifatida – ftorlangan yoki xlorlangan alyuminiy oksidi, alyuminiy oksidi matritsasiga kiritilgan amorf yoki kristall alyumosilikatlar qo‘llaniladi. Katalizator kokslanishini oldini olish uchun jarayonini vodorodning 1,4– 4 MPa bosimi ostida olib boradilar. Tarkibida 1–2 % xlor yoki ftorni saqlagan birinchi alyumoplatinali katalizatorlarning faolligi uncha yuqori bo‘lmagan, shuning uchun jarayon yuqori harorat (350–400 ^{0}C) da olib boriladi, bu esa termodinamik jihatidan izomerlanish darajasini pasaytiradi. Bu jarayon texnikada yuqori haroratli izomerlanish nomini oldi. Katalizator faolligini oshirish va ishchi haroratlarni 230–280 ^{0}C gacha pasaytirish metallotseolitli katalizatorlarga o‘tishda tashuvchining kislotaligini oshirish yo‘li bilan erishildi (o‘rta haroratli izomerlanish). Tarkibida 7 – 10 % xlorni saqlagan alyuminiy oksidida platinali yoki palladiyli katalizatorlar eng yuqori faollikka ega. Ular reaksiyani 100–200 ^{0}C haroratda o‘tkazishga imkon beradi (past haroratli izomerlanish). Bifunksionalli katalizatorlarda, katalitik riforming-niki kabi bo‘lganday, izomerlanishning zarur shartlari bo‘lib xomashyo va vodorod saqlagan gazni katalizatorni zaharlaydigan namlik, oltingugurt, azot va kislorod qo‘shimchalaridan tubdan tozalash hisoblanadi. Katalizatorda galogenning yo‘qolishini qoplash uchun xomashyoga bir oz miqdorda galogen saqlagan birikmalar kiritiladi.

Oxirgi vaqtlarda izomerlanish katalizatorlari sifatida «o‘ta kislotalar», ya’ni $HF–BF_3$, $HF– SbF_5$, $HSO_3F – SbF_5$ va boshqalar taklif qilindi. Bu katalizatorlar ishtirokida vodorod atmosferasida alkanlarning izomerlanishi 20–50 ^{0}C haroratga tez amalga oshadi. Kation to‘g‘ridan – to‘g‘ri alkanlardan hosil bo‘ladi:



Ammo bu katalizatorlar ham sanoat miqiyosida ishlatilmaydi.

Hozirgi vaqtda past va yuqori haroratda izomerlanish jarayonlari katta ahamiyatga ega.

Izoalkanlarni alkenlar bilan alkillash. Neftni qayta ishlash sanoatida izobutanni alkillash jarayoni yuqori oktanli benzinning komponentini olish maqsadida qo‘llaniladi. Alkilat eksplutatsion xossalarning qulay kompleksiga ega bo‘ladi, izobutanni buten bilan asosiy alkillash mahsuloti 2,2,4 – trimetilpentenning oktan soni 100 deb qabul qilingan.

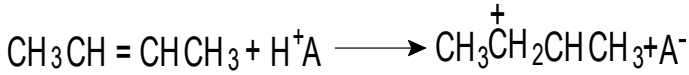
Tarmoqlangan alkanlarni alkenlar bilan alkillash umumiy holda quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} \rightarrow C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$$

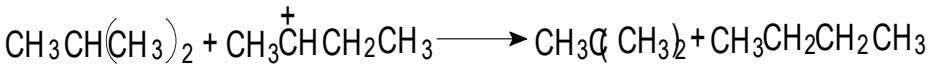
Reaksiya issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi (85 – 90 kJ/mol), shuning uchun jarayonni past haroratda olib borish afzalroqdir.

Kislotali katalizatorlar ishtirokida alkillash mexanizmi – karbokationli – alkillashdir.

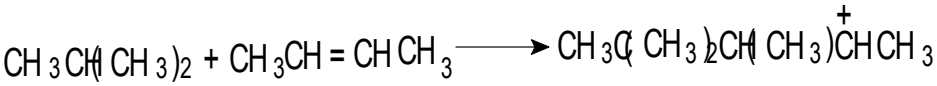
Birinchi bosqichda alken (buten –2) katalizator protoni bilan o‘zaro ta’sirlashadi:



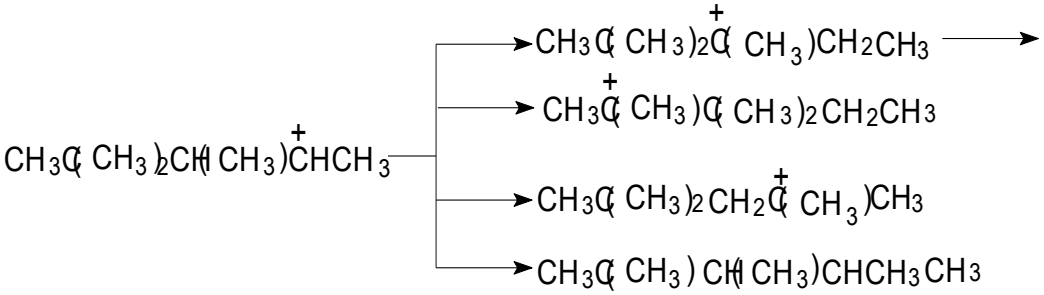
Butilli kation tarmoqlangan alkan ta’sirlashadi:



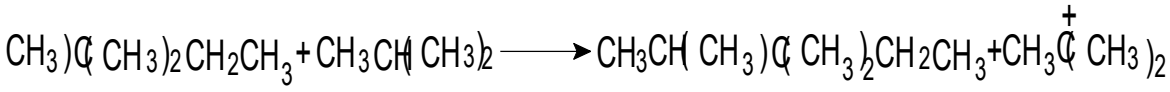
Hosil bo‘lgan uchlamchi butil karbokationi alken molekulasiga birikadi:



Ikkilamchi alkil karbokation ancha barqaror bo‘lgan uchlamchiga aylanadi:

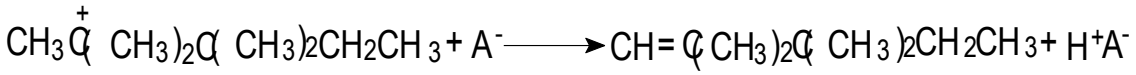


Izomerlangan ion tarmoqlangan dastlabki alkan bilan reaksiyaga kirishib reaksiyaning oxirgi mahsuloti bo‘lgan izooktanlar va yangi karbokationlarni hosil qiladi:



Uchlamchi karbokationning alken molekulasiga birikish reaksiyasi, ikkilamchi oktil karbokationining izomerlanish va oxirgi mahsulotlarning hosil bo‘lish reaksiyalari zanjir halqasi bo‘lib hisoblanadi, bu zanjir halqasining takrorlanishi zanjirli jarayonga olib keladi.

Protonni karbokationdan kislota anioniga o‘tish paytida zanjirning uzilishi sodir bo‘ladi:



Alkillash paytida bir qator qo‘shimcha reaksiyalar kuzatiladi, ular quyidagilar: destruktiv alkillash, alkenlarni polimerlanishi, alkenlarni katalizator (sulfat kislota) bilan o‘zaro ta’sirlashib murakkab efirlar (alkenlarni sulfolash) hosil qilishidir.

Destruktiv alkillash oraliq karbokationlarning β–parchalanishi natijasida sodir bo‘lib, $C_5 – C_7$ uglevodorodlarning hosil bo‘lishiga olib keladi. Haroratning pasayishi bilan bu jarayonning roli ham kamayadi. Alkenlarni polimerlash C_8 ga qaraganda molekulyar massasi kattaroq bo‘lgan mahsulotlarning hosil bo‘lishiga olib keladi. Polimerlanish jarayonlarini izobutanning ortiqcha miqdori sekinlashtiradi.

Uglevodorodlar suyuq fazada bo‘lgani uchun alkillashni bosim ostida olib borildi. Jarayon geterogen bo‘lib, reaksiya kislota – uglevodorod emulsiyasida sodir bo‘ladi, katalizator sifatida qo‘laniladigan kislotalar (H_2SO_4, HF) uglevodorodlarda kam eriydi, kam qutbli uglevodorodlar muhitida esa teskari ion bo‘lmasa, karbokationlar yashay olmaydi. shuning uchun reaksiya fazalarning ajralish chegarasida yoki kislota muhitida (yupqa pardada) sodir bo‘ladi.

Alkillash jarayoni uglevodorodli fazadan kislotali fazaga reagentlarning massali yetkazilishi bilan belgilanadi, shu sababli bir jinsli emulsiyani hosil qilish uchun zarur bo‘lgan intensiv aralashtirish muhim rol o‘ynaydi.

Alkillash katalizatorlari. Yuqori oktanli alkilatlarni olishda sulfat va vodorod ftoridli kislotalar katalizator sifatida asosiy ahamiyatga ega. Odatda alkillash uchun sulfat kislota (96 – 98 %) ni qo‘llaydilar. Keyinchalik sulfat kislota konsentratsiyasining oshirilishi uglevodorodlardagi oksidlanish va sulfolash jarayonlari rolining oshishiga olib keladi. Kislota konsentratsiyasining kamayishi uning alkillash reaksiyasidagi faolligini kamaytiradi, alkenlarning sulfat kislotadagi eruvchanligi izobutanning eruvchanligiga qaraganda ancha katta bo‘lganligi sababli alkenlarning polimerlanish reaksiyasi tezligi sezilarli darajada ortadi. Bundan tashqari, kislotani suyultirish jihozlarga korroziyalanish xavfini tug‘diradi. Sulfat kislotaning jarayon davomida konsentratsiyasini pasaytirish (va demak faolligini ham) xomashyo saqlagan va uglevodorodlarning qisman oksidlanishidan hamda kam darajada oksidlash va sulfolash mahsulotlari hisobiga hosil bo‘ladigan suv yordamida suyultirish bilan belgilangan. Sulfat kislotaning qo‘shimcha jarayonlardagi sarfi 1 t. alkilatga 100–160 kg ni tashkil qiladi.

Vodorod ftorid sulfat kislotaga qaraganda izobutanni ancha yaxshiroq eritadi, shuning uchun reaksiya zonasidagi (reaksiya sodir bo‘ladigan kislota pardasida)

izobutan alken nisbati ancha yuqoridir. Shu sababli alkillash qo‘shimcha reaksiyalarsiz amalga oshadi va asosiy mahsulotlarning chiqishi sulfat kislota katalizatorligidagiga qaraganda yuqori bo‘ladi. Katalizatorda suvning miqdori 1,5 % dan yuqori va organik suyultiruvchilarniki 12 % dan yuqori bo‘lmaganda uning yuqori faolligi saqlanadi. Vodorod ftoridning zarur bo‘lgan konsentratsiyasini katalizatorning bir qismini regeneratsiyalashga olish hisobiga saqlab turadilar. Vodorod ftorid suvdan haydash yo‘li bilan oson ajratiladi. HF ning 1 tonna alkilatga sarfi taxminan 0,7 kg ni tashkil qiladi.

MDHda alkilatni faqatgina sulfat kislota bilan kataliz qilganda olinadi.

Sanoatda sulfat kislotali alkillash. Sulfat kislota ishtirokida alkillashni 5–15 ^{0}C haroratda, 0,3– 0,6 MPa bosim ostida, sulfat kislotaning konsentratsiyasini 88–99 %, kislota: uglevodorodlar nisbati 1,1:1,5 va izobutan:alkenlar nisbati (6–10):1 bo‘lganda o‘tkaziladi.

Past haroratning qo‘llanilishi tarmoqlangan alkanlar muvozanatli chiqishining va oraliq ionlarning β–parchalanish, sulfolash va oksidlanishlar qo‘shimcha reaksiyalari rolining pasayishi bilan belgilanadi. Yuqori bosim reaksion aralashmani suyuq holatga ushlab turish uchun zarurdir.

Kislota: uglevodorod nisbati (1,:1,5):1 bo‘lganda uglevodorodli fazani emulsiyaga to‘liq kiritilishiga erishiladi. Izobutanning ortiqcha miqdori polimerlanish jarayonlarining bormasligiga va alkilat chiqimining oshishiga yordam beradi.

Alkillash qurilmalari uchun xomashyo bo‘lib asosan katalitik va termik kreking jarayonlarida olingan izobutan, butan–butilenli va propan–propilenli fraksiyalari hisoblanadi. Normal tuzilishli $C_3 – C_5$ alkanlar alkillash reaksiyasiga kirishmaydi va inert qo‘shimchalar bo‘lib hisoblanadi; ularning xomashyodagi konsentratsiyasining oshishi ta’sirlashayotgan moddalarning yetkazib berish tezligining pasayishiga olib keladi, shuning uchun bu alkanlarning miqdori minimal bo‘lishi kerak, tarmoqlangan alkanlardan izobutan eng katta ahamiyatga ega. Alkillash uchun xomashyo sifatida izopentanni qo‘llash maqsadga muvofiq emas, chunki u benzinning qimmatbaho yuqori oktanli komponenti hamda izopren ishlab chiqarish uchun xomashyo bo‘lib xizmat qiladi.

Alkanlarning tarkibi jarayon ko‘rsatkichlariga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Etilen izobutanni deyarli alkillamaydi, u asosan sulfolanadi va polimerlanadi. Propilen izobutan bilan reaksiyaga kirishadi, ammo oktan soni butilenlarni ishlatgandagiga qaraganda kamroq bo‘ladi (61

–jadval), bundan tashqari izobutanni sof propilen bilan alkillanganda sulfat kislotaning sarfi juda katta bo‘ladi. Yuqori alkenlar (C_5 va undan yuqori) reaksiya jarayonida katta molekulyar massaga ega bo‘lgan ionlarni hosil qiladi, bu ionlar esa alkilatning chiqimini pasaytiradigan past molekulali mahsulotlarning hosil bo‘lishi bilan boradigan parchalanishga moyildir. Shunday qilib, izobutanni alkillash uchun optimal xomashyo bo‘lib butilenlar hisoblanadi.

Sanoat sharoitida alkenli xomashyo sifatida odatda propan–propilenli va butan–butilenli fraksiyalarning aralashmasi ishlatiladi, bu fraksiyalarning nisbati propilenning miqdori C_3 va C_4 alkenlar yig‘indisidan 50 % dan kam bo‘lmasligini ta’minlash kerak.

61-jadval. ***Izobutanni alkillash jarayoni ko‘rsatkichlarining zanjir uzunligiga bog‘liqligi***

Ko‘rsatkichlar	Xomashyo		
	Propilen	**Butilen**	**Amilen**
Alkenlarning hajmiy chiqishi alkenga hisoblanganda, %	175–187	170–172	160
Izobutanning hajmiy sarfi, alkenli xom ashyoga hisoblanganda, %:	127–135	111–117	96–140
Alkilatni oktan soni: motor usuli: tadqiqot usuli:	 87–90 89–91	 92–94 92–96	 87–89 88–90

Benzinni yuqori oktanli komponenti sifatida ishlatiladigan yengil alkilat (k.k. 185 ^{0}C) asosiy mahsulot bo‘lib hisoblanadi. Qulay sharoitda alkilatning chiqimi xomashyoda bo‘lgan C_3 va C_4 alkenlarni miqdoridan 200 – 220 % ni tashkil qiladi. Alkilatning oktan soni 91–94 ga teng (motor usuli bo‘yicha).

Alkillashning moddiy balansi quyida keltirilgan (xomashyo – C_3 va C_4 alkan–alkenli fraksiyalarining aralashmasi):

62-jadval. ***Alkillashning moddiy balansi***

Komponentlar	Kiritildi,%:	Olindi, %:
Propan:	6,8	6,3
Propilen:	19,7	–
n–Buten:	4,2	4,5
Butilenlar:	19,8	–
Izobutan:	49,5	2,1
Engil alkilat (k.k. 195^{0}C):	–	83,1
Og‘ir alkilat (195^{0}C dan yuqori):	–	3,0
Yo‘qotilish:	–	1,0
Jami:	100,0	100,0

Qurilmadan yengil alkilatdan tashqari reaksiyaga kirishmagan C_3–C_4 normal tuzilishli inert alkanlar, ortiqcha izobutan hamda og‘ir alkilat (185–310 ^{0}C fraksiya) chiqarib yuboriladi. C_3–C_4 gazlar neft kimyosida xomashyo sifatida, og‘ir alkilat turli maqsadlarda erituvchi yoki dizel yoqilg‘isi komponenti sifatida qo‘llaniladi.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neft va gaz uglevodorodlarining termokatalitik o‘zgarishlariga misollar keltiring?
2. Neftni qayta ishlashda yoqilg‘ilarni olish uchun qanday katalitik jarayonlar keng qo‘llaniladi?
3. kataliz va katalizatorlar to‘g‘risida umumiy ma’lumot bering.

4. Katalizatorlarning faolligi, tanlanuvchanligi va barqarorligini tushuntiring?

5. Katalitik zaharlarga misollar keltiring?

6. Oksidlanish – qaytarilish turidagi katalizatorlarning ta’sir qilish mexanizmini tushintiring?

7. Karbokationlarning reaksiyalari. Izomerlanishga misollar keltiring?

8. Karbokationlarning alken va arenlarga birikish reaksiyasiga misollar keltiring?

9. Katalitik kreking qanday jarayon ekanligini izohlang?

10. Alkanlar, sikloalkanlar, alkenlar, arenlar o‘zgarish reaksiyalariga misollar keltiring?

5.3. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA GIDROGENLASH JARAYONLAR.

Gidrogenlash jarayonlarini sinflanishi.

Neftni qayta ishlashda va neft kimyosida gidrogenlash jarayonlari keng qo‘llaniladi. Barqaror yuqori oktanli benzinlarni olishda; dizel va qozonxona yoqilg‘ilari hamda surkov moylarining sifatini yaxshilashda bu jarayonlardan foydalaniladi. Neft kimyosi sanoatida gidrogenlash reaksiyalari yordamida siklogeksan va uning hosilalari, ko‘pgina aminlar, spirtlar hamda bir qator monomerlar olinadi.

63-jadval. ***Turli mamlakatlarida gidrotozalash jarayonlarining ulushi (%)***

Jarayon	MDH	AQSH	Angliya	Italiya	Fransiya	Yaponiya	GFR
Katalitik riforming uchun xomashyoni gidrotozalash	6,2	19,4	14,5	8,8	11,4	9,0	11,6
O‘rta distillyatlarni gidrotozalash	19,2	31,2	20,6	10,6	16,1	15,2	17,3
Qoldiqlarni gidroolin–gugurtsizlan–tirish	–	10,3	13,3	10,8	14,7	37,5	20,9

Oxirgi yillarda gidrogenlash jarayonlarining tez rivojlanishi tovar mahsulotlarining sifatiga talablarning oshishi, vodorod ishlab chiqarishning narxi ancha pasayishi va yuqori ta’sirli katalizatorlarning kashf etilishi bilan tushuntiriladi.

Neftni qayta ishlash sanoatida gidrogenlash jarayonlarini qayta ishlanadigan neft fraksiyalarining uglevodorodli va fraksion tarkibini tartiblashtirish uchun, ulardan oltingugurt va azot saqlagan birikmalarni ajratib chiqarish uchun, neft

yoqilg‘ilari, moylari hamda neft kimyosi xomashyosining foydalanish xarakteristikalarini yaxshilash uchun qo‘llaydilar.

Asosiy gidrogenlash jarayonlari quyidagilardir:

1. Mahsulotlarnig sifatini yaxshilash yoki uni keyingi qaytarishga tayyorlash maqsadida neft fraksiyalarini oltiggugurt, azot va kislorod saqlagan birikmalardan gidrotozalash;
2. Neft fraksiyalarida alken va arenlarni gidrogenlash;
3. Neft fraksiyalarining gidrokrekingi.

Qayta ishlash ko‘lami jihatidan gidrotozlash jarayonlari yetakchi o‘rinni egallaydilar.

2. Neft va neft mahsulotlarini gidrotozalash

Gidrotozalash – bu neft mahsulotlaridan geteroatomli, to‘yinmagan birikmalar va qisman politsiklik arenlarni katalizatorlarda vodorod muhitida chiqarib yuborish jarayonidir.

Gidrotozalash jarayonining kimyoviy asoslari. Geteroatomlarning chiqarib yuborilishi C–C, C–N va C–O bog‘larning uzilishi va hosil bo‘lgan parchalarning to‘yinishi natijasida hosil bo‘ladi, bunda oltingugurt, azot va kislorod tegishli ravishda H_2S, NH_3 va H_2O holida ajralib chiqadi. Alkenlar qo‘shbog‘ hisobiga vodorodni biriktiradi. Politsiklik arenlar qisman gidrogenlanadi.

Oltingugurt saqlagan birikmalarni o‘zgarishi. Merkaptanlar uglevodorod va vodorod sulfidiga aylanadi:

$$SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

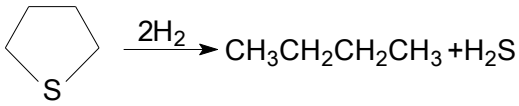
Sulfidlar merkaptanlar hosil bo‘lish bosqichi orqali gidrogenlanadi:

$$RSR` \longrightarrow R`CH \xrightarrow[RH]{H_2/H_2} R`H + H_2S$$

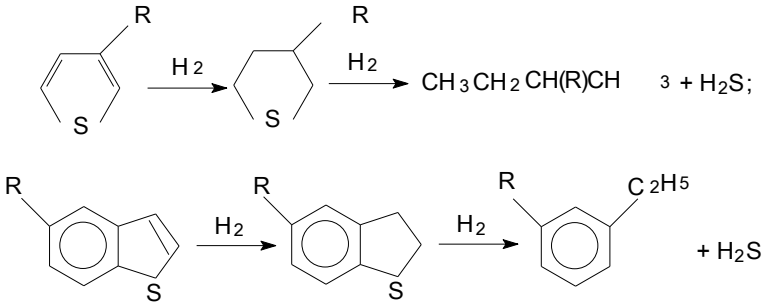
Disulfidlar vodorod sulfid va tegishli uglevodorodgacha ham merkaptanlar hosil bo‘lish bosqichi orqali gidrogenlanadi:

$$RSSR` \xrightarrow{H_2} RSH + R`SH \xrightarrow{H_2} RH + R`H + 2H_2S$$

Halqali sulfidlarga, masalan, tiofanda avval halqa uziladi, so‘ngra vodorod sulfid ajralib chiqib tegishli uglevodorod hosil bo‘ladi:



Tiofen, benzin va dibenztiofen avval tetragidrotiofenning hosilalarigacha gidrogenlanadi, keyin esa alkanlar va arenlarning alkilhosilalariga aylanadi:



Haroratning oshishi bilan (200–500^{0}C oralig‘ida) merkaptan, sulfid va disulfidlarning muvozanat konstantasi oshadi, tetragidrotiofen va tiofenlarniki esa pasayadi. Shuning uchun neft mahsulotlarining tiofen holidagi saqlanadigan oltingugurtdan chuqur tozalanishi faqatgina nisbatan past haroratda (< 425^{0}C) va vodorodning yuqori parsial bosim ostida (3 MPa va yuqori) sodir bo‘lishi mumkin.

Oltingugurtli birikmalarning gidrogenlanish kinetikasi ularning tuzilishiga juda ham bog‘liq bo‘ladi. reaksiyaning tezligi quyidagi qatorda kamayib boradi (merkaptanlar (7) = dibenzil–sulfidlar (7) > ikkilamchi alkilsulfidlar (4,3–4,4) > tiofen va uning hosilalari (3,8–4,1) > birlamchi alkilsulfidlar (3,2) > tiofenning hosilalari va diarilsulfidlar (1,1–2,0).

Bir sinf birikmalari doirasida gidrogenlash tezligi molekulyar massasining oshishi bilan kamayadi, ya’ni og‘ir neft fraksiyalaridan oltingugurtni chiqarib yuborish yengil fraksiyalaridan ko‘ra katta qiyinchilik bilan amalga oshadi.

Turli sinflarning induvidual oltingugurt saqlagan birikmalarning gidrotozalash sharoitida vodorod bilan o‘zaro ta’sirlashishi birinchi tartibli reaksiya bo‘yicha amalga oshadi. Neft fraksiyasi gidrogenlanganda uning tarkibiga kiruvchi individual moddalar ham birinchi tartib bo‘yicha reaksiyaga kirishadi, ammo reaksion qobiliyati eng kuchli bo‘lgan moddalarning chiqarilib yuborilishi bilan reaksiya tezligining konstantasi kamayadi, ba’zi hollarda esa fraksiyaning gidrotozalash jarayonidagi oltingugurt miqdorining o‘zgarishi bo‘yicha olingan tajribadagi ma’lumotlar ikkinchi tartibli tenglama bilan yaxshiroq ifodalanadi. Vodorod bo‘yicha reaksiya tartibi gidrotozalash sharoiti va xomashyoning xossalariga qarab har xil bo‘lishi mumkin. Oltingugurt saqlagan birikmalar gidrogenlanishining ko‘rinadigan yoki zohiriy faollanish energiyasi gidrotozalashning odatdagi katalizatorlarida 350–425 ^{0}C oraliqda (intervalda) 46–48 kJ/molni tashkil qiladi.

Ehtimol, bu harorat oralig‘idagi barcha hollarda reaksiya ichki diffusion sohada sodir bo‘ladi.

Azot saqlagan birikmalarni o‘zgarishi. Neft mahsulotlarida azot asosan geterotsiklda pirrol va piridinning hosilalari holida saqlanadi.

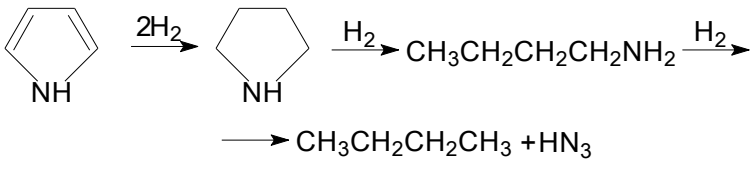
C–N bog‘ning gidrogenolizi C–C bog‘inikiga qaraganda qiyinroq amalga oshadi, shuning uchun gidrotozalash jarayonlarida oltingugurtga qaraganda azotni yo‘qotish qiyinroq bo‘ldi. Aminlar eng oson gidrogenlanadi:

$$C_6H_5CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_3 + NH_3$$

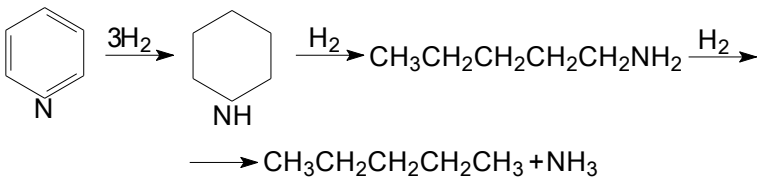
Amin guruhni aromatik halqada saqlagan anilin ancha qiyinroq gidrogenlanadi:

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_6 + NH_3$$

Azot halqali strukturalardan juda qiyinchilik bilan ajratib chiqariladi. Pirrol, butan va ammiakgacha gidrogenlanadi:

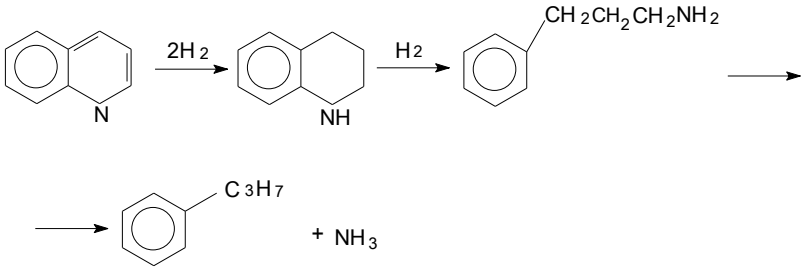


Piridin, pentan va ammiakga quyidagi sxema bilan aylanadi:



Piridin molekulasidagi ta’sirlashgan elektronli sistema pirrolnikiga qaraganda mustahkamroq bo‘lganligi uchun pirrolga qaraganda piridin qiyinroq gidrogenlanadi.

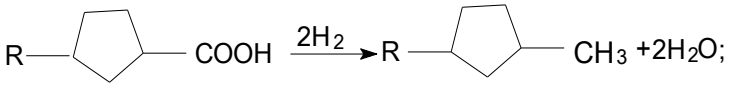
Bitsiklik va politsiklik arenlarn gidrogenlash geteroatomni saqlagan halqadan boshlanadi:

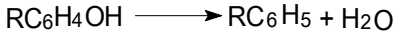


Gidrotozalashning odatdagi katalizatorlari ishtirokida azot saqlagan birikmalarning deyarli to‘liq gidrogenlanishiga erishiladi.

Kislorod saqlagan va metallorganik birikmalarning o‘zgarishi. Neft mahsulotlarining o‘rta distillyatli fraksiyalarida kislorod: spirtlar, efirlar, fenollar va naften kislotalar holida uchraydi. Yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalardagi kislorod asosan ko‘prikchali bog‘larda va molekulalarning halqalarida joylashgan. Kislorod saqlagan birikmalarning eng ko‘p miqdori smola va asfaltenlarda to‘planadi.

Kislorod saqlagan birikmalarning gidrogenlanishidan tegishli uglevodorodlar va suv hosil bo‘ladi:





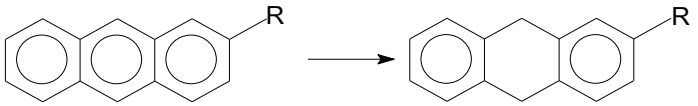
Smola va asfaltenlar undan ham past molekulali birikmalarga aylanadi. Kislorod saqlagan birikmalardan gidrotozalash oltingugurtli qo‘shimchalardan tozalashdagi o‘xshash sharoitda amalga oshadi. Odatdagi gidrotozalash katalizatorlari ishtirokida kislorod saqlagan birikmalar deyarli to‘liq chiqarib yuboriladi.

Neft fraksiyalarida mavjud bo‘lgan metallorganik birikmalar faol katalizatorlarda parchalanib katalitik zahar bo‘lgan erkin metalni hosil qiladi. Gidrotozalash natijasida metallorganik birikmalarning ancha ko‘p qisimni ya’ni (75–95 %) ni chiqarib yuborishga imkon beradi

Uglevodorodlarning o‘zgarishi. Gidrotozalash jarayoni sharoitida alkan va sikloalkanlar reaksiyaga kirishmaydi. Alken, alkadien va qisman politsiklik arenlar gidrogenlashga duchor bo‘ladi. Gidrotozalash katalizatorlari ishtirokida alkandienlar alkanlargacha 300–350 ^{0}C haroratda vodorodning bosimi 0,5–2 MPa bo‘lganda gidrogenlanadi. Alkenlarning qattiqroq sharoitda ya’ni harorat 350–400 ^{0}C, bosim 2–3 MPa bo‘lganda gidrogenlanadi:

$$RCH=CH_2 \longrightarrow RCH_2CH_3$$

Politsiklik arenlar alken gidrogenlanadigan haroratda ammo yuqoriroq bosim 3–7 MPa gacha bo‘lganda gidrogenlanadi:



Agar bog‘lanish energiyalari solishtirilsa, unda π–S–S bog‘lar osonroq parchalanadi va gidrogenlanadi, so‘ngra C–C, kuchsiz σ–C–C, undan keyin C–H va C–O.

Ammo katalizator ishtirokida birikmalarning tuzilishi bir xil bo‘lganda bog‘larning gidrogenlashga nisbatan barqarorligi quyidagi qatorda oshadi:

C–S < C–O < C–N < σ–C–C

Bu bog‘larning energiyalari to‘g‘risidagi o‘rtacha ma’lumotlar quyida keltirilgan:

64-jadval. ***Gidrogenlash jarayonida π va σ bog‘larni parchalanish ko‘rsatgichi***

Bog‘lanish	**Bog‘lanish energiyasi, kJ/mol:**
π–C–C(alken)	167
σ–C–C(kuchsiz)	294
C–C	272
C–N	335
C–O	377

Bu hodisa S,N,O atomlarining elektrodonorlik qobiliyati hisobiga C–C, C–N va S–O bog‘larning uzilishi ularning katalizatorlarda mustahkamroq xemosorbsiyasi tufayli yengillashishi bilan belgilangan.

Gidrotozalash jarayonining katalizatorlari. Gidrotozalash jaryonida turli zaharlar bilan zaharlanishga qarshi turadigan katalizatorlar, o‘zgaruvchan valentlikka ega bo‘lgan Ni, Co, Mo, W kabi metallarning oksid va sulfidlari shuningdek, boshqa qo‘shimchalar qo‘shilgan alyuminiy oksidi ishlatiladi Hozirgi zamon gidrotozalash jarayonlarining ko‘pchiligida alyumokobaltmolibdenli (AKM) yoki alyumonikelmolibdenli (ANM) katalizatorlarni qo‘llaydilar. Bu katalizatorlar 10–14 % MoO_3 ni va faol $–Al_2O_3$ da 2–3% promotor (CoO yoki NiO) ni saqlaydilar. Boshlang‘ich operatsiyalar bosqichida yoki xomashyo (zanjiri)ning boshida gidrotozalash katalizatorlarni H_2S va N_2 oqimida oltingugurtlashga duchor qiladilar: bunda katalizatorning faolligi oshadi.

Vodorod sulfiddan tashqari H_2S gacha oson gidrogenlanadigan boshqa oltingugurt saqlagan birikmalarni ham ishlatadilar, bu birikmalarni xomashyo oqimiga me’yori bilan yuboradilar. Katalizator bilan bog‘langan oltingugurtning miqdori 4–6 % ni tashkil qiladi.

Sanoat katalizatorlari katta tanlash qobiliyatiga ega. AKM katalizatori ishtirokida katta tezlik bilan C–C bog‘larning uzilishi bilan boradigan reaksiyalar amalga oshadi, bu katalizator alkenlarni to‘yintirish, C–N va S–O bog‘larning uzilish reaksiyalarida ancha faoldir. C–C bog‘larning uzilishi sodir bo‘lmaydi. Bu katalizator

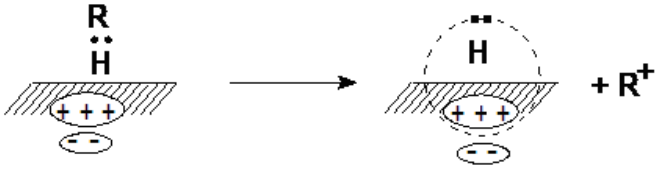
har qanday neft fraksiyalarini gidrotozalash uchun deyarli yaroqlidir. ANM – katalizatori politsiklik arenlarni to‘yintirish va azotli birikmalarni gidrogenlash reaksiyalarida ancha faoldir, shuning uchun uni katalitik krekingning og‘ir yuqori aromatlangan xomashyosini tozalashda tavsiya etadilar. Alyumonikel va alyumokobaltvolframli katalizatorlar (ANV va AKV) parafinlarni gidrogenlovchi tozalash, moylarni gidrogenlash jarayonlarida azot saqlagan va aromatik birikmalarni chuqur gidrogenlash uchun mo‘ljallangan.

Hozircha bu katalizatorlarni kam qo‘llayaptilar, ammo ular og‘ir xom- ashyoni qayta ishlashda keng qo‘llanlishi mumkin. Oxirgi yillarda yuqori faolligi va barqarorligi bilan ajralib turadigan seolit negizli katalizatorlar keng tarqalyapti. Ish jarayonida katalizator koks bilan qoplanadi va o‘zining faolligini yo‘qotadi. Uni tiklash uchun katalizatorni regeneratsiyalaydilar, buning uchun uning yuzasidagi koksni 530 ^{0}C gacha bo‘lgan haroratda kuydiradilar.

Gidrotozalash katalizatori faolligining tabiati to‘g‘risidagi savol hozircha o‘zini yechimini topmagan. Sulfidirlangandan keyin AKM katalizatori tarkibida molibdenning oksidi ham, sulfidlari ham mavjud. Yig‘indili stexiometrik faza MoO_2 + MoS_2 ning hosil bo‘lishiga emas, balki MoO_xS_y (x+y=3) hosil bo‘lishiga to‘g‘ri keladi, shuning bilan birga molibden tashuvchi mustahkam bog‘langan turli valent holatlarda (4^+ dan 6^+ gacha) mavjuddir. Molibden va volfram oksidlari *n*–yarim o‘tkazgichlar (elektronli) bo‘lib hisoblanadi. Ularning faolligi yuzada erkin elektronlarning borligi bilan belgilanadi, bu elektronlar adsorbsiyalanish, geterolitik parchalanish va adsorbsiyalangan organik molekulalarning gidrogenlanishiga yordam beradi.

Oksidli AKM– katalizatorlar So^{2+} ionlarining Al_2O_3 ga singdirilishi va molibdenning Al_2O_3 bilan kuchli elektronli o‘zaro ta’sirlashishi kuzatiladi, bu esa ehtimol, gidrogenlash–degidrogenlash faol markazlar sonining oshishiga yordam bersa kerak.

Sulfidli katalizatorlar *p*–yarim o‘tkazgichlar bo‘lib hisoblanadi. Bu moddalarning teshikli o‘tkazuvchanligi oltingugurtning qo‘shimchalari bilan belgilanadi. Shuning uchun volfram sulfidining formulasi WS_2 emas, balki $WS_{2,2}$ dir. Teshiklarning ta’sirida katalizatorlar yuzasida organik muhitda geterolitik jarayonlar sodir bo‘lishi mumkin:



22-rasm. Teshiklarning ta’sirida katalizatorlar yuzasida organik muhitda geterolitik jarayon

Sulfidirlangan kontaktlarda kobalt $SoMoS_2$ faza holida aniqlanadi.

Shunday qilib, gidrotozalashning sulfidirlangan katalizatorlari bifunksional bo‘lib ham ionli ham radikalli jarayonlarni tezlashtirishi mumkin.

Gidrotozalash jarayoni makrokinetikasi. Neft fraksiyalari gidrotozalash reaksiyalarining borish tezligi xomashyoning kimyoviy tabiati va fizikaviy xossalari,

katalizatorning turi, vodorodning partsial bosimi, xomashyo yetkazishning hajmiy tezligi, harorat va boshqa omillarga bog‘liq bo‘ladi.

Haroratning oshishi bilan gidrogenlash reaksiyasining tezligi oshadi. Ammo haroratning yuqori chegarasi chegaralangan (400–420 ^{0}C), bu esa tiofen hamda ehtimol, xinolin va benzoxinolinlarning ham gidrogenlanishining ma’qul bo‘lmagan termodinamik muvozanati bilan bog‘liqdir. Bundan tashqari, haroratning oshishi politsiklik sikloalkanlarning gidrokreking, degidrogenlash reaksiyalari va koks hosil bo‘lishiga yordam beradi. Dastlabki xomashyoning sifati va tozalangan mahsulotning talab qilinadigan sifatiga qarab gidrotozalashni 250–420 ^{0}C haroratda o‘tkazadilar.

Gaz fazali reaksiyaning tezligi yengil neft fraksiyalarini gidrotozalashda) vodorodning partsial bosimi taxminan 2–3 MPa gacha oshirilganda oshadi va keyinchalik deyarli o‘zgarmaydi. Suyuq fazali jarayonda (yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarni tozalaganda) vodorodning bosimi juda yuqori ko‘rsatkichlargacha ko‘tarish reaksiya tezligini oshiradi hamda vodorodni suyuqlik pardasi orqali katalizator yuzasiga etkazilishini tezlashtiradi. Bosim oshishining chegarasi odatda qurilmaning qimmatlashishi bilan chegaralanadi va 7–8 MPa ni tashkil qiladi.

Xomashyo yetkazib berishning hajmiy tezligi xomashyoda bo‘lgan geteroatomli birikmalarning miqdori va turi, xomashyoni (birlamchi, ikkilamchi) olish texnologiyasi va tozalashning talab qilinadigan darajasiga bog‘liq bo‘ladi. Odatda u keng chegaralarda –0,5 dan 10 soat^{-1} gacha o‘zgaradi. Tiofenning miqdori ko‘p bo‘lgan xomashyoning gidrotozalanish hajmiy tezligi oltingugurtni merkaptanlar va sulfidlar holida saqlagan xomashyoning hajmiy tezligiga qaraganda sekinroq bo‘ladi. Og‘ir xomashyo va kelib chiqishi ikkilamchi bo‘lgan xomashyo tarkibida to‘yinmagan va politsiklik arenlar miqdori ko‘p bo‘lganligi hamda yuqori molekulali geteroatomli birikmalarni chiqarib yuborish qiyinligi sababli ularni qayta ishlash uchun kichik hajmiy tezlik talab qilinadi.

Sanoatda gidrotozalash. Sanoatda neft fraksiyalarining gidrotozalanishi 380–420^{0}C haroratda bosim 2,5–4 MPa bo‘lganda AKM (yoki ANM) katalizatorlari ishtirokida amalga oshiradilar. Vodorod: xomashyo m^3 dagi nisbati odatda (300–600):1 ni tashkil qiladi. Bu sharoitda geteroatomlar, metallarning to‘liq chiqarib yuborilishi va alkenlarning gidrogenlanishi sodir bo‘ladi; og‘ir fraksiyalarda politsiklik arenlar qisman gidrogenlanadi. Barcha fraksiyalarni hamda neft qoldiqlarini gidrotozalashga duchor qiladilar.

Benzinli fraksiyalarni gidrotozalash. Benzinlarning gidrotozalashini asosan xomashyoni riforming jarayoni uchun tayyorlash maqsadida o‘tkazadilar. Riforming katalizatori geteroatomli birikmalar bilan zaharlangani uchun tozalash juda chuqur o‘tkazilishi kerak: riforming xomashyosida oltingugurtning qoldiqli miqdori platina katalizatorda 4–5 mln.$^{-1}$ (mg/kg) dan yuqori, bimetalli katalizatorlarda 1 mln.$^{-1}$ (mg/kg) dan yuqori bo‘lishi mumkin emas. Benzinlarni geteroatomli va metallorganik birikmalardan tozalashda odatda neftni to‘g‘ri haydash 320–360 ^{0}C haroratda 3–5 MPa bosim ostida, xomashyo vodorod saqlagan gazining (aylanishi) 200–500 m^3/m^3 va hajmiy tezligi 5–10 soat^{-1} bo‘lganda amalga oshadi. Kelib chiqishi ikkilamchi bo‘lgan benzinlarni (katalitik kreking, termik jarayonlar) tozalashda geteroatomlarni chiqarib yuborishdan tashqari arenlarni saqlab qolgan holda

alkenlarni tanlab gidrogenlash masalasi qo‘yiladi. Buni amalga oshirish uchun jarayonni kichikroq hajmiy tezlik (0,5–5 $soat^{-1}$) bilan vodorodning xomashyoga nisbatan katta (400–600 m^3 N_2/m^3 xomashyoga) bo‘lganda o‘tkazadilar.

Kerosinli fraksiyani gidrotozalash. Jarayonning maqsadi, kam oltingugurtli reaktiv yoqilg‘ini, yorituvchi kerosinni yoki erituvchini ajratib olish hisoblanadi. Jarayonni to‘g‘ri haydalgan benzinni gidrotozalash sharoitidagi sharoitda o‘tkazadilar. Tovar reaktiv yoqilg‘ida oltingugurtning miqdori 0,1 %, yorituvchi kerosinlarda esa 0,05–0,1 % dan ko‘p bo‘lmasligi kerak.

Reaktiv yoqilg‘ilarning boshqa yana bir muhim xarakteristikasi bo‘lib arenlarni miqdori hisoblanadi, bu miqdor T–6 yoqilg‘isi uchun 10–16 % dan va T–1, T–2, T–8 va RT yoqilg‘ilari uchun 18–22% dan oshmasligi kerak. To‘g‘ri haydash kerosinlarda arenlarning miqdori 14–30% ni, katalitik krekingning yengil gazoylida 60–70% ni tashkil qiladi. Ayniqsa bi– va politsiklik arenlarning qo‘shimchalari borligi maqsadga muvofiq emas. Agar arenlarning konsentratsiyasini pasaytirish vazifasi qo‘yilsa, jarayonni faolroq katalizator ustida bosim 7 MPa gacha bo‘lgan sharoitda o‘tkazadilar.

Dizel yoqilg‘ilarini gidrotozalash. Oxirgi yillarda o‘rta distillyatlarni gidrotozalash jarayonlarining rivojlanishiga oshib borayotgan qiziqish oltingugurtli va yuqori oltingugurtli neftlarni qayta ishlash hajmini oshishi bilan ham transport vositalarining keng dizellashtirilishi bilan ham bog‘liqdir. MDHda hozirgi vaqtda dizel fraksiyalarining 80 % dan ortig‘ini gidrotozalashga uchratiladi.

Bunda oltingugurtning miqdori 0,2–0,5% ni saqlagan dizel yoqilg‘ilarini ishlab chiqarish taxminan 90 % ni tashkil qiladi. To‘g‘ri haydaladigan dizel fraksiyalarini AKM katalizatorlarida 350–400^{0}C haroratda 3–4 MPa bosim ostida, xomashyoni yetkazib berish hajmiy tezligi 2–5 $soat^{-1}$ va xomashyo vodorod saqlagan gazining aylanishi 300–600 m^3/m^3 bo‘lganda ularning guruhli va fraksion tarkibi deyarli o‘zgarmagan holda gidrotozalashga duchor qiladilar. Gidroltingugurt sizlantirish darajasi 85–95 % ni tashkil qiladi.

Xalq xo‘jaligining dizel yoqilg‘isiga bo‘lgan ehtiyojining oshishi bilan kelib chiqishi ikkilamchi bo‘lgan distillyatlardan, katalitik kreking, sekinlashgan kokslanish, visbreking mahsulotlaridan yuqori sifatli dizel yoqilg‘ilarini olish alohida dolzarblikka ega. Bu xomashyo to‘g‘ri haydalgandan oltingugurt, azot, smolalardan, alken va arenlarning miqdori ko‘pligi bilan farq qiladi. Uni tozalash uchun jarayonni ancha past bo‘lgan hajmiy tezlikda taxminan 1 $soat^{-1}$, vodorodning ancha yuqori bosimi ostida taxminan 5 MPa da o‘tkazadilar. Kelib chiqishi ikkilamchi bo‘lgan dizel yoqilg‘ilar arenlarning yuqori konsentratsiyalari bilan belgilangan past setan sonlari bilan xarakterlanadi.

Setanli xarakteristikalarni oshirish uchun arenlarning ko‘proq qismini gidrogenlash kerak, bu esa faol katalizatorlarda 400 ^{0}C haroratda vodorodning bosimi 10 MPa gacha bo‘lganda amalga oshiriladi.

Vakuumli distillyatlarni gidrotozalash. Vakuumli distillyatlar (vakuumli gazoyllar) katalitik kreking, gidrokreking, elektrodli koks olish jarayonlarida xomashyo bo‘lib hisoblanadi. Bu jarayonlar mahsulotlarining chiqishini oshirish va sifatlarini yaxshilash hamda atrof muhitni oltingugurt oksidlari bilan ifloslantirishni

kamaytirish uchun ishlab chiqarilayotgan vakuumli gazoyllarning ko‘p ulushi gidrotozalashga duchor qilinadi.

Neftni birlamchi haydashda hosil bo‘lgan vakuumli gazoylning gidrotozalanishi ko‘p qiyinchilik tug‘dirmaydi. Uni o‘rta distillyatlarni gidrotozalashdagi sharoit va jihozlarda o‘tkazadilar, ya’ni harorat 360–410 ^{0}C, bosim 4–5 MPa, xomashyo yetkazishning hajmiy tezligi 1–1,5 soat^{-1}. Bunda gidrooltingugurtsizlantirishning darajasi 90–94 % ga yetadi, azotning miqdori 20–25 % ga kamayadi, metallarniki – 75–85 % ga, arenlarniki – 10–12 % ga, kokslanishi – 65–70 % ga teng. Kelib chiqishi ikkilamchi bo‘lgan og‘ir vakuumli gazoyllar (sekin boruvchi koklanish, visbreking) oltingugurt, azot, alkenlar, arenlar, smolalarning yuqori miqdori bilan xarakterlanadi. Bunday gazoyllarni birlamchilar bilan aralashmada qayta ishlashni tavsiya etadilar, birlamchilar esa 30 % gacha bo‘lgan miqdorda qo‘shilishi kerak.

Agar ikkilamchi jarayonlarning og‘ir gazoyllari texnik uglerod olish uchun xomashyo sifatida mo‘ljallangan bo‘lsa, ularni gidrotayyorlash jarayonida esa arenlarga tegmasdan faqatgina oltingugurt va azotning birikmalarini chiqarib yuborish kerak, bunday masalani sharoit va katalizatorni tanlash bilan hal qiladilar.

Moy va parafinlarni gidrotozalash. Moyli fraksiyalarni gidrotozalash geteroatomli politsiklik va smolali moddalarni chiqarib yuborish yo‘li bilan barqarorlik, rang, kokslanish kabi xossalarni yaxshilash uchun xizmat qiladi. Sulfat kislotali va kontaktli tozalash oldi jarayoniga nibatan bu jarayonning texnologikligi yuqoriroqdir. Moyli fraksiyalarning gidrotozalanishi 300–325 ^{0}C haroratda, 4 MPa da AKM va ANM katalizatorlarida o‘tkazadilar. Promotorli alyumotemirmolibdenli katalizator istiqbolli katalizator bo‘lib hisoblanadi, bu katalizatorlarda moylarni gidrotozalash 225–250 ^{0}C haroratda 2,7–3,0 MPa bosim ostida muvaffaqiyatli o‘tadi.

Parafin, serizin va petrolatumlarni gidrotozalash ulardagi oltingugurt, organik birikmalar, alkenlar, smolalarning miqdorini pasaytiradi, rangi va barqarorligini yaxshilaydi. Jarayonni moylarni gidrotozalash jarayonining sharoitlariga yaqin bo‘lgan sharoitda o‘tkazadilar. AKM va ANM katalizatorlaridan tashqari alyumoxrom–molibdenli va nikelvolframtemirli sulfidirlangan katalizatorlarni qo‘llaydilar.

Neft qoldiqlari gidrotozalash. Neft qoldiqlari (mazut, gudron)ning neftga hisoblaganda chiqishi 45–55 % ga etadi. Neftni chuqur qayta ishlashning va ochiq rangli neft mahsulotlarini ajratib olishni oshirish yo‘llaridan biri bo‘lib neft qoldiqlarini katalitik qayta ishlash hisoblanadi. Distillyatli xomashyoga nisbatan qoldiqlar oltingugurtli, azotli va metallorganik birikmalar, smolalar, asfaltenlar, kul miqdorining ancha ko‘pligi bilan xarakterlanadi. Neft qoldiqlarini qayta ishlashga tayyorlash uchun bir qator to‘g‘ridan – to‘g‘ri bo‘lmagan gidrooltingugurtsizlantirish usullari taklif qilingan. Bu usullarning mohiyati mazutni vakuumli haydash va ajralib chiqqan gudronni deasfaltenlab keyinchalik vakuumli gazoyl va deasfaltizatni gidrotozalashdan iboratdir. Agar tozalangan mahsulotlar deasfaltenlash qoldig‘i bilan aralashmasa, unda qozonxona yoqilg‘isida oltingugurtning miqdori ancha pasayadi (0,2–0,3 % gacha). Tozalangan mahsulotlar qoldiq bilan aralashtirilganda yoqilg‘idagi oltingugurtning miqdori 0,4–1,4 % ni tashkil qiladi.

Neftni qayta ishlash zavodlarining hozirgi zamon sxemalarida ko‘proq mazutning to‘g‘ridan–to‘g‘ri oltingugurtsizlantirilishini yoki vakuumli distillyat va gudronning ajratilgan katalitik qayta ishlashni qo‘llaydilar. Mazutning to‘g‘ridan – to‘g‘ri gidrooltingugurtsizlanishini quyidagi sharoitda o‘tkazadilar: harorat 370– 427 ^{0}C, bosim 10–15 MPa, AKM katalizatorida xomashyo yetkazishning hajmiy tezligi 0,5 soat^{-1}. tarkibida 0,3 % gacha oltingugurtni saqlagan mazutning chiqishi 97–99 % ni tashkil qiladi. Oltingugurtsizlantirish bilan bir vaqtning o‘zida azot, smolalar, asfaltenlarning chiqarib yuborilishi va xomashyoning qisman destruksiyasi sodir bo‘ladi.

Gudronni gidrotozalash mazutlarni gidrotozalashiga qaraganda murakkabroq masaladir. Bunday xomashyoni samarali qayta ishlashni faqatgina uni oldindan demetallanganda yoki deasfaltenlaganda amalga oshirish mumkin.

Qoldiqlarni to‘g‘ridan–to‘g‘ri girolit gugurtsizlantirish jarayonining asosiy kamchiligi bo‘lib katalizatorda koks va metallning to‘planishi natijasida uning faolligini tez yo‘qolishi hisoblanadi. Koks bilan zaharlanganda katalizatorning faolligi regeneratsiyalash yo‘li bilan tiklanadi. Metallar (V, Ni) bilan zaharlanganda oksidlovchi regeneratsiyalash katalizatorining faolligini tiklamaydi. Qoldiqlarni gidrotozalash texnologiyasiga demetallash jarayonini kiritish katalizatorning sarfini 3–5 martaga kamaytirishga imkon beradi.

3. Gidrokreking

Gidrokreking molekulyar massasi olinadigan maqsadli mahsulotlarning massasidan kattaroq bo‘lgan neft xomashyosini vodorod bosimi ostida qayta ishlanganda ochiq rangli neft mahsulotlarini (benzin, kerosin, dizel yoqilg‘isi) C_3–C_4 suyuq holdagi gazlarni olish uchun mo‘ljallangan katalitik jarayondir.

Gidrokreking neft mahsulotlarining juda ko‘p turlarini deyarli istalgan neft xomashyosidan tegishli katalizatorlarni va sharoitini tanlab olishga imkon beradi va neftni qayta ishlash jarayonlarining eng samaralisidir.

Gidrokreking jarayonining kimyoviy asoslari. Gidrokreking mahsulotlarining xarakteristikasi kuchli darajada katalizatorning xossalari, ya’ni uning gidrogenlovchi va kislotali faolligi bilan belgilanadi. Gidrokreking katalizatorlarini yuqori gidrogenlovchi va yuqori kislotali faollikka ega bo‘lganlarga bo‘lish mumkin.

Alkanlarning o‘zgarishi. Kislotali xossalarga ega bo‘lgan monofunksionalli gidrogenlovchi katalizatorlarda alkanlarning gidrogenolizi bitta C–C bog‘ining katalizatorda dissotsilanishi va keyinchalik bo‘laklarning vodorod bilan to‘yinishi yo‘li bilan quyidagi sxema bo‘yicha amalga oshadi:

$$C_nH_{2n+2} + H_2 \xrightarrow{Gidrokreking} C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}.$$

Turli C–C bog‘larning parchalanish tezligi asosan tanlangan katalizatorlarga bog‘liq bo‘ladi: platinada barcha C–C bog‘larning gidrogenolizi tezligi deyarli bir xil, nikelda chekkadagi C–C bog‘lar tezroq parchalanadi va metanni hosil qiladi. C–C bog‘larning gidrogenoliz jarayonida ba’zi bir seolitlar ham yuqori faollikka ega. Reaksiya gomolitik uzilish bilan katalizator elektronlarining ishtirokida amalga oshadi.

Kislotali va bifunksionalli katalizatorlarda alkanlar geterolitik mexanizm bilan kreking va izomerlanishga duchor bo‘ladi.

Dastlab gidrogenlash – degidrogenlash faol markazlarda alkenlar hosil bo‘lish bilan uglevodorodlarning degidrogenlanishi sodir bo‘ladi. So‘ngra alkenlar katalizatorlarning kislotali markazlarida karbkationlarga oson aylanadi, katalitik krekingnikiga o‘xshagan zanjirli karbkationli jarayonni initsirlaydi. Katalitik krekingda bo‘lgani kabi gidrokreking teziligi alkinlar molekulyar massasining oshishi bilan oshadi. Uchlamchi uglerod atomli izoalkanlar tarmoqlanmagan alkanlarga qaraganda kattaroq tezlik bilan gidrokrekingga duchor bo‘ladi.

Katalitik krekingning gidrokrekingdan asosiy farqi shundaki, alkanlarning umumiy konversiyasi gidrokrekingda katalitik krekingnikiga qaraganda yuqoridir. Bu gidrokreking katalizatorlari gidrogenlovchi–degidrogenlovchi markazlarida alkenlarning oson hosil bo‘lishi bilan belgilangan. Natijada zanjirli jarayonning eng sekin va energiya ko‘p sarflaydigan bosqichi zanjirni initsirlash butun jarayonning tezligini belgilovchi bo‘lib gidrokrekingda katalitik krekingnikiga qaraganda tezroq amalga oshadi. Gidrokreking mahsulotlari to‘yingan xarakterga ega. Gidrokreking katalizatrlari deyarli koks bilan qoplanmaydi, chunki alkenlar tez gidrogenlanishga duchor bo‘ladi va keyingi polimerlanish va zichlashish reaksiyalariga kirishishga ulgurmaydi.

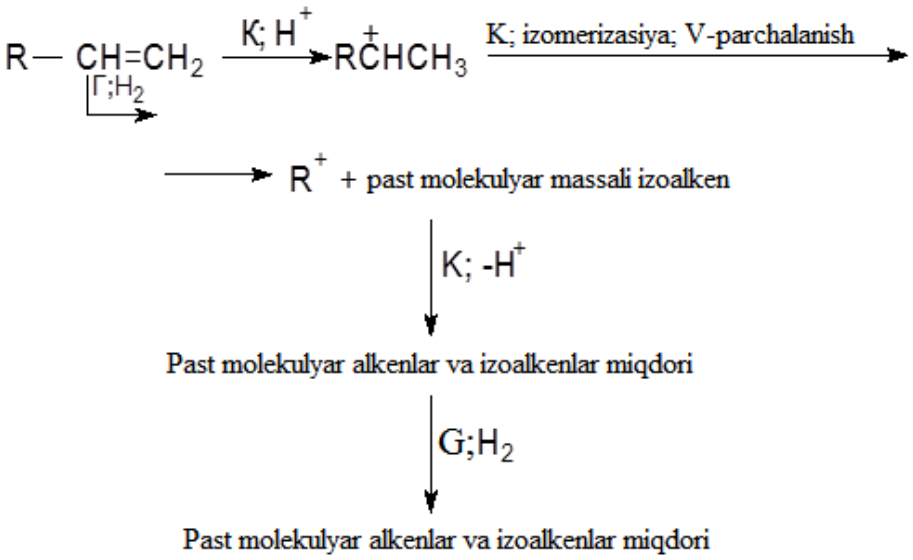
Alkanlarning gidrokreking mahsulotlari chiqishining nisbati karbkationlarning izomerlanish, parchalanish va barqarorlashish tezliklarining nisbati bilan belgilanadi. Yuqori kislotali va me’yorli gidrogenlash faollikka ega bo‘lgan katalizatorlarda gidrokreking katta tezlik bilan boradi, shu bilan birga past molekulali izoalkanlar ko‘p miqdorda hosil bo‘ladi. Bu kuchli kislotali markazlarda karbkationlarning izomerlanish va parchalanish tezligining yuqoriligi bilan tushuntiriladi. Yuqori gidrogenlovchi va me’yorli kislotali faollikka ega bo‘lgan katalizatorlarda alkanlarning o‘zgarish darajasi uncha katta emas, ehtimol bu karbkationlarning quyidagi turdagi reaksiyalarda tezda to‘yinishi bilan belgilansa kerak:

$$R^{+}H^{-} + GH - H \longrightarrow RH + HA + G,$$

bu yerda A^{-} – katalizator NA ning anioni; G – gidrogenlash– degidrogenlash katalitik markazi.

Shunga o‘xshash o‘zgarishlar natijasida asosiy mahsulotlar bo‘lib uglerod atomlarining soni kattaroq va kislotaligi yuqori bo‘lgan katalizatordagiga qaraganda kamroq tarmoqlangan alkanlar hisoblanadi.

Alkenlarni o‘zgarishi. Alkenlar katalizatorlarning kislotali markazlarida karbkationlarga aylanadi va bu zarrachalarga xos bo‘lgan reaksiyalarga kirishadi. Ular izomerlanadi va β–qoida bo‘yicha parchalanishga duchor bo‘ladi. Bir vaqtning o‘zida gidogenlash markazlarida ham dastlabki, ham parchalanishida hosil bo‘lgan alkenlarning to‘yinishi sodir bo‘ladi:



K– katalizatorning kislotali markazi; G–gidrirlash–degidrirlash faol markazi.

Alkenlarning gidrogenlanishi reaksiyalari tezliklarining nisbati va ularning ionli yo‘l bilan o‘zgarishlarini katalizatorning faolligi belgilaydi. Yuqori kislotali faolikka ega bo‘lgan katalizatorlarda ionlarning izomerlanish va parchalanish tezligi to‘yinish tezligidan yuqoridir. Yuqori gidrogenlash faollikka ega bo‘lgan katalizatorlarda alkenlarning shiddatli to‘yinishi sodir bo‘ladi, buning natijasida katta molekulyar massaga va kichik izomerlanish darajasiga ega bo‘lgan alkanlar hosil bo‘ladi. Alkenlarning to‘liq gidrogenlanishi ularning molekulyar massasiga va jarayonning tartibi (rejimi)ga ham bog‘liq bo‘ladi. Gidrogenlash tezligi to‘yinmagan birikma molekulasidagi uglerod atomlari sonining ortib borishi bilan pasayadi. Oktilen etilenga qaraganda taxminan ikki marta sekinroq gidrogenlanadi.

Arenlarning o‘zgarishi. Yuqori gidrogenlash va past kislotali faollikka ega bo‘lgan katalizatorlarda aren halqalarining to‘yinishi sodir bo‘ladi. Arenlar alkenlarga qaraganda qiyinroq gidrogenlanadi. Har qanday qo‘shbog‘ga vodorodning birikishi issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi, benzolni esa 1,2–degidrobenzolgacha gidrogenlash endotermikdir. 1,2–degidrobenzolning keyinchalik gidrogenlanishi oson boradi va ekzotermik jarayonda boradi (raqamlar – kJ/mol da bog‘lanish energiyasi):

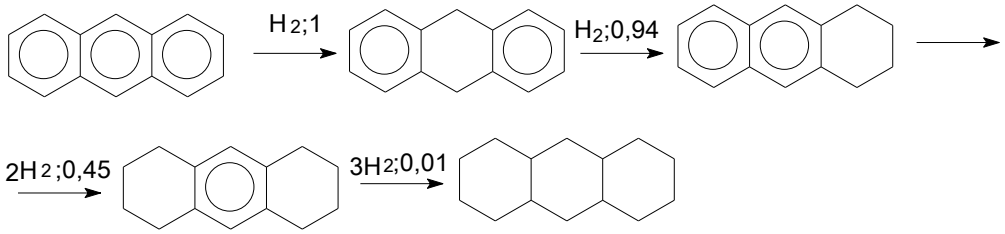
$$C_6H_6 \xrightarrow[-24]{H_2} C_6H_8 \xrightarrow[+110]{H_2} C_6H_{10} \xrightarrow[+119]{H_2} C_6H_{12}$$

Benzolning gomologlari benzolga nibatan qiyinroq gidrogenlanadi, chunki katalizator yuzasida adsorbsiyalanishdagi fazoviy qiyinchiliklar bunga sabab bo‘ladi. Agar benzolning gidrogenlanishi tezligi bir deb qabul qilinsa, unda gomologlar uchun tezliklar taxminan quyidagicha bo‘ladi:

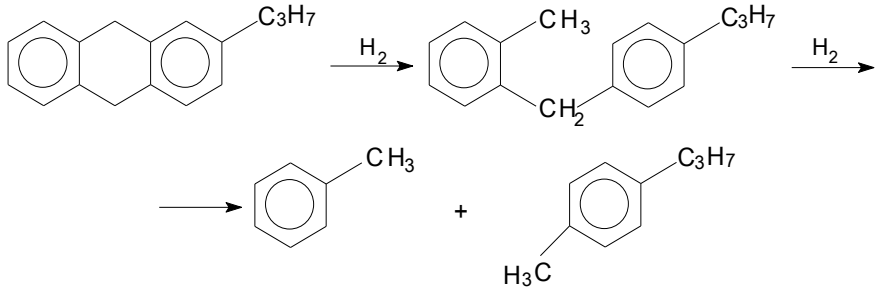
Toluol 0,6	Izopropilbenzol 0,3
Etilbenzol 0,4	1,3,5–Trimetilbenzol 0,2

Politsiklik arenlarga birinchi halqaning gidrogenlanishi benzolning gidrogenlanishidan tezroq boradi, bu hodisa politsiklik birikmalarda **π**–elektron zichlikning bir me’yorda taqsimlanmaganligi bilan tushuntiriladi. Masalan, antratsenning 9,10–degidroantratsenga aylanish tezligi benzolning gidrogenlanish tezligidan 3,3 marta yuqoridir. Tutashgan aromatik sistemalarni gidrogenlashning

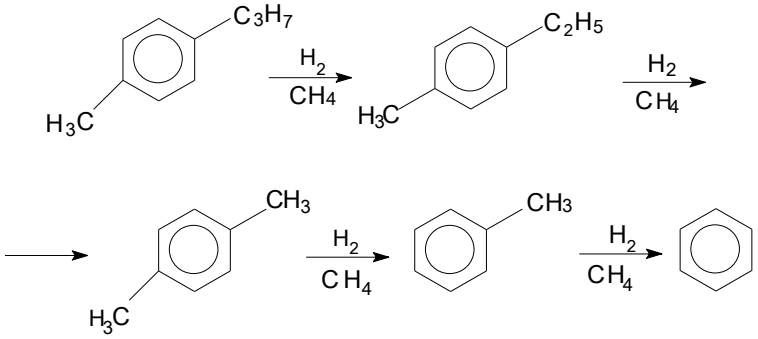
asosiy tamoyili bu benzol halqalarining vodorod bilan birin–ketin to‘yinishidir, shu bilan birga to‘yinish sari reaksiya tezligi pasayadi. Masalan, agar antratsenni 9,10–degidroantratsenga o‘rtadagi halqaning γ–uglerod atomlarini to‘yintirish bilan boradigan gidrogenlash reaksiyasining nisbiy tezligini birga teng deb olsak, unda vodorodning keyingi moli 0,94 tezlik bilan birikadi, oxirgi halqaning gidrogenlanish tezligi 0,01 ni tashkil qiladi (raqamlar reaksiyaning nisbiy tezligi):



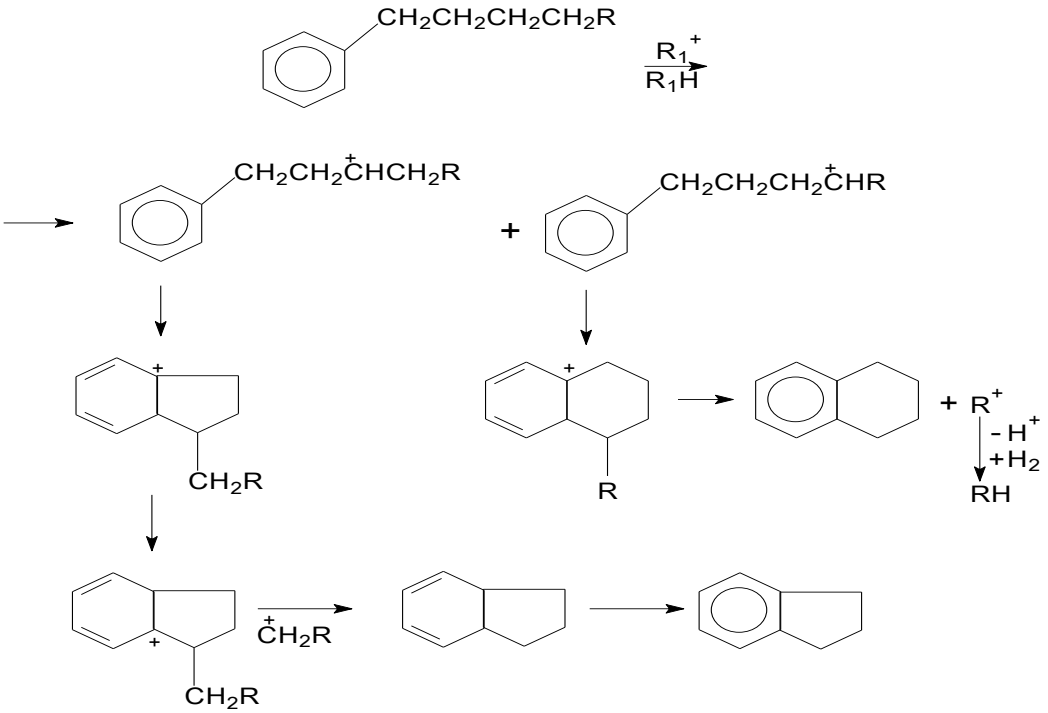
Aromatik halqalarning ketma–ket gidrogenlanishidan tashqari hosil bo‘lgan to‘yingan halqalar parchalanishi va alkilalmashgan arenlar ajralib chiqishi mumkin:



Alkilbenzollar yuqori gidrogenlash faolligiga ega bo‘lgan katalizatorlarda asosan birin–ketin metanni ajratib chiqarish bilan boradigan gidrogenolizga uchraydi:



Yuqori kislotali va past gidrogenlash faollikka ega bo‘lgan katalizatorlarda arenlarning o‘zgarishlari ko‘pgina jihatdan katalitik krekingnikiga o‘xshaydi. Almashinmagan monotsiklik arenlar barqarordir. Metil– va etilbenzollar o‘rinbosarlarning o‘rniga qarab izomerlanish hamda disprotsiyalanish reaksiyalariga kirishadi. Ancha uzun zanjirlarga ega bo‘lgan alkilbenzollar dealkillanadi. Hosil bo‘lgan alkil karbkationlari izomerlanishdan keyin β–parchalanishga duchor bo‘ladi va alkanlarning gidrokrekingi uchun ifoda etilgan sxema bo‘yicha to‘yinadi, bunda normal va izotuzilishli past molekulyar alkanlarning aralashmasi hosil bo‘ladi. Alkilbenzollar bundan tashqari tetralin va indanga quyidagi sxema bilan aylanishi mumkin:



Politsiklik arenlar yuqori kislotali katalizatorlarda turli alkil o‘rinbosarlarga ega bo‘lgan monotsiklik arenlargacha gidrogenlanadi, so‘ngra esa alkilbenzollar singari parchalanadi. Politsiklik arenlarning gidrokrekingi natijasida ancha miqdorda tetralin va indanning ham hosilalari hosil bo‘ladi.

Turli sinf uglevodorodlari gidrokrekingining tezliklarini solishtirish shundan dalolat beradiki, politsiklik strukturalarni birta aromatik yoki alitsiklik halqani saqlagan uglevodorodlargacha gidrogenlash juda tez amalga oshadi. Oxirgi halqaning buzilishi bilan aren va sikloalkanlarni gidrogenlash ancha sekin sodir bo‘ladi. Alkanlarning gidrokrekingi ham nisbatan sekin o‘tadi. Shunday qilib, reaksiya mahsulotlarida monotsiklik aren va sikloalkan–larning hosilalari hamda asosan tarmoqlangan alkanlar to‘planadi.

Gidrokreking jarayoni katalizatorlari. Gidrokreking katalizator-larining turlari ancha ko‘p, bu jarayon maqsadlarining turli–tumanligi bilan tushuntiriladi. Odatda ular quyidagi komponentlardan kislotali, gidrogenlovchi–degidrogenlovchi va bog‘lovchi, mexanik mustahkamlikni va g‘ovakli strukturani ta’minlovchilardan tarkib topgan:

Krekinglovchi va izomerlovchi funksiyalarni bajaradigan kislotali komponent sifatida seolitlar, alyuminiy oksidi, alyumosilikatlar qo‘llaniladi. Kislotaligini oshirish uchun katalizatorga galogen, qo‘shimcha oksidli qo‘shimchalarni kiritadilar yoki oldindan seolitning dealyuminlanishini yoki dekationlanishini o‘tkazadilar.

Gidrogenlovchi komponent bo‘lib odatda davriy sistemaning VIII guruh metallari (Pt, Pd, Ni, Co, Fe) hamda VI guruhning ba’zi bir metallari (Mo, W) oksidlari va sulfidlari xizmat qiladi. Faolligini oshirish uchun VIII guruh metallarini qo‘llashdan oldin vodorod bilan qaytaradilar, oksidli molibden va volfram saqlagan katalizatorlarni sulfidirlaydilar; bundan tashqari katalizatorlarni faollashtirish uchun turli xil promotorlar qo‘llaniladi. Promotorlar sifatida reniy, rodiy, iridiy, VIII guruh metallari uchun nodir er elementlari, VI guruh metallari asosidagi katalizatorlar uchun kobalt va nikel oksidlari ma’lumdir. Juda ko‘p hollarda bog‘loqchi funksiyani

kislotali komponent (alyuminiy oksidi, alyumosilikatlar) hamda kremniy, titan, sirkoniy oksidlari, magniy va sirkoniy silikatlari bajaradi.

Promotorli molibden va volfram sulfidlari va oksidlari bifunksionalli katalizatorlar bo‘lib hisoblanadi: ular gidrogenlash–degidrogenlash reaksiyalarida ham, kislotali katalitik reaksiyalarida ham faoldir (gidrotozalash katalizatorlariga qarang).

Gidrokrekingning yuqori natijalariga erishish uchun yuqori kislotali va me’yorli gidrogenlash faollikka ega bo‘lgan katalizatorlarni qo‘llaydilar.

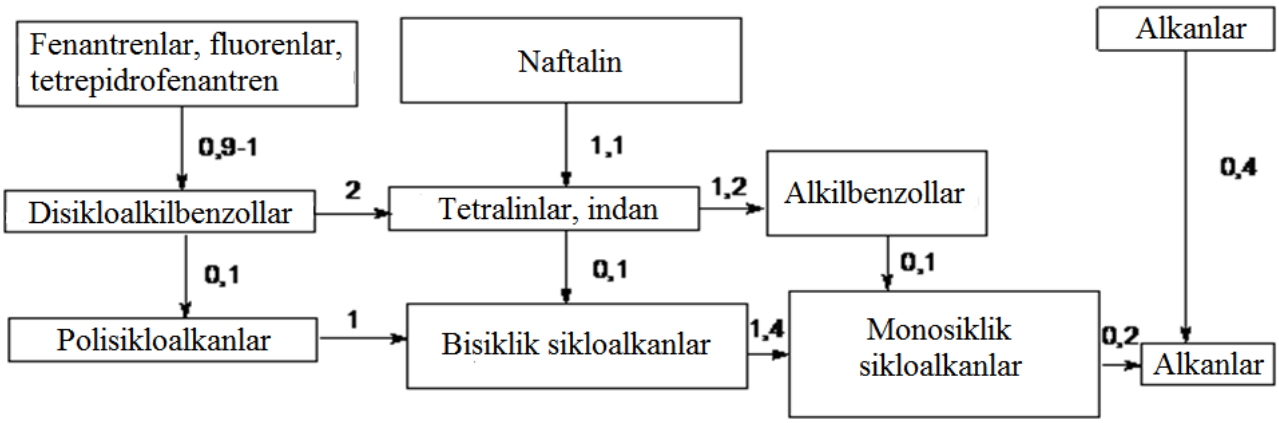
VIII guruh metallarini saqlagan ko‘pgina katalizatorlar katalitik zaharlar bilan oson zaharlanadi.

Katalitik zaharlarga V guruh elementlariga kiradigan (N, P, As, Sb, Bi) va VI guruhning bir qism elementlari (O, S, Se, Te) kiradi. Shuning uchun ko‘p miqdorda getero va metalloorganik birikmalarni saqlagan xomashyoning krekingni odatda ikki pog‘onada o‘tkazadilar. Birinchi pog‘onada politsiklik arenlarning gidrotozalanishi va chuqur bo‘lmagan gidrokrekingi o‘tadi. Bu pog‘ona katalizatorlari gidrotozalash katalizatorlari bilan bir xildir. Ular faol alyuminiy oksidida, alyumosilikat yoki seolitda nikel, kobalt, molibden va volfram oksidlari hamda sulfidlarni saqlaydi. Ikkinchi pog‘onada tarkibida 10^{-2} % dan ko‘p bo‘lmagan oltingugurtni va 10^{-4} % dan ko‘p bo‘lmagan azotni saqlagan tayyorlangan seolit Y da palladiy yoki platinani o‘z ichiga olgan katalizatorlarda qayta ishlanadi.

Distillyatli fraksiyalarning bir pog‘onali gidrokrekingida bifunksionalli katalizatorlar qo‘llaniladi, undagi gidrogenlovchi funksiyani platina guruhi elementlari (0,1–3,0 %) hamda nikel (2–10 %) yoki nikel (kobalt)ning kompozitsiyasi 2,5–5 % miqdorda va molibden (volfram)ning 5–15 % sulfidli shakli bajaradi. Kislotali komponent sifatida seolit, alyuminiy oksidi yoki alyumosilikat qo‘llaniladi.

Selektiv gidrokreking jarayonida katalizator sifatida maxsus molekulyar–elakli ta’sirga ega bo‘lgan modifikatsiyalangan seolitlarning (modernit, erionit va boshqalar) ishlatadilar, seolitlarning g‘ovaklari faqat normal tuzilishli alkanlarning molekulalari uchun imkon bor. Bunday katalizatorlardagi gidrogenlovchi–degidrogenlovchi funksiyani bir pog‘onali gidrokrekingdagi xuddi o‘sha metallar va birikmalar bajaradi.

Jarayonning makrokinetikasi. Gidrokreking jarayoni sharoitida xomashyoning o‘zgarishi quyidagi yo‘nalishlar bo‘yicha boradi. Birinchi navbatda uglevodorod bo‘lmagan birikmalar gidrogenolizga duchor bo‘ladi, buning natijasida xomashyodan geteroatomlar H_2O, NH_3, H_2S tarzida chiqarib yuboriladi. Bir vaqtning o‘zida to‘yinmagan xarakterga ega bo‘lgan uglevodorodlarning gidrogenlanishi sodir bo‘ladi. Politsiklik arenlar va sikloalkanlar almashingan monotsikliklargacha gidrogenlanadi. Alkanlar izomerlanish va parchalanishga duchor bo‘ladi. Oxirgi aromatik halqaning to‘yinishi va alkan hamda monotsikloalkanlarning gidrogenolizi ancha qiyinroq (qattiqroq sharoitda yoki faolroq katalizatorlar ishtirokida) sodir bo‘ladi. 10,5 MPa bosimda yuqori kislotali faollikka ega bo‘lgan katalizatorda katalitik kreking engil gazoyli gidrokrekingidagi turli reaksiyalar tezligining nisbati -- 23-rasmda keltirilgan.



23-rasm.Uglevodorodlarning gidrokreking jarayonidagi o‘zgarish sxemasi.

Parchalanish va izomerlanish birinchi tartibli reaksiyalar bo‘lib hisoblanadi. Gidrogenlash va destruktiv gidrogenlash ikkinchi tartibli reaksiyadir. Ammo sistemada vodorodning ortiqcha miqdori bo‘lganligi uchun ularni ham birinchi tartibli tenglamalar bilan ifodalaydilar. Shunday qilib, gidrokrekingni to‘liq qilib hosil bo‘layotgan mahsulotlar tomonidan reaksiyaning to‘xtatilishi bilan birinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalari bilan ifodalash mumkin. 380–420 ^{0}C harorat intervalida vakuumli gazoyl gidrokrekingining zohiriy faollanish energiyasi 140– 250 kJ/molni tashkil qiladi.

Gidrokrekingning issiqlik effekti gidrogenlash va parchalanish reaksiyalarining nisbati bilan aniqlanadi. Odatda parchalanishning manfiy issiqlik effekti gidrogenlash reaksiyasining musbat issiqlik effekti bilan qoplanadi. Umuman gidrokreking jarayonining issiqlik effekti– 208 dan 834 kJ/xomashyo kg gacha o‘zgarishi mumkin. Reaksiyaga vodorodning sarfi jarayonning vazifasi, ish tartibi va boshqa omillarga bog‘liq bo‘ladi. Vodorod saqlagan gaz 500–2000 m^3/xomashyo m^3 miqdorida etkaziladi. Berilgan xomashyodan olinadigan mahsulotlar qancha engil bo‘lsa, shuncha vodorodning sarfi ko‘p bo‘ladi va vodorod:xomashyo nisbati ham shuncha yuqori bo‘lishi kerak.

Gidrokreking o‘tkazishning optimal harorati odatda 300–425^{0}C. Ancha past haroratda reaksiya kichik tezlik bilan boradi. Haroratning haddan tashqari ko‘tarilishi gidrogenlanish reaksiyasining termodinamik omillari hamda koks hosil bo‘lish tezligining oshishi bilan chegaralanadi.

Bundan tashqari, yuqori haroratda eng yuqori faollanish energiyasi bilan boradigan parchalanish reaksiyalari ancha tezlashadi, buning natijasida engil fraksiyalar va gazning chiqishi oshadi. Jarayonni minimal haroratda o‘tkazish xohishi bo‘lganligi tufayli gidrokrekingdagi xomashyo etkazib berish hajmiy tezligi kichikdir: 0,5–2,0 soat^{-1}. Engil gazoyllarning 400–425 ^{0}C da qayta ishlash uchun zarur bo‘lgan minimal bosim taxminan 7 MPa ni tashkil qiladi. Bosim 5 MPa dan kam bo‘lganda katalizatorning jadal kokslanishi boshlanadi.

Politsiklik sistemalarda sikloalkanli halqalarning teskari degidrogenlanish reaksiyalarning oldini olish maqsadida og‘ir gazoyllar va qoldiqli xomashyo uchun ancha yuqori bosim (20–30 MPa gacha) talab qilinadi.

Sanoatda gidrokreking. Maqsadli vazifasiga qarab sanoatda tatbiq etilgan gidrokreking jarayonlarini quyidagilarga bo‘lish mumkin:

1. Suyuq holatdagi neft gazini, neft kimyoviy sintez uchun izotuzilishli C_4–C_5 uglevodorodlarni va avtomobil benzinlari uchun engil yuqori oktanli komponentni olish maqsadida benzin fraksiyalarining gidrokrekingi;

2. Benzinlar va reaktiv yoqilg‘ilarni olish maqsadida qaynash harorati 200–350 ^{0}C bo‘lgan o‘rtacha distillyatlarning (to‘g‘ri haydalgan va kelib chiqishi ikkilamchi bo‘lgan) gidrokrekingi;

3. Benzinlar, reaktiv va dizel yoqilg‘ilar olish maqsadida atmosfera va vakuumli gazoyllar, kokslash va katalitik kreking gazoyllarning gidrokrekingi;

4. Reaktiv va dizel yoqilg‘ilarini, surkov moylarni, kam oltingugurtli qozonxona yoqilg‘ilari va katalitik kreking uchun xomashyo olish maqsadida og‘ir neft distillyatlarining gidrokrekingi;

5. Oktan sonlarini oshirish maqsadida benzinlarning selektiv gidrokrekingi; reaktiv va dizel yoqilg‘ilarining qotish haroratini pasaytirish maqsadida; moyli fraksiyalarning rangini, barqaror–ligini yaxshilash va qotish haroratini pasaytirish maqsadida;

6. gidrodearomatlashda.

Benzinli fraksiyalarning gidrokrekingi. Benzinlarning katalitik riforming va gidrokrekingning birlashtirilgan jarayoni ishlab chiqilgan va sanoatda qo‘llanilmoqda, bu jarayon ***izoforming*** deb ataladi. Bu jarayonda xomashyo–og‘ir benzin fraksiyalari– riformingdan oldin gidrotozalash bilan birga gidrokrekingga duchor qilinadi. Geteroorganik birikmalardan tozalangan gidrokreking mahsuloti 20 % gacha past molekulali alkanlarni (izokomponentni) saqlaydi, ularni rektifikatsiyalash bilan ajratadilar. Rektifikatsiyalashdan keyingi qoldiq dastlabki xomashyoga nisbatan engillashgan fraksion tarkibga ega va aren hamda sikloalkanlarning miqdori ko‘pligi bilan xarakterlanadi, ya’ni u katalitik riforming uchun eng yaxshi xomashyo bo‘lib hisoblanadi. Benzinlar gidrokrekingining optimal natijalari nikel – alyumosilikatli, nikel – seolitli va nikel – molibden – seolitli katalizatorlarda 300–350 ^{0}C haroratda, bosim – 2–9 MPa, xomashyo etkazib berishning hajmiy tezligi 1–2 soat^{-1} va vodorod saqlagan gazning aylanishi (sirkulyasiyasi) 1000–1500 m^3/m^3 xomashyo.

Izokomponentning oktan soni tadqiqot usuli bo‘yicha 86 punktni tashkil qiladi. Izokomponentning riformat bilan 3:7 nisbatda qo‘shilishidan Al–93 benzini olinadi.

Izoformingni kamchiligi bo‘lib gazning chiqishi ko‘pligi hisoblanadi – izo komponent:gaz nisbati 1:1 ga teng. Jarayonning samaradorligi suyuq holdagi gazlarni gaz ballonli dvigatellar uchun ishlatganda yoki izobutanni ishlatadigan jarayonlar (izopren, metil–uchlamchi–butil efiri, poliizo–butilenlarni ishlab chiqarish) bilan qo‘shilganda oshadi.

Benzinli fraksiyalarni qayta ishlashning boshqa bir qo‘shilgan varianti bo‘lib riformingni gidroizomerlash bilan qo‘shish hisoblanadi. Jarayonning mohiyati riforming benzinida saqlagan arenlarni sikloalkanlarga sxema bo‘yicha qisman gidrogenlash: arenlar–olti a’zoli sikloalkanlar–besh a’zoli sikloalkanlar. Riformatlarning gidroizomer-lanishi alyumoplatinali katalizator–larda 250– 450 ^{0}C haroratda 1,5–7 MPa bosim ostida o‘tkaziladi. Bu jarayonni amalga oshirish etillanmagan benzinga qo‘shiladigan izokomponentlarning miqdorini kamaytirishga imkon beradi, lekin yuqori oktan soni saqlanib qolinadi. Metilalmashgan

siklopentanlar benzolga qaraganda ancha yuqori aralashish oktan sonlariga ega. Olinadigan benzinning qo‘shimcha afzalligi bo‘lib benzinning eng zaharli bo‘lagan komponenti benzolning konsetratsiyasi pasayishi hisoblanadi (benzolning uncha zaharli bo‘lmagan gomologlarining gidrogenlanish tezligi benzolnikiga qaraganda past bo‘ladi). Jarayon vodorodning katta sarfi bilan bog‘liq bo‘ladi va vodorodning ortiqcha resurslariga ega bo‘lgan neftni qayta ishlash zavodlarida iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq bo‘ladi.

O‘rta distillyatlarning gidrokrekingi. Benzinlar va reaktiv yoqilg‘ilarni olish uchun o‘rta distillyatlarning (200–350^{0}C) gidrokrekingi o‘rganilgan, ammo xomashyo resurslari yo‘qligi tufayli amaliy ahamiyatga ega emas.

Og‘ir gazoylli fraksiyalarning gidrokrekingi. Sanoatda benzin, reaktiv va dizel yoqilg‘ilarini olishda hamda surkov moylari, qozonxona yoqilg‘isi va katalitik kreking hamda piroliz xomashyosining sifatini oshirishga mo‘ljallangan og‘ir gazoyl fraksiyalarining gidrokrekingi variantlari amalga oshirilgan.

Kam oltingugurtli vakuumli distillyatlarning benzinga gidrokreking-lanishi geteroatomli birikmalar (sulfidli katalizatorlar) bilan zaharlanishga barqaror bo‘lgan katalizatorlarda bir pog‘onada 340–450 ^{0}C haroratda vodorodning bosimi 10–20 MPa bo‘lganda amalga oshiriladi. Benzinning chiqishi odatda 30–40 % ni tashkil qiladi, lekin 80–90 % gacha etishi mumkin. Tarkibida oltingugurtning miqdori 1,5 % dan yuqori va azotniki 500–2500 mln.$^{-1}$ bo‘lgan xomashyoni qayta ishlash uchun birinchi pog‘onasida gidrotozalash bosqichi bo‘lgan ikki pog‘onali jarayon qo‘llaniladi. Jarayonning ikkinchi pog‘onasini VIII guruh metallarini saqlagan katalizatorlarda 290–380 ^{0}C haroratda, 7–10 MPa bosim ostida amalga oshiriladi.

Benzinning chiqishi xomashyoga hisoblanganda 70–125 % (hajm)ga etadi. Hosil bo‘ladigan yengil benzinni (190^{0}C) tovar benzinning komponenti sifatida ishlatadilar. Og‘ir benzinni riformingga yuboradilar.

O‘rta distillyatli fraksiyalarda (reaktiv va dizel yoqilg‘isi) og‘ir gazoyllarning gidrokrekingi bir va ikki pog‘onali sxemalar bo‘yicha o‘tkaziladi. Zaharlarga sezgir bo‘lmagan katalizatorlarda 380–410^{0}C haroratda va vodorodning bosimi 12–15 MPa bo‘lgan bir pog‘onali jarayon keng tarqalgan. Jarayon tartibi (rejimi)ni shunday tanlaydilarki, benzinning chiqishi yuqori bo‘lmasa ham, 85 % gacha reaktiv yoki dizel yoqilg‘isini olish mumkin bo‘ladi.

Rossiyada vakuumli gazoyl gidrokrekingining bir pog‘onali jarayoni ishlab chiqilgan. Bu jarayon bir pog‘onada GK–8 seolit saqlagan katalizatorda 52 % reaktiv yoqilg‘isi yoki arenlarning qoldiqli miqdori 5–7 % bo‘lgan qishki dizel yoqilg‘isini 70 % gacha olishga imkon beradi. Oltingugurtli neftlarning vakuumli distillyatlari gidrokrekingining ikki bosqichli sxema bo‘yicha o‘tkazadilar.

Neftni qayta ishlash sxemalariga gidrokrekingning kiritilishi korxonalardan foydalanishning ixchamligini ta’minlaydi. Jarayonning texnologik tartibini va suyuq mahsulotlarning rektifikatsiyalash sharoitini o‘zgartirib turib, bitta uskunaning o‘zida sanab o‘tilgan mahsulotlarning istaganini olish mumkin: benzin, reaktiv yoki dizel yoqilg‘isi. Og‘ir distillyatli xomashyoning (to‘g‘ri haydalgan gazoylning 350–500 ^{0}C dagi fraksiyasi) ikki pog‘onali gidrokreking jarayonnining turli variantlari 65–jadvalda misol tariqasida keltirilgan.

65-jadval. ***Oltingugurtli neftning vakuumli distillyatli gidrokrekingining mahsulotlari***

Ko‘rsatgichlar	Maqsadli mahsulotlar (tanlash varianti)			
	Benzin	**Reaktiv yoqilg‘isi**	**Dizel Yoqilg‘isi**	**Benzin va dizel yoqilg‘isi**
100 %li vodorodning sarfi,% Xomashyoga hisoblanganda chiqishi, %:	4,10	3,82	2,40	6,3
Quruq gaz (+ yo‘qotishlar)	6,50	7,62	5,70	6,83
Vodorod sulfid	2,30	2,30	2,30	2,30
C_3–C_4 fraksiya (siqilgan gaz)	10,60	10,20	4,30	8,40
Benzinli fraksiyalar C_5–C_8	–	23,20	–	–
C_5–C_6 (engil benzin)	17,62	–	2,60	9,20
C_7–C_{10}	33,40	–	12,80	20,40
Kerosin fraksiyasi 120–240 ^{0}C	–	41,50	–	–
Dizel fraksiyasi 180–350 ^{0}C	25,40	–	66,90	47,00
240–350 ^{0}C	–	10,00	–	–
Gazoylli fraksiya 350–450 ^{0}C	8,30	10,00	7,90	9,50

Jarayonning sharoitlari: bosim 15 MPa; har qaysi pog‘onada hajmiy tezlik 1 soat^{-1}; vodorod saqlagan gazning aylanish karraligi 100–1700 m^3/m^3 xomashyo; I–pog‘onaning harorati 420 ^{0}C, AKM katalizatori; II–pog‘onaning harorati 320–425 ^{0}C, katalizator Ni yoki Pt alyumosilikatda.

Bir variantdan ikkinchi variantga o‘tishni reaktorlarda haroratni o‘zgartirish bilan hamda gidrokreking mahsulotlarini haydash blokida tartib va oqimlar yo‘nalishini o‘zgartirish bilan amalga oshiradilar.

Benzinli variant xomashyoga hisoblanganda 51 % benzin olish imkonini beradi. Bunda yengil benzin (C_5–C_6 fraksiya)ning oktan soni 82, oltingugurtning miqdori 0,01 % bo‘lganda C_7–C_{10} fraksiyaning oktan soni esa 66 (motor usuli bo‘yicha). Oktan sonini oshirish maqsadida C_7–C_{10} fraksiyani riforming qiladilar. Bu variantda xomashyoga hisoblanganda chiqishi 25,4 % bo‘lgan olinadigan dizel yoqilg‘isi (180–350 ^{0}C dagi fraksiya)ning setan soni 50–55, tarkibida 0,01 % oltingugurt bor va –10 ^{0}C dan yuqori bo‘lmagan haroratda qotadi. Bu fraksiya yozgi dizel yoqilg‘isiga qo‘yiladidigan barcha standart talablariga javob beradi.

Benzinli variant gidrokreking mahsulotlari ko‘p jihatdan katalitik kreking mahsulotlari bilan o‘xshashdir: gaz holidagi mahsulotlarda ko‘p miqdorda C_3–C_4 uglevodorodlari bor, suyuq mahsulotlarda tarmoqlangan birikmalar ko‘p.

Katalitik krekingdan farqli o‘laroq, gidrokreking mahsulotlari to‘yingan xarakterga ega va deyarli geteroatomli birikmalarni saqlamaydi.

Bundan tashqari, gidrokreking gazoyllari katalitik kreking gazoyllariga qaraganda kamroq aromatlashgan.

Reaktiv yoqilg‘i varianti reaktiv yoqilg‘iga qo‘yiladigan standart talablariga javob beradigan 120–240 ^{0}C fraksiyadan 41,5 % gacha miqdorda olishga imkon beradi. Dizel yoqilg‘ili yo‘nalishga ega bo‘lgan ikkita boshqa variantlarda setan soni 50 bo‘lgan dizel yoqilg‘idan 47 va 67 % olish mumkin.

Gidrokrekingning istiqbolli yo‘nilishi bo‘lib moyli fraksiyalarni (vakuumli distillyatlar va deasfaltizatlar) qayta ishlash hisoblanadi. Moylarni chuqur gidrogenlash qovushqoqlik indeksini 36 dan 85–110 gacha oshirishga, oltingugurtning miqdorini 2 % dan 0,04 – 0,1 % gacha pasaytirishga, qotish haroratini ancha kamaytirishga, qotish haroratini pasaytirishga imkon beradi. Sharoitni tanlab turib (haroratni, xomashyo etkazish hajmiy tezligini, katalizatorni) amalda istalgan neftlardan yuqori qovushqoqlik indeksiga ega bo‘lgan moylarni olish mumkin. Destruktiv jarayonlarni chegaralash va maqsadli mahsulotlarning chiqishini oshirish uchun ko‘p hollarda jarayonni ikki bosqichda olib boradilar. Birinchi bosqichda (harorat 420–440 ^{0}C va bosim 20–30 MPa) ANM katalizatorlarida politsiklik birikmalarni gidrotozalanishi va gidrogenlanishi sodir bo‘ladi. Yuqori bosim politsiklik aren va sikloalkanlarning hamda smolalar chuqur parchalanishi va gidrogenlanishi uchun zarur, buning oqibatida kokslanish pasayadi va qovushqoqlik indeksi oshadi.

Ikkinchi bosqichda (harorat 320–250 ^{0}C va bosim 17–18 MPa) bifunksionalli katalizatorlarda moylarni oxirigacha tozalash va *n*–alkanlarning gidroizomerlanishi sodir bo‘ladi. Izoalkanlar normal tuzilishli alkanlarga qaraganda ancha haroratda qotganligi uchun gidroizomerlanish moyli fraksiyalarning qotish haroratini pasaytiradi va erituvchilar bilan deparafinlash operatsiyasini mustasno qiladi.

Kerosin gazoylli fraksiyalarning bifunksionalli–alyumo–platinali katalizatorlarda yoki alyuminiy oksidida nikel va volframning sulfidlarida gidroizomerlanishi qotish haroratini – 35 ^{0}C bo‘lgan past haroratda qotadigan dizel yoqilg‘isini olishga imkon beradi.

Selektiv gidrokreking. Jarayon past haroratda qotadigan yoqilg‘i va moylarni olish maqsadida xomashyodan gidrogenoliz yo‘li bilan normal tuzilishli alkanlarni chiqarib yuborish uchun mo‘ljallangan. Katalizator sifatida bu jarayonda geometrik selektiv seolitlarni qo‘llaydilar. Bu seolitlarning kirish g‘ovaklarining o‘lchamlari (0,5–0,55 nm) bo‘shliqqa erkin kirishga va u erda faqatgina diametri 0,49 nm bo‘lgan normal alkanlarning molekulalar bilan ta’sirlashishga imkon beradi. Boshqa uglevodorodlarning molekulalari katta diametrga ega (masalan, 2 – metilpentan – 0,56; benzol – 0,58; siklogeksan – 0,61) va seolitning bo‘shlig‘iga kira olmaydi. O‘zgarishlarning hosil bo‘lgan mahsulotlari *n*–alkanlarni gidrogenlash uchun seolitga odatda gidrogenlaydigan komponentlar (platina guruhi metallari, nikel hamda molibden va volframning oksid va sulfidlari) kiritiladi.

Selektiv krekingga to‘g‘ri haydalgan benzinni hamda riforming benzinini va arenlarni ekstraksiyalagandan keyin hosil bo‘lgan benzin – rafinatni *n*–alkanlarning molekulyar massasini pasayishi va qisman izomerlanishi hisobiga yuqori oktanli benzinlarni olish maqsadida duchor qiladilar.

Riforming va selektiv gidrokrekingni o‘z ichiga olgan uyg‘unlashgan jarayon selektoforming deb ataladi. Jarayon riformat yoki rafinatni (arenlarni ajratib olgandan keyin) gidrokrekingning selektiv katalizatorlarida quyidagi sharoitda qayta ishlashdan

iborat: harorat 360 ^{0}C atrofida, bosim 3 MPa, hajmiy tezlik 1 soat^{-1}, vodorod saqlagan gazning aylanish karraligi 1000 m^3/m^3 xomashyo. Jarayon natijasida benzinning oktan soni 10–15 punktga oshadi. Selektoforming individual arenlarni ishlab chiqaruvchi katta quvvatga ega bo‘lgan neftni qayta ishlash zavodlarida samaralidir.

Kerosin va dizel yoqilg‘ilaridan *n*–alkanlarni selektiv chiqarib yuborish bilan past haroratda qotadigan reaktiv yoqilg‘isi (qotish harorati –50 dan –60 ^{0}C gacha) va qishki dizel yoqilg‘isi olinadi. Bir vaqtning o‘zida neft kimyosida xomashyo sifatida ishlatiladigan C_3–C_5 uglevodorodlarning fraksiyasi hosil bo‘ladi.

Jarayon bir– va ikki pog‘onali sxema bo‘yicha 350–400 ^{0}C haroratda, 3–14 MPa bosimda, xomashyo etkazishning hajmiy tezligi– 0,5–5,0 soat^{-1}, vodorod saqlagan gazning aylanishi 500–1500 m^3/m^3 xomashyo. Reaktiv yoqilg‘ilarning chiqishi 75–90 %.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Gidrogenlash jarayonlari qanday sinflanadi?
2. Neft fraksiyalarida alken va arenlarni qanday gidrogenlanadi?
3. Neft fraksiyalarining gidrokrekingini tushuntiring?
4. Gidrotozalash jarayonining kimyoviy asoslarini tushuntiring?
5. C–H bog‘ning gidrogenolizi C–C bog‘inikiga qaraganda qanday amalga oshadi
6. Gidrotozalash jarayonida uglevodorodlar qanday o‘zgaradi?
7. Gidrotozalash degenda nimani tushunasiz?
8. Gidrotozalash qanday katalizatorlar ishlatiladi?
9. Sanoatda gidrotozalash nima maqsadda ishlatiladi?
10. Vakuumli distillyatlarni gidrotozalashni tushuntiring?

5.4. NEFT VA GAZ MAHSULOTLARINI TOZALASH.

1. Tozalashning maqsadi va usullari

Neftni qayta ishlashning turli xil jarayonlarida olinadigan fraksiyalar ko‘pgina hollarda tayyor tovar mahsulotlari bo‘lib hisoblanmaydi. Ularning tarkibida turli xil qo‘shimchalar bor, ularning borligi bu fraksiyalarni belgilangan talablarga to‘liq javob bermaydigan, ishlatish uchun yaramaydigan qilib qo‘yadi. Keraksiz qo‘shimchalarni chiqarib yuborish uchun neft mahsulotlarini tozalaydilar.

Quyida neft mahsulotlarining tabiati va uning keyingi ishlatish yo‘nalishlariga bog‘liq bo‘lgan maqsadlari va tozalash usullari bayon etilgan:

1. Ba’zi neftlarning birlamchi haydash distillyatlarida naften kislotalar va boshqa nordon birikmalar mavjud, bu birikmalarning zararli ta’siri yuqoridagi boblarda aytib o‘tilgan. Bu birikmalarni ishqorli tozalash yo‘li bilan chiqarib yuboradilar.

2. Oltingugurtli neftlarni qayta ishlashda ajratib olinadigan barcha fraksiyalarda korrozion faol oltingugurtli birikmalar saqlanadi. Vodorod sulfid va quyi merkaptanlarning korrozion qobiliyati ayniqsa yuqoridir. Gaz va suyuq neft

mahsulotlarini oltingugurt saqlagan birikmalardan tozalash uchun turli usullardan foydalaniladi. Asosan vodorod sulfid va quyi merkaptanlarni saqlagan gazlarni ishqor, turli yutuvchi moddalar, tuzlar, adsorbentlar yordamida tozalaydilar. Suyuq fraksiyalarni vodorod sulfid va merkaptanlardan tozalash uchun ishqoriy usul va oksidlovchi merkaptanizatsiyaning har xil turini qo‘llaydilar. Murakkabroq oltingugurt saqlagan birikmalar– tiofen, sulfid, disulfid, yuqori merkaptanlarni chiqarib yuborish gidrogenizatsion tozalash yo‘li bilan amalga oshiriladi.

3. Past qotish haroratiga ega bo‘lgan yoqilg‘i va moylarni olish uchun deparafinlash jarayonini qo‘llaydilar, bu jarayon yordamida o‘rta distillyatlardan suyuq parafinlarni, moyli fraksiyalardan esa qattiq uglevodorodlarni chiqarib yuboradilar. Qattiq uglevodorodlar deganda xona haroratida kristallik tuzilishga ega bo‘lgan barcha uglevodorodlarni nazarda tutadilar; ular alkanlar (S_{16} dan va undan yuqori), normal va izotuzilishli uzun yon zanjirli naftenlar hamda bir oz miqdorda aromatik va naften– aromatik uglevodorodlarning ko‘p komponentli aralashmasidan iborat. Deparafinlashning quyidagi usullari mavjud:

–qattiq uglevodorodlarni past haroratda erituvchilar ishtirokida yoki ishtirokisiz kristallash;

–karbamidning alkanlar bilan qattiq erimaydigan kompleks birikmalarini hosil qilish xossasidan foydalanadigan karbamidli deparafinlash;

–neft fraksiyalaridan normal alkanlarni selektiv ajratib oladigan seolitlarni qo‘llab adsorbsion deparafinlash.

4. Erituvchi benzinlar, suyuq parafinlar, maxsus moylar va yorituvchi kerosinni olishda ularni aromatik uglevodorodlardan tozalash kerak. Arenlarni chiqarib yuborish sulfat kislotali usul bilan o‘tkaziladi.

5. Kreking–benzinlar nafaqat oltingugurt saqlagan birikmalardan, balki oson polimerlanib smolalar hosil qiladigan alkadien va to‘yinmagan halqali birikmalardan ham tozalanishi kerak. To‘yinmagan birikmalardan tozalash uchun sulfat kislota, turli katalizatorlar va adsorbentlarni qo‘llaydilar.

6. Neft fraksiyalardan yuqori sifatli moylarni olishda tozalashning turli xil usullari komplekslarini qo‘llaydilar. Fraksiyalardan birin–ketin asfalt–smolali moddalar, yuqori kokslanishga ega bo‘lgan politsiklik uglevodorodlar, smolali moddalar, parafinlar, oltingugurt saqlagan va to‘yinmagan birikmalar chiqarib yuboriladi. Tozalash uchun ekstraksion, adsorbsion, gidrogenizatsion usullarni qo‘llaydilar.

2. Kimyoviy tozalash usullari

Sulfat kislota bilan tozalash. Tozalashning sulfat kislotali usulini qo‘llash polimerlanadigan yoki kislotada eriydigan mahsulotlarning ancha yo‘qolishi bilan hamda foydali tarzda ishlatilishi qiyin bo‘lgan chiqindilar – nordon gudronlarning hosil bo‘lishi bilan amalga oshadi.

Shuning uchun sulfat kislotali usuldan voz kechishga imkon beradigan tozalashning yangi usullarini topish ishlari olib borilayapti.

Sulfat kislotali tozalashda sodir bo‘ladigan reaksiyalar. Alkanlar va sikloalkanlar normal haroratda sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. Tutovchi sulfat kislotada ma’lum bir vaqtda saqlanib va yaxshi aralashtirilganda alkanlarni juda kam miqdorda yutadi.

Arenlar konsentratsiyasi nibatan yuqori bo‘lmagan sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. Ortiqcha miqdorda olingan konsetrlangan sulfat kislota va oleum arenlar bilan reaksiyaga kirishadi. Bunda sulfat kislotada eriydigan sulfokislotalar va sulfonlar hosil bo‘ladi:

$$C_8H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_2OH + H_2O$$

$$C_6H_5SO_2OH + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5SO_2C_6H_5 + H_2O$$

Alkenlar bilan sulfat kislota birikish reaksiyalariga kirishadi. Uchlamchi uglerod atomini saqlagan alkenlar bilan kislota eng oson reaksiyaga kirishadi.

Alkenlar bilan reaksiyaga kirishganda ikki turdagi mahsulotlar: nordon efirlar (alkilsulfat kislotalar, monoalkilsulfatlar) va o‘rta efirlar (dialkilsulfatlar) hosil bo‘ladi:

$$RCH_2 = CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow RCH_2CH_2OSO_3H,$$

$$2RCH_2 = CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow RCH_2CH_2OSO_2OCH_2CH_2R$$

Nordon efirlar nibatan past haroratda hosil bo‘ladi; ular kislotali xarakterga ega, suvda eriydi, ishqor bilan neytrallanganda tegishli tuzlarni hosil qiladi.

Neft fraksiyalarining sulfat kislotali tozalanishida hosil bo‘lgan nordon efirlar nordon gudronda to‘planadi, bu efirlarning qoldiqlari esa tozalangan mahsulotlardan qo‘shimcha yuvish bilan chiqarib yuboriladi.

O‘rta efirlar yuqoriroq (40 ^{0}C dan yuqori) haroratlarda va nordon efirlarni qizdirganda hosil bo‘ladi. O‘rta efirlar suvda erimaydi, ammo uglevodorodlar va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Sulfat kislotali tozalashda o‘rta efirlarning hosil bo‘lishi keraksiz holdir. Uni oldini olish uchun sulfat kislotali tozalashni pastroq haroratda olib boradilar.

Uglevodorodlarni qo‘shimcha reaksiyalari. Asosiy reaksiyalar bilan birga uglevodorodlar sulfat kislota ishtirokida tozalash samarador-ligini pasaytiradigan qo‘shimcha reaksiyalarga kirishadi: arenlarni alkillar bilan alkillash, polimerlanish, gidropolimerlanish (bu reaksiyani ba’zida payvand polimerlanish deb ataydilar).

Alkilaromatik uglevodorodlarning hosil bo‘lishi sulfat kislota nordon efirlarining aromatik birikmalar bilan o‘zaro ta’sirlashishining natijasidir:

$$C_6H_6 + RCH_2OSO_3H \longrightarrow C_6H_5CH_2R + H_2SO_4$$

Polimerlanganda alkenlar dimer, trimer va tetramerlarning hosil bo‘lishi bilan zichlashadi, bu moddalar tozalangan mahsulotda erib uning rangini yomonlashtiradi.

Alkenlarning sulfat kislota bilan reaksiyasi odatdagiday karbkation mexanizm bilan boradi.

Oltingugurt saqlagan birikmalarning reaksiyalari. Vodorod sulfid elementar oltingugurt va oltingugurt (IV) – oksid hosil qilish bilan oksidlanadi:

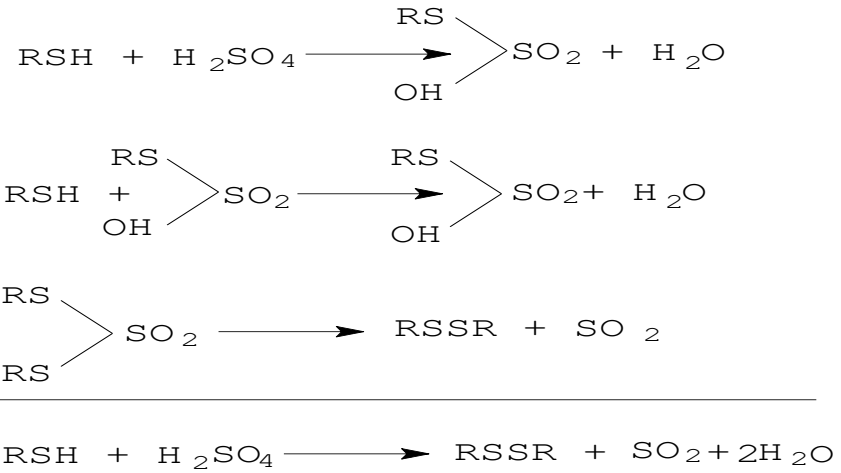
$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + H_2SO_3 + H_2O$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$

$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + SO_2 + 2H_2O$$

Oltingugurt tozalanayotgan mahsulotda eriydi, so‘ngra u uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishib yana vodorod sulfidni hosil qiladi. Shuning uchun kislotali tozalashdan oldin vodorod sulfidni tozalanayotgan mahsulotdan chiqarib yuborish kerak.

Merkaptanlarning sulfat kislota bilan reaksiyasi uch bosqichda boradi, reaksiya mahsulotlari bo‘lib sulfat kislotada oson eriydigan disulfidlar va sulfit angidrid hisoblanadi:



Konsentrlangan sulfat kislotaning tiofenga ta’siri natijasida tiofensulfokislotalar va oltingugurt oksidi hosil bo‘ladi.

Disulfidlar, sulfidlar, tetragidrotiofen va sulfonlar sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi, ammo unda yaxshi eriydi, ayniqsa past haroratda.

Sulfat kislotaning neft fraksiyalari komponenti bilan boshqa reaksiyalari. Neft tarkibida bo‘lgan azot saqlagan birikmalar sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib nordon gudronga o‘tadigan sulfatlarni hosil qiladi. Naften kislotalar qisman sulfat kislotada eriydilar, qisman esa sulfolanadi, shu bilan birga naften kislotaning karboksil guruhi sulfolanishda parchalanmaydi. Naften va sulfat kislotalarning ta’sirlashish mahsulotlari sulfat kislota ta’sirining samaradorligini susaytiradi, shuning uchun sulfat kislotali tozalashdan oldin tozalanadigan mahsulotdan dastlab naften kislotalarni chiqarib yuborish maqsadga muvofiqdir.

Sulfat kislotali tozalash qaysi maqsadda qo‘llanilishiga qarab kislotaning konsetratsiyasi va jarayonning texnologik tartibini tanlaydilar. Tozalashda surkov moylaridan smolali moddalarni chiqarib yuborish va yorituvchi kerosinlarning sifatini oshirish maqsadi qo‘yilgan bo‘lsa 93 % li qislotani qo‘llaydilar. Dearomatlash uchun 98 % li kislota yoki oleum ishlatiladi. Rangini yaxshilashga mo‘ljallangan benzinni engil tozalanishini 85 % li va undan past konsentarsiyali sulfat kislotalar bilan o‘tkazadilar. Mumkin bo‘lgan joyda suyultirilgan kislota qo‘llash afzalroqdir, chunki nordon gudron kamroq miqdorda hosil bo‘ladi, polimerlanish jarayonlari susayadi.

Ko‘pgina fraksiyalarning sulfat kislotali tozalashini oldindan isitmay turib bajaradilar, chunki haroratning oshishi alkenlarning polimerlanishiga yordam beradi. Ammo ba’zi hollarda haroratning oshirishga to‘g‘ri keladi. Masalan, 50 – 85 ^{0}C da erituvchi benzinlar, yorituvchi kerosin, atir–upa va tibbiyot moylarning dearomatlashini o‘tkazadilar.

Haroratning oshirilishi to‘yinmagan uglevodorodlarning polimer-lanishiga yordam beradi, shuning uchun ko‘pgina fraksiyalarning sulfat kislotali tozalashini tozalanadigan xomashyoni qizdirmasdan o‘tkazadilar.

Neft fraksiyalarini (erituvchi – benzin, yorituvchi kerosin, tibbiyot va atir–upa moylari) dearomatlashda tozalash harorati oshadi. Yuqori haroratda surkov moylarining sulfat kislotali tozalashini amalga oshiradilar, chunki isitish xomashyo qovushqoqligini pasaytirishga, tozalangan mahsulot va nordon gudronni ajratish sharoitini yaxshilashga imkon beradi.

Xomashyo va sulfat kislotaning ta'sirlashish vaqtini belgilash bir qator omillar bilan aniqlanadi. Neft mahsulotlarining nordon gudron bilan uzoq vaqt davomida ta'sirlashishi tozalangan mahsulotning rangi va barqarorligini yomonlashtiradi, ta'sirlashish vaqti juda kam bo‘lsa kislota to‘liq sarflanmaydi.

Sulfat kislotali tozalash uchun davriy va uzluksiz qurilmalardan foydalanadilar.

Ishqor bilan tozalash. Ishqor bilan tozalash (ishqorlashtirish) neft mahsulotlaridan nordon va oltingugurt saqlagan birikmalar: naften va yog‘ kislotalarni hamda distillyatlarga neftdan o‘tadigan yoki ikkilamchi qayta ishlash jarayonlarida hosil bo‘ladigan fenollar; sulfat kislotali tozalashdan keyin mahsulotda hosil bo‘lgan kislotalar; vodorod sulfid va quyi merkaptanlarni chiqarib yuborishga mo‘ljallangan.

Ishqorli tozalashda sodir bo‘ladigan reaksiyalar. Distillyatlarda bo‘lgan erkin kislotalar ishqor bilan reaksiyaga kirishib tuzlarni hosil qiladi, bu tuzlar asosan ishqorli eritmada to‘plangan:

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

Fenol ishqor bilan reaksiyaga kirishib fenolyatlarni hosil qiladi:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Sulfat kislota o‘rta efirlari ishqor ta'sirida sovunlanadi va hosil bo‘lgan tegishli tuzlar ishqorli eritmaga o‘tadi:

$$(C_2H_5O)_2SO_2 + 2NaOH \longrightarrow 2C_2H_5OH + H_2SO_4$$

Tuzlarning bir qismi neft mahsulotida saqlanib qoladi, ularni chiqarib yuborish uchun ishqor bilan ishlov berilgan distillyatni suv bilan yuvadilar. Naften kislotalar va fenollarning ishqor bilan neytrallanish reaksiyasi qaytar xarakterga ega. Naftenat va fenolyatlar suv ishtirokida gidrolizlanib, dastlabki mahsulotlarni hosil qiladi. Gidrolizlanish darajasi jarayonning sharoitiga bog‘liq bo‘ladi: harorat oshishi bilan oshadi va ishqor eritmasining konsentratsiyasi oshishi bilan pasayadi. Shuning uchun tozalashni yuqori bo‘lmagan haroratlarda konsentrlangan eritmalardan foydalanib o‘tkazish maqsadga muvofiqdir.

Ammo neytrallanishning bunday optimal sharoitlarida «suvli ishqorda nordon moy» turidagi barqaror emulsiyalar hosil bo‘ladi, ularning tashqi (uzluksiz) faza sifatida suv bo‘ladi va ular gidrofil deb nomlanadi.

Emulsiyalarning paydo bo‘lishiga neytrallanish mahsulotlarining o‘zlari – naften va sulfokislotalarning natriyli tuzlari yordam beradi. Emulsiyalar hosil bo‘lishining oldini olish uchun moylarning ishqorli tozalanishi yuqori haroratda past konsentratsiyali ishqor eritmalari bilan o‘tkazadilar.

Vodorod sulfid ishqor bilan ta'sirlashib o‘rta va nordon tuzlarni hosil qiladi:

$$H_2S + NaOH \longrightarrow NaHS + H_2O$$

$$H_2S + 2NaOH \longrightarrow Na_2S + 2H_2O$$

$$Na_2S + H_2S \longrightarrow 2NaHS$$

Ishqorning ortiqcha miqdorida natriy sulfidni, etarli bo‘lmaganda esa nordon tuzni oladilar.

Merkaptanlar ishqor bilan ta’sirlashib merkaptanidlarni hosil qiladi:

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RSNa + H_2O$$

Merkaptanlarni ishqorli yuvish bilan chiqarib yuborish katta qiyinchiliklar bilan bog‘liqdir. Merkaptanlarning nordon xossalari uglevodorod zanjirining uzunligi oshishi bilan pasayadi va shu sababli yuqori merkaptanlar ishqor bilan ta’sirlashmaydi. Havo kislorodi ishtirokida merkaptanidlar hosil bo‘lish reaksiyasidan tashqari merkaptanlarni oksidlanib disulfidlarning hosil bo‘lishi ham kuzatiladi:

$$2RSH + O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O_2$$

$$2RSH + H_2O_2 \longrightarrow RSSR + 2H_2O$$

$$4RSH + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 2H_2O$$

Disulfidlar suvda erimaydi va tozalanayotgan distillyatga o‘tadi, bu bilan ular merkaptanlarni ajratib olish effektini pasaytiradi.

Yutuvchi eritmalar bilan tozalash. Gazlarni vodorod sulfiddan tozalash uchun yutuvchi eritmalarni keng qo‘llaydilar. Past haroratlarda vodorod sulfid eritmalarga yutiladi, yuqori haroratlarda esa yoki havo bilan puflanganda yutuvchi eritmaning regeneratsiyasi va vodorod sulfidning desorbsiyasi sodir bo‘ladi. Eng ko‘p tarqalgan usullar bu etanolaminli, fenolyatli va fosfatli usullardir, ularning asosida quyidagi qaytar reaksiyalar yotadi:

$$2NH_2(CH_2CH_2OH) + H_2S \rightleftharpoons (CH_2CH_2OHNH_3)_2S,$$

monoetanolamin

$$C_6H_5ONa + H_2S \rightleftharpoons C_6H_5OH + NaHS,$$

natriy fenolyat

$$K_3PO_4 + H_2S \rightleftharpoons K_2HPO_4 + KHS.$$

Etanolaminli eritmalar vodorod sulfid bilan bir qatorda uglerod (IV) – okisdni ham yutadilar:

$$NH_2(CH_2CH_2OH) + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (CH_2CH_2OHNH_3)\,HCO_3$$

Keyingi vaqtlarda monoetanolamin eritmalarini suyuq holdagi gazlarni vodorod sulfiddan tozalash uchun ham qo‘llaydilar.

Uglerod (II)– va uglerod (IV)– oksidini saqlagan gazlarni vodorod sulfiddan tanlab tozalash uchun mishyakli–sodali usulidan foydalaniladi.

3. Adsorbsion va katalitik tozalash usullari

Keyingi yillarda katalitik kreking qurilmalariga qayta ishlash uchun nafaqat distillyatli, balki gidrotozalash yo‘li bilan boyitilgan og‘ir xomashyo (qaynash oxiri 560 ^{0}C bo‘lgan vakuumli gazoyl)ni ham jalb qiladigan usullar ishlab chiqilgan.

Qoldiqli xomashyoni qayta ishlash ancha qiyin masaladir, u metal barqaror katalizatorlarning va maxsus qo‘shimchalarning – vannadiy, nikel, temir passivatorlari – hamda katalitik kreking jarayonini xomashyoni tayyorlash va yaxshilash jarayonlari bilan uyg‘unlashtirish yo‘li orqali echiladi.

Qoldiqli xomashyoni asfaltenlar, og‘ir metallar va aylanib turadigan mayin dispersli adsorbentda qisman oltingugurt va azotdan adsorbsion–katalitik tozalash (AKT) jarayonida yaxshilanish juda istiqbollidir. Jarayonda og‘ir metallar va asfaltenlarni 89–95 % ga, oltingugurtni 35–40 % ga, azotni 50–60 % ga chiqarib yuborish chuqurligiga erishiladi, mahsulotning kokslanishi 75–80 % ga pasayadi.

AKT ning keng gazoylli fraksiyasi to‘yinmagan uglevodorodlar, smolalar, metallarning yuqori miqdori bilan xarakterlanadi, shu sababli bu fraksiya katalitik kreking jarayonida ishlatilishidan oldin gidroyaxshilashga muhtojdir.

Gidroyaxshilash jarayoni ikki bosqichli sxema bo‘yicha 7,5 MPa bosimda bir nechta katalizatorli sistemada amalga oshiriladi.

Adsorbsion tozalash. Neftni qayta ishlaganda ba’zi tabiiy gillar, sintetik alyumosilikatlar, silikagel, alyumogel va boshqa moddalar o‘zining yuzasida turli komponent va qo‘shimchalarni adsorbsiyalash xususiyatlardan keng foydanadilar. Qayd etilgan moddalar qutbli adsorbentlardir, ularning molekulari asosan kremniy va alyuminiy oksidlaridan tarkib topgan. Kerak bo‘lmagan komponentlardan adsorbsion tozalashda tozalandigan moyli fraksiyalardan smolalar va politsiklik aromatik komponentlar chiqarib yuboriladi.

Adsorbentlar moyli fraksiyalarni keraksiz komponentlardan tozalash uchun; selektiv erituvchilar bilan dastlab ishlov berilgan va deparafinlangan moyli fraksiyalarni o‘ta tozalash; suyuq va qattiq parafinlarni o‘ta tozalash; individual arenlarni tozalash; uglevodorodli gazlar va neftli fraksiyalarni quritish; suyuq fraksiyalardan normal alkanlarni ajratib olish uchun xizmat qiladi.

Keaksiz komponentlardan adsorbsion tozalashda moyli frakiyalardan smolalar va politsiklik aromatik komponentlar chiqarib yuboriladi. Tozalashni ustun (kolonna) turidagi qurilmalarda mahsulotlarning qarama–qarshi harakatlanishida o‘tkazadilar adsorbent yuqoridan pastga harakat qilsa, tashuvchi (tozalanadigan moyli fraksiya) esa pastdan yuqoriga harakat qiladi. Adsorbent sifatida donalarning kattaligi 0,25–0,50 mm bo‘lgan sintetik alyumosilikatni qo‘llaydillar. Adsorbsion tozalash selektiv tozalashga qaraganda moyning ancha yuqori chiqishini ta’minlaydi, chunki adsorbsiyada keraksiz komponentlar chiqarib yuborilib dastlabki xomashyoning qimmatli uglevodorodli to‘liq saqlanib qolinadi. Adsorbsion tozalash bilan olingan moylar oksidlanishga qarshi yuqori barqarorllika ega bo‘ladi. Jarayonni keng tadbiq qilishga yuqori eksplutatsion sarflar hamda qurilmalarni konstruktiv jihatdan tayyorlashdan qiyinchiliklar to‘sqinlik qiladi. Jarayonni transformator moyli va yuqori aromatlangan moy issiqlik tashuvchini olishda qo‘llaydilar.

Tozalashning bir nechta pog‘onasini o‘tgan moyli fraksiyalarning o‘ta tozalanishi tozalangan fraksiyalardan turli xil qo‘shimchalar nordon gudron, naften kislotalarning tuzlari, tanlovchi erituvchilar, smollarni chiqarib yuborish uchun xizmat qiladi. Adsorbsion tozalashning ikki xil usuli mavjud kontaktli tozalash va perkolyasiya.

Kontaktli tozalashda moyni adsorbent bilan qo‘shib aralashmani qizdiradilar va ma’lum haroratda saqlab turadilar, so‘ngra moyni filtrlab oladilar. Moyning qovushqokligini pasaytirish va uni adsorbentning ichki g‘ovaklariga kirishini yengillashtirish uchun qizdirish zarur. Adsorbent sifatida tabiiy gellar (oqartiruvchi tuproqlar) gumbrin, bentonitlar, zikeevsk va bolashevsk opokalari xamda mayin to‘yilgan sintetik alyumosilikatlarni qo‘llaydilar. Kontaktli tozalashning kamchiliklari: ishlatilgan gellar bilan birga moyning ko‘p miqdori yo‘qolishi, gellarning past faolligi va qayta tiklanishining qiyinligi.

Perkolyasiya davriy jarayon bo‘lib hisoblanadi, adsorbent donalarining qo‘zg‘almas qatlami orqali moyni filtrlash. Adsorbent donalarining o‘lchami 0,3–2,0 mm bo‘lgan oqartiruvchi tuproq.

Qattiq alkanlarni adsorbsion o‘ta tozalash barqaror bo‘lmagan, bo‘yovchi va hidga ega bo‘lgan moddalarni chiqarib yuborishga xizmat qiladi, uni o‘tkazishda moylarni o‘ta tozalashdagi usullaridan foydalanadilar (kontaktli va perkolyasion o‘ta tozalash). Suyuq parafinlardan adsorbsion o‘ta tozalash yordamida aromatik va oltingugurt saqlagan birikmalarni hamda smolali moddalarni chiqarib yuborish mumkin.

Katalitik tozalash. Birlamchi haydash va ikkilamchi jarayonlarda olingan neft mahsulotlarining sifatini oshirish uchun katalitik tozalashni qo‘llaydilar. Sanoat amaliyotida katalizatorlar ishtirokida quyidagi tozalash usullari keng tarqalgan:

a) vodorodning bosimi ostida alyumokobaltmolibdenli yoki alyumonikelmolibdenli katalizatorlar ishtirokida oltingugurtli birikmalardan tozalash (gidrotozalash);

b) alyumosilikatlar yordamida to‘yinmagan uglevodorodlardan tozalash;

v) tabiiy boksitlar va alyumosilikatli katalizatorlar yordamida oltingugurtli birikmalardan tozalash;

g) katalitik demerkaptanlash (Meroks jarayoni).

Odatda katalitik kreking bilan olingan benzinlarni to‘yinmagan uglevodorodlardan katalitik tozalashda duchor qiladilar, bunda benzin bug‘larini alyumosilikatli katalizator qatlami orqali o‘tkazadilar.

Suyuq holdagi gazlar va neft fraksiyalarining katalitik demerkaptanlanish jarayoni keng tarqalgan. Merkaptanlar maxsus katalizatorda ishqoriy muhitda havo bilan oksidlanib neytral disulfidli birikmalirga aylanadi:

$$4\ RSH+O_2 =RSSR+2H_2O$$

Tanlash qobiliyatiga ega erituvchilarni qo‘llash bilan tozalash usullari

Tanlash qobiliyatiga ega erituvchilar yordamidagi tozalashni moylarni ishlab chiqarishda keng qo’llanadi. Mamlakatimiz neftlaridan moylarni olish hozirgi zamon texnologiyasi selektiv erituvchilarni qo‘llab bir nechta tozalash jarayonlarini o‘z ichiga oladi:

– gudronni deasfaltlab smolal iasfalten moddalarni chiqarib yuborish;

–moylarni selektiv tozalashda qisqa zanjirli politsiklik aromatik uglevodorodlarni va smolali moddalarni ajratish;

–qattiq alkanlarni ajratib olish (deparafinlash).

Neft fraksiyalarining katalitik riformingi yoki pirolizi bilan olingan maxsulotlardan arenlarni ajratib olish jarayonlari alohida guruhni tashkil qiladi.

Moylarni selektiv tozalaganda erituvchilar keraksiz komponenlarni yaxshi eritadi, ammo moy tarkibida saqlanib qolishi kerak bo‘lgan moddalarni eritmaydi yoki kam darajada eritadi. Deparafinlash va deasfaltlashda esa erituvchilar teskari tas’ir qiladi, ya’ni kerakli komponentlarni yaxshi eritadi, zararli qo‘shimchalar esa eritmadan cho‘ktiriladi.

Selektiv erituvchilar sifatida turli organik birikmalarni qo‘llaydilar: spirt, aldegid, keton, amin, nitrobirikma, oddiy va murakkab efirlar. Sanoatda deasfaltlashda propan, selektiv tozalashda suyuq sulfid angidrid, nitrobenzol, fenol,

furfurol, krezol, deparafinlashda keton (atseton yoki metiletilketon)ning benzol va toluol bilan aralashmasi, dixloretan, karbamid, arenlarni ajratib olishda di, tri, tetraetilenglikollar; sulfolan, propilenkarbonat, N–metilpirro-lidon va boshqalar ishlatiladi.

Quyida erituvchilarga quyiladigan umumiy talablar sanab o‘tilgan:

1.Erituvchi haroratning keng intervalida aniq aks ettirilgan tanlash qobiliyatiga ega eruvchanlikka ega bo‘lishi kerak.

2. Fazalarni ajratish jarayonini engillashtirish uchun erituvchi va xomashyo zichliklari orasida katta farq bo‘lishi kerak.

3. Erituvchining regeneratsiyalash sharoitini yaxshilash uchun uning qaynash harorati xomashyoning qaynash haroratidan ancha past bo‘lishi kerak.

4. Energetik sarflarni kamaytirish uchun erituvchi mumkin qadar past bug‘lanish issiqligiga ega bo‘lishi kerak.

Erituvchining eruvchanlik qobiliyatiga uning qutbliligi va funksional guruhda bo‘lgan uglevodorod radikalining tuzilishi ta’sir ko‘rsatadi. Uglevodorod radikalining tuzilishi bilan eriganda dispersion molekular aro o‘zaro ta’sirni aniqlaydilar.

Tanlash qobiliyatiga ega bo‘lgan erituvchilar bilan moylarni tozalash jarayonida erituvchida moyli frakrsiyasi erishining kritik harorati (EKH), jarayon harorati, erituvchi va xomashyo nisbati kabi ko‘rsatgichlar muhim rol o‘ynaydi. Agar erituvchi sifatida suyuq holdagi gazlar (propan, oltingugurt oksidi) qo‘llanilsa bosim katta ahamiyatga ega.

Tanlash qobiliyatiga ega bo‘lgan erituvchi neft fraksiyasi bilan aralashtirsa xomashyoda dastlab erituvchining ko‘p bo‘lmagan miqdori eriydi. Erituvchi : xomashyo nisbatini oshiriganda ikki fazali sistema paydo bo‘ladi. Bitta faza erituvchining bir oz qo‘shimchasi bo‘lgan xomashyoni o‘z ichiga oladi, ikkinchisi esa xomashyodan ajratib olingan moddani saqlagan erituvchidir. Agar keyin ham erituvchini yetkazib berish karaligini oshirib borsa erituvchi fraksiya bilan to‘liq aralashish vaqti yetib keladi.

Erituvchining berilgan karalligida haroratni (EKH) oshishi ham neft fraksiyalari uglevodorodlarining eruvchanligini shu vaqtgacha oshiradikim, toki EKHning shunday ko‘rsatgichiga erishiladikim, undan yuqori bo‘lgan ko‘rsatkichda uglevodorodlar erituvchi bilan aralashadi va sistema bir fazali bo‘lib qoladi.

N.I.Chernojukov va Y.A.Pinkevich tanlash qobiliyatiga ega bo‘lgan quyidagi qonuniyatlarni aniqlaydilar:

a) tozalanadigan distillyatda aromatik to‘yinmagan uglevodorodlar qancha ko‘p bo‘lsa shuncha uning EKH ligi katta bo‘ladi;

b) bir neftning o‘zidan olingan distillyatning qaynash harorati qancha yuqori bo‘lsa, shuncha uning EKH yuqori bo‘ladi;

v) ma’lum erituvchi bilan tozalangan mahsulot (rafinat) xomashyoga qaraganda yuqoriroq EKHga egadir;

g) tozalash qancha chuqur bo‘lsa tozalangan va tozalanmagan fraksiyalarning EKH orasidagi farq shuncha yuqori bo‘ladi.

Tozalashni EKHdan yuqori bo‘lmagan haroratda ya’ni ikki fazali sistema mavjud bo‘lgan sharoitda o‘tkazish kerak. Muayyan haroratni tanlash tozalangan mahsulotning sifatiga qo‘yiladigan talablarga va ajratib olinadigan materialning

kerakli miqdoriga bog‘liq bo‘ladi. Turli erituvchilar va xomashyo uchun tozalash haroratini tajriba yo‘li bilan aniqlaydilar.

Tozalash uchun yetkazib beriladigan erituvchining miqdori uning xossalariga, dastlabki xomashyoning tarkibiga, talab qilinadigan tozalash darajasiga, haroratga va qo‘llaniladigan ekstraksiyalash usuliga bog‘liq bo‘ladi. Erituvchi yetkazib berish karraligining oshirilishi rafinat chiqishini kamaytiradi va uning sifatini yaxshilaydi. Moyning bitta namunasi fenol bilan ishlanganda quyidagi natijalar olindi:

66-jadval. ***Moyning bitta namunasi fenol bilan ishlangandagi natijalar***

Karralik	Rafinatning chiqishi, %	Qovushqoqlik indeksi	Kokslanish, %
3:1	66,3	87,5	1,0
6:1	50,0	92,8	0,8
12:1	34,0	97,5	0,6

Ekstraksiyalash usullarini bir karrali, ko‘p karrali davriy va qarama–qarshi oqimliga bo‘ladilar. Bir karrali usulda neft mahsulotini erituvchining miqdori bilan aralashtiradilar, so‘ngra aralashmani ajratishga yuboradilar hosil bo‘lgan rafinatning va ekstaraktli fazalardan erituvchini haydab oladilar. Ko‘p karrali davriy usulda dastlabki xomashyoni erituvchining alohida ulushlari bilan ishlaydilar, har safar keyingi ulushni ekstraktli fazani ajratib olgandan keyin qo‘shadilar. Ko‘p karrali usuldagi tozalash darajasi bir karralinikiga qaraganda yuqori bo‘ladi.

Qarama–qarshi oqimli usulning samaradorligi undan ham yuqori, bunda tozalanadigan mahsulot erituvchining qarshisiga to‘xtamasdan harakat qiladi. Xomashyoning erituvchi bilan ta’siri oshishi sari uning keraksiz komponentlardan holi bo‘lish darajasi yuqori bo‘ladi, uning EKH oshadi va demak rafinatda bo‘lgan keraksiz komponentlarning qolganlarini ajratib olish uchun yuqoriroq harorat talab qilinadi. Shuning ekstraktorga kirish joyida erituvchining harorati tozalanadigan xomashyoning haroratidan yuqori bo‘lishi kerak. Erituvchi va xomashyo haroratlari orasidagi farq ekstarksiyaning haroratli gradienti deyiladi.

Selektiv tozalash. Vakuumli distillyatlar va deasfaltlangan gudronlarning selektiv tozalanishi natijasida moylarning qovushqoqlik indeksi oshadi, oltingugurtli birikmalarning miqdori va kokslanishi pasayadi, rangi va qovushqoq – haroratli xossalari yaxshilanadi. Selektiv tozalashda asosan maqsadli alkan, sikloalkanlarni saqlagan rafinatli eritma va smola hamda arenalarning konsentarsiyasi ko‘p bo‘lgan ekstraktli eritma hosil bo‘ladi.

Tozalashni samarali o‘tkazish uchun haroratni ekstraktorning pastki qismidan yuqori qismiga qarab bir me’yorda oshishini ta’minlash muhimdir, bu esa xomashyoning istalgan va keraksiz komponentlarni aniq ajratishga imkon beradi. Erituvchi xomashyo nisbatini oshirish tozalangan moyning sifatini yaxshilashga imkon beradi, suyultirish yetarli bo‘lmaganda rafinatga juda ko‘p og‘ir arenlar va smolalar o‘tadi, rafinatning rangi va qovushqoqlik indeksi yomonlashadi.

Ilgari erituvchi sifatida sulfit angidridni va nitrobenzolni qo‘llar edilar, hozirgi vaqtda fenol, furfulol, N – metilpirolidonni qo‘llaydilar.

Yoqilg‘i va moylarni deparafinlash. Yoqilg‘i va moylarni deparafinlash tozalanadigan mahsulotlarning qotish haroratini pasaytirish uchun mo‘ljallangan mahsulotlarni tozalashda chiqarib yuborilgan suyuq va qattiq parafinlar qimmatbaho kimyoviy xomashyo bo‘lib hisoblanadi. Yoqilg‘ilarni deparafinlash uchun karbamidli deparafinlash va adsorbsion ajratib olish jarayonlarini qo‘llaydilar. Moyli fraksiyalarni tozalashda erituvchilardan foydalanadigan kristallash usuli eng keng tarqalgandir.

Selektiv tozalash rafinatlaridan qattiq parafinlarni to‘liq ajratib olish uchun xomashyoni juda chuqur sovitish kerak. Ammo sovutilganda rafinatning qovushqoqligi ancha oshadi, bu esa parafin kristallarining o‘sishini qiyinlashtiradi. Aniqlashlaricha erituvchining qo‘shilishi xomashyo qovushqoqligini ko‘tarmasdan uni chuqur sovutishga va shu bilan birga parafinlarning ajralib chiqishini ta’minlashga imkon beradi.

Kristallashning birinchi bosqichi bo‘lib o‘ta to‘yingan kristallanadigan moddaning mayda zarrachalarini ajratib olish hisoblanadi. Undan keyin kristallar o‘sadi, o‘sish kristall zarrachalarining o‘tkir burchaklarida juda oson amalga oshadi. Agar kristall zarrachalarning soni katta bo‘lmasa, unda kristallash jarayonidan yirik kristallar hosil bo‘ladi.

Deparafinlash jarayonlarining samaradorligiga xomashyo sifati, tabiati, tarkibi va xomashyoga qo‘shiladigan erituvchini o‘tkazib berish karraligi, xomashyo eritmasini sovutish tezligi ta’sir ko‘rsatadi.

Deparafinlashda qattiq uglevodorodlarni ajratib olishning to‘liqligi moyli distillyatlarni fraksionirlash aniqligiga bog‘liq bo‘ladi. Keng fraksion tarkibli distillyatlar strukturasi jihatidan ancha farq qilidigan qattiq uglevodorodlarning molekulalarini saqlaydi, bu ayrim guruh uglevodorodlari rivojlanmagan kristallarining evtektik aralashmalari hosil bo‘lishiga hamda qattiq fazani suyuq fazadan keyin ajralishiga olib keladi. Shuning uchun tor fraksiyalarni deparafinizatsiyalash afzalroqdir. Qaynab chiqish haroratining ko‘tarilishi bilan moyli fraksiyalari qovushqoqligining oshishi qattiq uglevodorodlar molekulalarining kristallanish markazlariga diffuziyalanishini qiyinlashtiradi. Bu holda qo‘shimcha kristallanish markazlari paydo bo‘ladi, kristallarning so‘nggi o‘lchamlari kichrayadi, qattiq uglevodorodlarni ajratib olish sharoitlari yomonlashadi. Shuning uchun qattiq uglevodorodlarni moyli fraksiyalarni bevosita sovutish bilan ajratib olish faqat kam qovushqoqli parafinli distillyatlar uchun mumkin bo‘ladi. Boshqa hollarda deparafinlashni erituvchilar ishtirokida sovutish amalga oshiriladi.

Deparafinlashda qo‘llaniladigan erituvchilar quyidagi xossalarga ega bo‘lishi kerak:

1) jarayon haroratida xomashyoning qattiq uglevodorodlarini eritmaslik kerak, suyuqlarni eritish kerak;

2) deparafinlash va deparafinlangan moyning haroratlarini orasida minimal farqni ushlab turishga imkon berish, bu haroratlar orasidagi farq deparafinlashning harorat effekti deb ataladi ;

3) deparafinlash haroratida kristallanmasligi uchun ancha past qotish haroratiga ega bo‘lishi kerak;

4) korrozion tajovuskor bo‘lmasligi kerak.

Erituvchi sifatida deparafinlashda qutbsiz moddalar – propan, tor benzinli fraksiya (nafta) va qutbli atseton, metiletilketon, dixloretanlarni qo‘llaydilar. Qutbsiz erituvchilar moyning suyuq qismini to‘liq eritadilar, qutbli erituvchilarda esa u kam eriydi. Qattiq uglevodorodlar ham qutbsiz erituvchilarda yaxshiroq eriydi.

Sovutishning optimal tezligini tanlash xomashyoning fraksion tarkibiga, erituvchining turiga va xomashyoga nisbatan erituvchining yetkazib berilish karraligiga bog‘liq bo‘ladi. Sovutishning yuqori tezligi (300 ^{0}C/sekund) juda ko‘p sonli kristallash markazlarining hosil bo‘lishiga va uning natijasida kichik kristallarining paydo bo‘lishiga, deparafinlangan moy chiqishining va filtrlanish tezligining pasayishiga, qattiq fazada qoldiqli moylar miqdorining oshishiga yordam beradi. Sovutish tezligi sovutishning boshlang‘ich davrida kristallanishining birlamchi markazlari hosil bo‘lish vaqtida juda muhim rol o‘ynaydi. Keyinchalik sovutganda sovutish tezligi oshirilishi mumkin.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Neft masulotlari nima uchun tozalanadi?
2. Deparafinlashlashni nechta usulini bilasiz?
3. Kimyoviy tozalash usullarini tavsiflang?
4. Sulfat kislota bilan tozalashda qanday reaksiya sodir bo‘ladi?
5. Ishqor bilan tozalash mohiyatini tushuntiring?
6. Neftni yuvuvchi eritmalar bilan tozalashni tushuntiring?

6. TABIIY GAZ TARKIBIDAGI OLTINGUGURTLI MODDALARNING FIZIK-KIMYOVIY XUSUSIYATLARI.

6.1. NEFTNING OLTINGUGURT VA AZOT SAQLAGAN BIRIKMALARI.

1.Neft va neft mahsulotlarini oltingugurt saqlagan birikmalari

Oltingugurt neft va neft mahsulotlarida eng ko‘p tarqalgan geteroelementdir. Uning neftdagi miqdori 0,01 % dan 14 % gacha bo‘lgan oraliqda o‘zgaradi. Oxirgi holda neftning deyarli hamma birikmalari oltingugurtli bo‘ladi. Karbonatli jinslarga to‘g‘ri keladigan neftlar oltingugurt saqlagan birikmalarga ancha boydir. Terrigen (qumli) qatlamlarning neftlarida oltingugurt saqlagan birikmalarning miqdori 2–3 marta kamdir, 1500–2000 m chuqurlikda, ya’ni asosiy neft hosil bo‘lish zonasi («neftli deraza»)da joylashgan neftlarda ularning miqdori maksimumni tashkil qiladi.

Neftning kislorod saqlagan birikmalari kabi oltingugurt saqlaganlari ham fraksiyalarda bir tekisda taqsimlanmagan. Odatda ularning miqdori qaynash harorati oshishi bilan oshadi. Ammo neftning asosan asfalt smolali qismida boshqa geteroelementlardan farqli o‘laroq distilyatli fraksiyalarda oltingugurt ko‘p miqdorda uchraydi.

Neft tarkibida oltingugurt quyidagi ko‘rinishda; eritilgan elementar oltingugurt, vodorod sulfid, merkaptanlar, sulfidlar, disulfidlar va tiofenning hosilalari shaklida

hamda bir vaqtning o‘zida oltingugurt, kislorod, azot atomlarini har xil nisbatlarda saqlagan murakkab moddalar shaklida ham uchraydi.

Neftning oltingugurt saqlagan birikmalarini o‘rganish va ularning neft tarkibida mavjudligi to‘g‘risida quyidagi olimlar R.D. Obolensev, S.G.Gusinskaya, E.N.Karaulova, G.D.Galpern va boshqalar shuningdek, chet olimlardan K.I.Jonson, D. Smid, G.V. Dreshel, G.I.Koleman va K.I.Tomsonlar o‘zlarining katta hissalarini qo‘shdilar.

Elementar oltingugurt erigan holdagina (0,0001–0,1% gacha) ohaktoshli qatlamlar bilan bog‘liq bo‘lgan neftlarda mavjud. Vodorod sulfid neftlarda tez–tez uchrab turadi, ayniqsa qadimgi qatlamlarga tenglashtirilgan neftlarda.

Uning miqdorini aniqlashda shu narsaga e’tibor berish kerakki, neftni 100 ^{0}C dan yuqori haroratda qizdirilganda vodorod sulfidni faqatgina barqaror bo‘lmagan oltingugurt saqlagan birikmalarning parchalanishi hisobiga olish mumkin. Elementar oltingugurt va vodorod sulfid neftning bevosita oltinggurt saqlagan birikmalari bo‘lib hisoblanmaydi va itoat qiluvchi xarakterga ega.

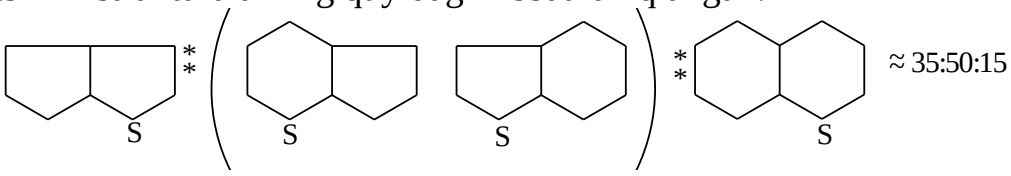
M e r k a p t a n l a r n i n g (tiollar, tiospirtlar) borligiga qarab neftlar merkaptanli va merkaptansizlarga bo‘linadi. Dastlabki neftlar metanli neftlar bo‘lib, ohaktoshli kollektorlar bilan bog‘langan, ikkinchilari esa terrigen kollektorlarda joylashgan. Merkaptanlar asosan neftning yengil fraksiyalarida to‘plangan, u yerda ularning miqdori fraksiyaning barcha oltingugurt saqlagan birikmalarining umumiy miqdoridan 40–50% dan 70–75% gacha bo‘lgan miqdorni tashkil etadi. Fraksiyaning qaynash harorati oshishi bilan ularning miqdori keskin kamayadi, 300^{0}C dan yuqori bo‘lgan haroratda qaynaydigan fraksiyada esa ular deyarli yo‘q. Hozirgi vaqtda molekulasida 1 dan 8 tagacha uglerod atomlarini saqlagan 50 tadan ortiq turli merkaptanlar ajratib olingan. Ulardan 40 dan ortiq alkiltiollar, 6 sikloalkiltiollar va tiofenoldir. Alkiltiollar tuzilishining qiziq xususiyati shundan iboratki, ko‘pgina hollarda CH– guruh ikkilamchi va uchlamchi uglerod atomida va juda kam hollarda molekulaning birlamchi uglerod atomida joylashgan bo‘ladi. Barcha merkaptanlar, ayniqsa quyi gomologlari, o‘tkir noxush hidga ega.

S u l f i d l a r (tioefirlar) neftning o‘rta distillyatli fraksiyalarda keng tarqalgan, u yerda ular barcha oltingugurt saqlagan birikmalarning deyarli yarmidan ko‘pini tashkil etadi. Og‘ir gazoylli fraksiyalarda ularning miqdori aromatik oltingugurt saqlagan birikmalarning paydo bo‘lishi sababli ancha kamayadi. Neft sulfidlarini ikki guruhga bo‘ladilar: ochiq zanjirda oltingugurt atomini saqlagan birikmalar (dialkilsulfid yoki tiaalkanlar) va polimetilen halqada oltingugurt atomini saqlagan halqali sulfidlar (tiotsiklanlar). Dialkilsulfidlar odatda metan asosli neftlarda, halqalilari esa naften asosli va naftenaromatik turdagi neftlarda uchraydi. Dialkilsulfidlar (R_1–S–R_2) neftning benzinli va kerosinli fraksiyalarida aniqlangan, u yerda ular sulfidlarning asosiy massasini tashkil qilishi mumkin. Fraksiyaning qaynash harorati oshishi bilan ularning miqdori kamayadi, 300 ^{0}C dan yuqori bo‘lgan haroratda ular deyarli yo‘q. G.D.Galperning aniqlashicha, uglerod atomining soni uchtadan ko‘p bo‘lgan uglevodorod fragmentlarida birlamchi uglerodga qaraganda ikkilamchi uglerod atomi bilan oltingugurt atomining bog‘lanishi ko‘proq kuzatiladi. Shuning uchun tiaalkanlarda oltingugurt atomiga nisbatan α – holatda bo‘lgan

o‘rinbosarli izomerlar ko‘pchilikni tashkil qiladi. 50 dan ortiq tiaalkanlar ajratib olingan, shu jumladan barcha mumkin bo‘lgan C_2–C_6 izomerlari ham.

Alkilsikloalkilsulfid va alkilarilsulfidlar to‘g‘risida ma’lumotlar hozircha ko‘p emas, ularning ba’zi birovlari Amerika neftlari ma’lum miqdorda borligi aniqlangan.

Ko‘pchilik neftlarda tiatsiklanlar o‘rtacha fraksiyalar sulfidlarining asosiy qismini tashkil qiladi. Oltingugurt atomini saqlagan halqa o‘zida yettitagacha halqani o‘z ichiga olgan tutashgan halqali uglevodorod sistemasi tarkibiga kirishi mumkin. Oltingugurt saqlagan halqalar 60–70% ga tiatsiklopentanlar va 30–40% ga tiatsiklogeksanlardan tarkib topgan. Oltingugurt saqlagan bilan tutashgan to‘yingan uglevodorodli halqalar besh va olti a’zoli bo‘lishi mumkin. Masalan, Amerika neftlarida bitsiklik strukturalarning quyidagi nisbati aniqlangan:

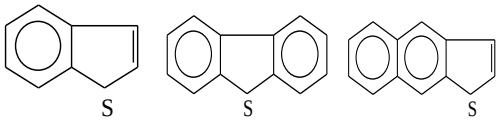


Halqada oltingugurt atomini saqlagan bi– va politsiklik birikmalarda olitngugurt atomi qo‘shni halqaga nisbatan α–holatda joylashgan bo‘ladi.

Neft fraksiyalarining qaynash harorati oshishi bilan tiatsiklanlar molekularining murakkablashishi tutashgan halqali sistemada halqalar sonining oshishi hisobiga, kamdan–kam holatlarda alkil o‘rinbosarlari uzunligining oshishi hisobiga sodir bo‘ladi.

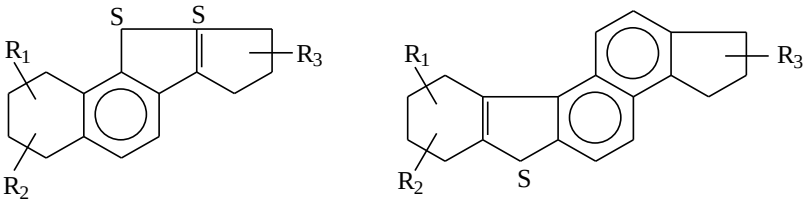
D i s u l f i d l a r merkaptansiz neftlarning yengil va o‘rta fraksiyalarida uchraydi, u yerda ularning miqdori bu fraksiyadagi bo‘lgan barcha oltingugurtli birikmalarning umumiy miqdoridan 7–15% ni tashkil qiladi. Xossalari jihatidan ular sulfidlarga o‘xshaydi.

T i o f e n va uning hosilalari neftning o‘rtacha va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarida bo‘ladi, bu fraksiyalarda ularning miqdori barcha oltingugurt saqlagan birikmalarning 45–84 % ni tashkil qiladi. Hozirgi vaqtda asosan har xil alkiltiofenlar, binobarin 2–, 3–metil, 2–, 3–etil va onda–sonda 2 *n*– va 2–izopropiltiofenlar identifikatsiyalangan. Dialmashganlaridan 2,3–, 2,4–, 2,5– va 3,4–dimetiltiofenlar uchraydi. Tri va tetra almashingan tiofenlar turli xil metil, etil hosilalar holida bo‘ladi. Sikloalkiltiofenlar ancha kam uchraydi. Odatda ular tiofen bilan tutashgan bitta ba’zida ikkita polimetilen halqasini o‘z tarkibda saqlaydi. Ularga qaraganda ariltiofenlar: benzotiofen (1), dibenzotiofen (2), ba’zida naftotiofen (3) ko‘proq tarqalgan.



1 2 3

Tiofen halqasini o‘z ichiga olgan tetra va pentatsiklik sistemalar neftning og‘ir va qoldiqli fraksiyalari uchun xosdir. Bu sistemalar aromatik halqadan tashqari naftenli halqalar va alkilli o‘rinbosarlarni saqlaydi. Ammo bularning birontasi individual holda ajratib olinmagan, shuning uchun ularning faqat quyidagi taxminiy tuzilishi keltirilgan:



Bu yerda: R_1 va R_2 — H_2 yoki CH_3; R_3 — alkil; C_4 — C_{12}.

Merkaptanlar kuchsiz kislotali xossalarga ega, shu sababli ular og‘ir metallarning oksidlari yoki ishqoriy metallarning gidrooksidlari bilan o‘zaro ta’sirlashib merkaptidlarni hosil qiladi:

$$2C_3H_7SH + HgO \longrightarrow C_3H_7S—Hg—SC_3H_7 + H_2O$$

$$C_3H_7SH + NaOH \longrightarrow C_3H_7SNa + H_2O$$

Shu xossasiga asoslanib merkaptanlar neft fraksiyalaridan ajratib olinadi. Merkaptanlarning molekulyar massasi oshishi bilan merkaptidlarning gidrolizga moyilligi oshadi va merkaptanlarni ajratib olish qiyinlashadi. Faraz qilishlaricha neftlarda yuqori molekulyar merkaptanlarning yo‘qligini ularni ajratib olishning qiyinligi bilan tushuntiriladi.

Merkaptanlar termik jihatdan beqarordir, ayniqsa yuqori molekulyar gomologlari. Ular 100 ^{0}C dan past bo‘lgan haroratda parchalanishi mumkin. Quyi merkaptanlar 300 ^{0}C gacha qizdirilganda sulfid va vodorod sulfidga parchalanadi, undan yuqori haroratda esa tegishli alken va vodorod sulfid hosil bo‘ladi:

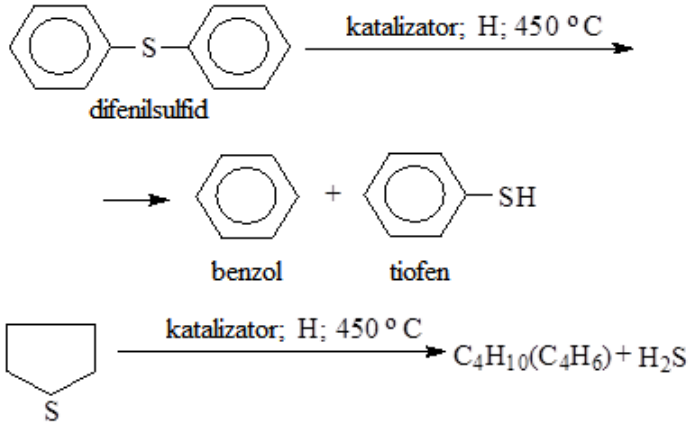
$$2C_3H_7SH \xrightarrow{300^oC} C_3H_7—S—C_3H_7 + H_2S$$

$$C_3H_7SH \xrightarrow{400^oC} C_3H_6 + H_2S$$

Bu misoldan ko‘rinib turibdiki, sulfidlar termik jihatdan barqarorroqdir, 400^{0}C gacha qizdirilganda dialkilsulfidlar parchalanib vodorod sulfid va tegishli alkenlarni hosil qiladi:

$$C_3H_7—S—C_4H_9 \xrightarrow{400^oC} C_3H_6 + C_4H_8 + H_2S$$

Halqali va aromatik sulfidlar termik jihatdan barqarorroqdir. 400–450 ^{0}C gacha qizdirilganda ular parchalanadi. Bunday sulfidlar alyumosilikatlar katalitik kreking katalizatorlari ishtirokida qizdirilsa, ular parchalanib vodorod sulfid, merkaptanlar va tegishli uglevodorodlarni hosil qiladi:



Tiofenlar kimyoviy jihatdan uncha faol emas va termik jihatdan barqaror, bu holni ehtimol, pirolizli smolalarda va hatto neft koksida oltingugurtning borligi bilan tushuntirsa bo‘lar.

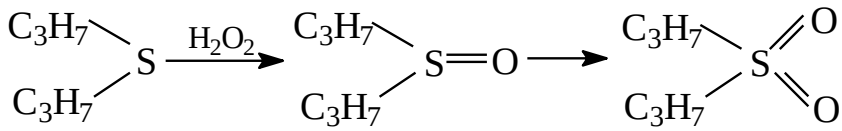
Merkaptanlar va sulfidlar oddiy sharoitda oksidlanadi. Oksidlanishda sharoitida merkaptanlarda disulfidlar hosil bo‘ladi:

$$2\,C_4H_9SH \xrightarrow{O_2} C_4H_9—S—S—C_4H_9 + H_2O$$

Kuchli oksidlovchi (HNO_3) bilan oksidlash sulfokislotalarning hosil bo‘lishiga olib keladi:

$$C_3H_7SH \xrightarrow{HNO_3} C_3H_7SO_2OH$$

Sulfidlar kuchli oksidlovchilar bilan oksidlansa birin–ketin sulfoksidlar va sulfonlar hosil bo‘ladi:



Quyi merkaptanlardan tashqari neftning barcha oltingugurt saqlagan birikmalari kimyoviy neytral va xossalari jihatidan neft arenlariga juda yaqindir. Labaratoriya va sanoatda mavjud bo‘lgan ajratish usullari: sulfolash, adsorbsion xromatografiya, ekstraksiya, kompleks hosil qilish yordamida ajratish, reftifikatsiyalash va boshqalar samaradorligi past va sanoatda qo‘llash uchun yaramaydi. Shuning uchun neft fraksiyalaridan oltingugurtli birikmalarni yo‘qotish uchun gidrogenlash qo‘llaniladi.

Shunday qilib, neftning barcha oltingugurt saqlagan birikmalari vodorod sulfidgacha gidrogenlanib yo‘qotiladi, vaholanki ularning ko‘pchiligi qimmatbaho mahsulotlardir. Masalan, merkaptanlar–kauchuklarning polimerlanish tezligini me’yorlashtiradi hamda oksidlashga qarshi qo‘ndirmalar uchun xom ashyodir.

Sulfidlar bo‘yoqlar sintezida komponentlar bo‘lib xizmat qiladi, ularning oksidlanish mahsulotlari bo‘lgan sulfoksid, sulfon va sulfokislotalar metallarning erituvchilari va arenlarning ekstragentlari sifatida qo‘llaniladi. Bundan tashqari, sulfidlar va sulfoksidlar metallar korroziyasining samarali ingibitorlaridir, moylar uchun oksidlanishiga qarshi va tirnalishiga qarshi qo‘ndirmalar, flotoreagentlar, sirtfol moddalar, insektitsidlar, gerbitsidlar va fungitsidlar bo‘lib hisoblanadi. Tiofenning hosilalari dorilar, o‘simliklar uchun stimulyatorlarni sintez qilishda, yuqori dielektrik xossalarga ega bo‘lgan polimer materiallarni ishlab chiqarishda va boshqalar qo‘llaniladi.

2. Neftlarda azot saqlagan birikmalar.

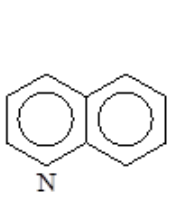
Neftlarda azotning miqdori kamdan–kam hollarda 1 % dan oshadi. Neftlar qancha chuqur joylashgan bo‘lsa, shuncha uning miqdori kam bo‘ladi va bu neftlarni o‘z ichiga olgan jinslarning xarakteriga juda kam bog‘liq bo‘ladi. Azotli birikmalar yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda va ayniqsa og‘ir qoldiqlarda mujassam bo‘lgan. Odatda neftning azot saqlagan birikmalarni ikkita katta guruhga bo‘ladilar: azotli asoslar va neytral azotli birikmalar. Neftlardagi azotli asoslarning ulushi ancha

keng chegarada o‘zgaradi. Ularning neftdagi miqdori Kamyanovning ma’lumotlariga ko‘ra, berilgan neftni barcha azotli birikmalarni hisoblaganda AQSH va Yaqin sharq neftida 25–34 %, Belorussiyanda 10–40 %, Saxalinnikida 30–48 %, Farg‘onada 21–58 % bo‘ladi.

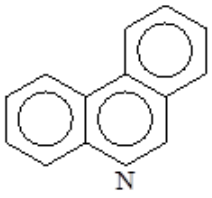
Azotli asoslar mineral kislotalar bilan juda oson ajratib olinadi, shu sababli ular ancha o‘rganilgan. Hozirgi vaqtda neftlar va ularning fraksiyalaridan 50 dan ortiq individual azotli asoslar ajratib olingan. Bular mono, di– va trimetilpiridinlar yoki metilxinolinlar hamda ularning hosilalari bo‘lib ularda metil o‘rinbosari bilan bir qatorda etil, propil, butil, siklopentil va boshqa o‘rinbosarlar bor. Qizig‘i shundaki, barcha aniqlangan di, tri va tetraalkilxinolinlarda o‘rinbosarlar 2, 3, 4 va 8–holatlarda joylashgan, ammo 2– va 3– holatlarda faqat metil o‘rinbosarlari uchraydi.

Anilin gomologlari uncha ko‘p uchramaydi. Masalan, Arlan neftning dizelli fraksiyasida 34 % mono va dimetilanilinlar aniqlangan.

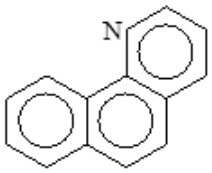
Halqalanish darajasiga qarab azotli asoslar piridinning aromatik gomologlari bo‘lib hisoblanadi, masalan:



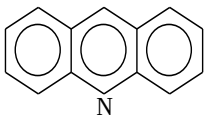
xinolin



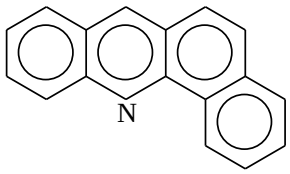
fenantridin

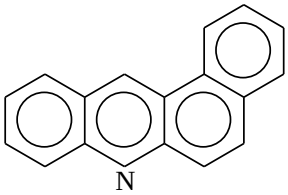


7,8-benzoxinolin



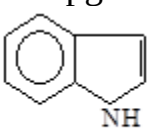
Akridin turidagi struktura juda kam uchraydi. Kaliforniya neftida aniqlangan piridinning tetratsiklik hosilalari asosan 1,2– va 3,4–benzakridinlardir:



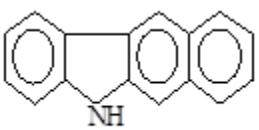


Saxalin neftida piridinning sof gomologlaridan tashqari siklopentan halqasi bilan tutashgan piridin va xinolinning hosilalari aniqlangan. Odatda naftenli halqa bir yoki ikkita metil va bitta uzun alkil (C_4–C_{10} atomi) o‘rinbosarlarni saqlaydi.

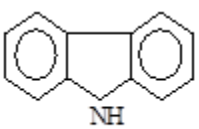
Neftning neytral azot saqlagan birikmalari pirrolning aril hosilalari va kislota amidlari holida bo‘ladi. Aniqlashlaricha neftning distillyatli fraksiyalaridagi neytral azot saqlagan birikmalarning asosiy qismi indolning alkil hosilalaridan karbazol va benzkarbazoldan tarkib topgan.



indol



benzkarbazol



karbazol

Neftda pirrolning o‘zi va uning alkilalmashinganlari borligi to‘g‘risida aniq isbotlar yo‘q.

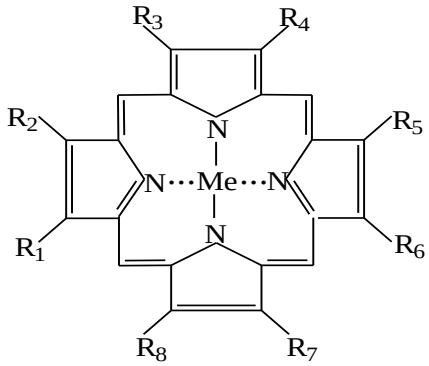
Neft fraksiyalarining qaynash harorati oshishi bilan ulardagi neytral azot saqlagan birikmalarning miqdori oshadi, asoslilarniki esa kamayadi. M.A.Bestujev ma’lumotiga ko‘ra ba’zi neft fraksiyalari bo‘yicha azot saqlagan birikmalarning taqsimlanishi keltirilgan.

67-jadval. Neft fraksiyalarida azot saqlagan birikmalarning taqsimlanishi

Fraksiyalar	**Azotning miqdori, %**	**Fraksiyalar bo‘yicha hisoblangan azotning umumiy miqdori, %**			
		Piridin va xinolin asosidagi	**amidlar**	**pirrollar**	**karbo–zollar**
Xom neft	0,64	31	5	9	55
300–350 ^{0}C	0,04	100	0	0	0
300–350 ^{0}C	0,15	53	7	13	27
300–350 ^{0}C	0,49	33	4	12	51
Qoldiq yuqori 500 ^{0}C	1,03	34	2	8	56

Gazoylli fraksiyalarning kislotali ekstraktlarida molekulasida ikkita azot atomini saqlagan birikmalar aniqlangan. Odatda ulardan birtasi asosli funksiyani bajarsa, ikkinchisi neytraldir, masalan, pirrolo yoki karbazolxinolinlar:

Azot saqlagan birikmalarning diqqatga sazovor turi bu neft porfirinlaridir. Ular hozirgi vaqtda ancha mukammal o‘rganilgan. Ularning molekulasida 4 ta pirrol halqasi bo‘lib, ular neftlarda vanadil VO^{2+} yoki Ni bilan kompleks hosil qilgan holda uchraydi. Neftda porfirinli komplekslar quyidagi turdagi monomolekulali birikmalar tarzida bo‘ladi:



Bu birikmalar R_1…R_8 alkilli o‘rinbosarlari bilan farq qiladilar. Boshqa turdagi porfirinlar ham uchrashi mumkin. Bu porfirinlarning chekkasida pirrol halqalari bilan tutashgan aromatik yoki alitsiklik halqani saqlaydi.

Molekulasining tuzilishiga qarab porfirinlar xlorofillinga o‘xshaydi. Xlorofillin porfirinli kompleks bo‘lib, xlorofill tarkibiga kiradi, bu esa uni relikt struktura deb hisoblashga imkon beradi.

Neftning porfirinli komplekslari katalitik faollikka ega. Faraz qilishlaricha ular neftning genezisi jarayonida vodorodni disproporsiyalanishi reaksiyalarida ma’lum rol o‘ynaydi.

Neftdan porfirinlar atsetonitril, piridin, dimetilformamid va shunga o‘xshash qutbli erituvchilar bilan ekstraksiyalab oson olinadi.

Neftning azot saqlagan birikmalari yana bir turi kislota amidlari va aminokislotalarning boshqa hosilalaridir. Bu birikmalar ko‘pgina neftlarda aniqlangan, ammo induvidual amidlarni ajratib olishga hali erishilmagan. Hisoblashlaricha kislota amidlari aromatik va laktam halqalaridan tuzilgan halqali strukturaga ega. Kislota amidlarini o‘rganish neft genezisi nuqtai nazardan diqqatga sazovordir, chunki hayvon va o‘simliklar aminokislotalarining o‘zgarishi mahsulotlarining tuzilishini bilib turib tirik organizmlarning organik moddalarni neftga aylanish yo‘lini tasavvur qilish mumkin. Neftning azot saqlagan birikmalari sanoatda qo‘llanilmaydi.

3. Neftning smolali – asfaltenli moddalari

Smolali–asfaltenli moddalar neftning og‘ir qoldiqlari gudron va bitumlarda to‘planadi. Distillyatli fraksiyalarning olinish chuqurligi va neftning tabiati qarab smolali asfaltenli moddalar og‘ir neft qoldig‘ining 40 dan 60–70% gacha bo‘lgan miqdorni tashkil qiladi. Naftenaromatik yoki aromatik asosli, ayniqsa smolali (50 % gacha) yosh neftlar smola va asfaltenlarga boydir. Bu Qozog‘iston, O‘rta Osiyo, Rossiya va boshqa neftlardir. Eski metan asosli parafinli neftlar odatda juda kam miqdorda smolalarni saqlaydi. 0,1 % dan (Markov nefti) 2–4 % gacha (Dossorsk, Suraxan, Bibiaybatsk neftlari). Ularning tarkibida umuman asfaltenlar yo‘q. Metan asosli boshqa neftlarda ularning miqdori bir necha foizdan oshmaydi.

450–500^{0}C gacha bo‘lgan distillyatli fraksiyalarni chuqurroq olish gudron tarkibga kiruvchi moddalarning minimal molekulyar massasi 400 a.b.m.ga va molekulasida kamida o‘ttizta uglerod atomi bo‘lishiga olib keldi. Neftning qoldiqli fraksiyalaridan individual moddalarni ajratib olish qiyin.

Shuning uchun og‘ir neft qoldiqlari tarkibining kimyoviy xarakteristikasi bo‘lib, ulardagi guruhli komponentlarning miqdori hisoblanadi. Gudronlar (bitumlar)ni komponentlarga bo‘lishni XX asrning boshida I.Richardson taklif qilgan, so‘ngra bu I.Markusson tomonidan takomillashtirilgan va bir oz o‘zgarishlar bilan hozirgi kunda ishlatilyapti. Bunda asfaltenlar *n*–alkanlar (C_2–C_8) bilan cho‘ktirilib ularda eriydigan, maltenlardan ajratib olinadi. Maltenlarni silikagel yoki alyuminiy oksidi adsorbsion xromatografiya yordamida yana quyidagi 5 ta komponentga: parafin, naftenli, mono va bitsikloaromatik birikmalar, toluolli va spirt toluolli smolalarga bo‘ladilar. Parafin naftenli birikmalarni ba’zida karbamid va tiokarbamid bilan kompleks hosil qilish yordamida *n*–alkan, izoalkan va politsikloalkanlar (politsiklonaftenlar)ga ajratadilar.

Birinchi uchta komponent qoldiqli moylar bo‘lib hisoblanadi. Bular molekulyar massasi 400–600 a.b.m., zichligi 1dan kichik, rangi och sariq rangdan to‘q jigarranggacha bo‘lgan qovushqoq suyuqliklardir.

Smolalar – zichligi birga yaqin yoki bir oz katta, rangi to‘q jigarrangdan to‘q qo‘ng‘ir rangacha bo‘lgan qovushqoq kam harakatchan suyuqlik yoki amorf qattiq jismlardir. Smolalarning molekulyar massasi o‘rtacha 700 dan 1000 a.b.m. Smolalar barqaror emas, neft va uning og‘ir qoldiqlaridan ajratilganlari asfaltenlarga aylanishi mumkin, ya’ni *n*–alkanlar C_5–C_8 da erimay qoladi.

Asfaltenlar to‘q qo‘ng‘ir yoki qora rangli amorf qattiq moddalardir. Qizdirilganda suyuqlanmay balki 300^0C haroratda qovushqoq holatga o‘tadi, undan yuqori bo‘lgan haroratlarda esa parchalanib gaz holdagi va suyuq moddalarni qattiq qoldiq koksni hosil qiladi. Asfaltenlarning zichligi birdan bir oz yuqoriroqdir. Asfaltenlar assotsilanishga moyil, shuning uchun ularning molekulyar massasi aniqlanish usuliga qarab keng chegarada o‘zgarishi mumkin (2000 dan 140.000 gacha a.b.m.). Hozirgi vaqtda asfaltenlar molekulyar massasini aniqlashning barcha tan olgan usullari bu naftalinda krioskopiya yoki kuchli suyultirilgan eritmalarning osmometriyasi. Bu usullar bilan aniqlangan asfaltenlarning molekulyar massasi 2000 a.b.m. atrofida bo‘ladi.

Fizik–kimyoviy tahlil usullarining kompleksini qo‘llash tufayli gudron va bitumlar tarkibiga kiruvchi moddalarning kimyoviy tuzilishi tamoyil (prinsip)lari to‘g‘risidagi tushunchalarni ancha kengaytirishga erishildi. Tahlilning xromatografik va xromass–spektroskopik usullarini uyg‘unlashtirib neftning gazoyli qismiga kiruvchi uglevodorodlardagi uglerod qovurg‘asining tuzilishiga mos bo‘lgan uglevodorodlar og‘ir qoldiqlaridan ($>550^0$C) ajratib olindi. Bular uglerod atomlarining soni 30 dan 40–45 gacha bo‘lgan *n*–alkan va izoalkanlar hamda steran turidagi (tetratsiklik) va gopan turidagi (pentatsiklik) politsiklik birikmalardir.

Politsiklik birikmalar to‘liq to‘yingan (politsiklonaftenlar) bo‘lishi bitta yoki ikkita aromatik halqani saqlashi mumkin. Bunday uglevodorodlar molekulalari politsiklik qismida bir qator metil o‘rinbosarlari va birta uzun ancha tarmoqlangan alkil o‘rinbosari (C_4–C_{12}) bo‘ladi. Individual ajratib olingan uglevodorodlarning tuzilishi isbotlanishidan tashqari nisbatan tor bo‘lgan (xromatografik) fraksiyalarga kiruvchi birikmalarning xarakterli struktur parametrlarining tadqiqoti o‘tkazildi. Strukturaviy parametrlar haqidagi eksperimental ma’lumotlar asosida hisoblash yo‘li bilan (integral strukturaviy tahlil) berilgan fraksiyani tashkil qiluvchi moddalarning o‘rtacha statistik gipotetik formulalari tuzildi. Ma’lumki, neftlarning turli–tumanligiga qaramasdan, hatto smolalar va asfaltenlarda asosiy struktura hosil qiluvchi elementlar–uglerod va vodorodlarning miqdoridagi o‘zgarishlar uncha katta emas, ularning atom nisbatlari esa juda ham yaqin, buni 10.2 va 10.3 jadvallarda ko‘rish mumkin.

68-jadval. ***Smola va asfaltenlarning ayrim neftlardagi miqdori,%***

Neft konlari	Asfaltenlar	Smolalar	Jami
Benoy (Grozniy)	0	2,0	2,0
Suraxan (Boku)	0	4,0	4,0
Tuymazin (Boshqirdiston)	2,8	16,8	19,6
Nebitdog‘ (Turkmaniston)	1,3	17,7	19,0
Uch qizil (O‘zbekiston)	3,9	34,8	38,7

Xau–dog‘ (O‘zbekiston)	8,2	33,0	41,2
Qizil tumshuq (O‘zbekiston)	5,7	38,7	44,4

Tahlil natijalari shuni ko‘rsatdiki, og‘ir neft qoldiqlari tarkibga kiruvchi barcha komponentlarining molekulalari (*n*– va izoalkanlardan tashqari) yagona tamoyil asosida tuzilgan.

69-jadval. ***Smolalarning fizik–kimyoviy xarakteristikalari***

Neft	**M**	**P^{20}_4**	**Elementlar tarkibi, %:**					**H:C (atomlik)**
			C	**H**	**S**	**N**	**O**	
Bavlin	594	1,042	84,52	9,48	2,6	0,69	2,76	1,3
Romashkin	816	1,055	81,91	9,38		8,7		1,4
Tuymazin	725	1,042	84,10	9,80	4,00	2,1		1,4
Bitkov	501	1,021	84,30	10,38	2,79	2,55		1,4
Sagaydak	769	1,033	86,40	10,01	1,80	2,31		1,4
Suraxan (Boku)	770	1,014	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	1,5
Nebid–dag	644	–	84,99	9,98	0,82	4,21		1,4
Uch qizil (O‘zbekiston)	585	1,024	86,12	10,09	1,40	0,94		1,4
Xau–dog‘ (O‘zbekiston)	1055	–	80,82	10,48	1,41	1,24	6,05	1,5
Qizil tumshuq (O‘zbekiston	1367	–	83,54	9,68	2,02	1,60	3,16	1,4

Uglevodorodlar va ularning geterohosilalari molekulalari gibrid birikmalardir. Bunday molekulalarning asosida 4–6 tagacha olti a’zoli halqalardan tuzilgan politsiklik halqa yotadi. Bu politsiklik sistemada bir nechta metil o‘rinbosarlari va birta uzun (C_3–C_{12}) alkil o‘rinbosari bor.

Molekulaning halqali qismiga oltingugurt yoki azotni saqlagan halqalar kirishi mumkin, kislorod saqlagan funksionalli guruhlar moleulaning chekkasida joylashgan.

Molekulalar tuzilishidagi farq komponent turi va neftlarning xususiyatlariga qarab metil o‘rinbosarlarining holati va soni uzun alkil radikalining uzunligi va tarmoqlanishi, aromatik (geteroaromatik) halqalarining soni hamda kislorod saqlagan funksional guruhlarning turi va soni bilan bog‘liq bo‘ladi.

Molekulalarning assotsiatsiyalanishga moyilligi aromatiklik darajasi va geteroatomlarning, ayniqsa kislorod saqlagan funksional guruhlarning oshishi bilan oshadi. Shuning uchun neftning og‘ir qoldiqlarida politsiklonaftenli birikmalar va monotsikloaromatik birikmalar asosan molekulyar darajada bo‘lib, faqatgina ularning 15–20% ni ikkita molekulasidan tarkib topgan assotsiatlarni hosil qiladi. Bitsikloaromatik birikmalar molekulalarining assotsiatsiyalanish ulushi bir oz kattaroq bo‘ladi. Assotsiatlar tarkibiga turli xil turdagi molekulalar kirishi mumkin. Assotsiatsiyalanish energiyasi ancha katta va naftalinda krioskopik usul bilan molekulyar massani aniqlash paytida molekulalarning bir qismi assotsiatsiyalangan

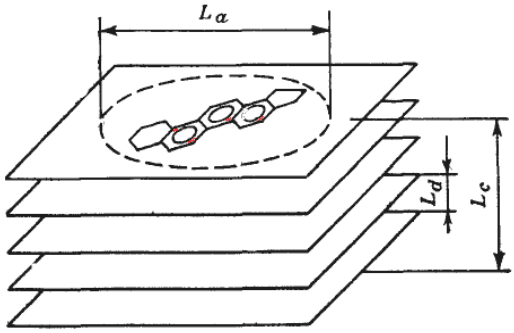
holda bo‘ladi, shuning uchun bu fraksiyalarning molekulyar massasi 400 m.a.b.dan 600 gacha bo‘ladi.

Smolalarning xarakterli farqi molekulada geteroatomning albatta mavjudligidadir. Smolalarda oltingugurt va azot atomlari tiofen, pirrol yoki piridin turidagi halqali aromatik struktura birligiga kirganligi sababli molekulalar aromatik halqalarining bir qismi geteroaromatik bo‘ladi. Smolalarning molekulalari ikkita tutashgan aromatik (geteroaromatik) halqani saqlaydi.

Spirt toluolli smolalar o‘z navbatida cheka kislorod saqlagan guruhlar borligi bilan farq qiladi. Kislorod saqlagan guruhlar tufayli spirt toluolli smolalar assotsiatsiyaanishga juda moyil bo‘ladi, bu moyillik tufayli ular o‘z–o‘zidan asfaltenlarga o‘tadi. Smolalardan bir qator metallar bilan kompleks hosil qiladigan moddalar ajratib olingan.

Asfaltenlarning qolgan komponentlardan keskin farqi shundaki, ularning molekulasida uchta aromatik yoki geteroaromatik halqa bo‘ladi. Shu tufayli asfaltenlarning molekulalari deyarli yassi fazoviy tuzilishga ega. Ehtimol, asfaltenli molekulalari π–elektron bulutlari va geteroatomlarining qutbli guruhlari hisobiga parallel joylashgan yassi molekulalar holida assotsiatlarni hosil qilsa kerak.

Rentgenostruktur tahlil bilan 4–5 parallel qatlamlardan ushbu tekisliklarga perpendikulyar bo‘lgan o‘qqa nisbatan tartibsiz joylashgan.



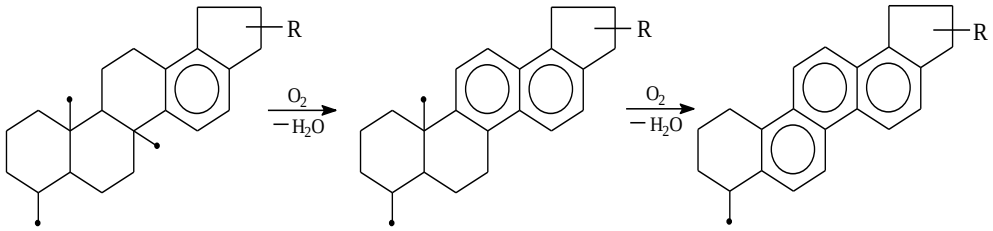
24-rasm. Asfaltenli moddalar bir bo‘lagining tuzilishi

1– qatlam diametri, 2– qavatlar qalinligi, qatlamlar orasidagi masofalar

Qatlamlarning diametri (L_a) va qavatning qalinligi (L_s) teng bo‘lib, qatlamlar orasidagi masofa (L_d) 0,35–0,37 nm bo‘lganda taxminan 1,2–1,8 nm.ni tashkil etadi. Bunday psevdosferik zarracha kolloid o‘lchamli qattiq fazaning boshlang‘ich bosqichi bo‘lib hisoblanadi.

Solvatli qobiq tufayli asfaltenlarning zarrachalari hatto oksidlangan bitumlarda ularning miqdori ko‘p bo‘lishiga qaramasdan bir–biri bilan yopishib dag‘al dispersli qattiq fazani hosil qilmaydi. Neft qoldiqlarini normal alkanlar S_5–S_8 larda eritganda asfalten assotsiatlarning solvat qobig‘i buziladi va ular dag‘al dispersli kukun holida cho‘kadi. Aromatik uglevodorodlarda asfaltenlar hatto yuqori haroratlarda ham assotsiatlar darajasida bo‘ladi. Shuning uchun ularning molekulyar massasini naftalinda krioskopik aniqlanganda 2000 m.a.b. atrofidagi assotsiatning massasi aniqlanadi. Yaqinda asfaltenlarning haqiqiy molekulyar massasi 400–500 m.a.b. ekanligi isbotlandi, ya’ni ularning molekulyar massasi boshqa komponentlarniki kabi ekan.

Asfaltenlar gudron yoki bitumlar tarkibida mavjud bo‘lib, ular kimyoviy jihatdan faolligi kam va termik barqarordir. Asfaltenlar gudronni havo kislorodi bilan 180–280 ^{0}C da oksidlaganda oson hosil bo‘ladi. Bunday sharoitda moy va smolalarning oksidlovchi degidrogenlanishi asosiy reaksiya bo‘lib hisoblanadi. Aromatik halqaga tutashgan to‘yingan halqa oksidlovchi degidrogenlanishga duchor bo‘ladi va halqali sistema bitta aromatik halqaga oshadi:



Agar aromatik halqalarning soni uchtaga yetsa, molekulalar qavatlarga to‘planib asfalten zarrachalarini hosil qiladi. Moy va smolalardan tuzilgan solvat qobig‘i ularni keyingi oksidlanishdan saqlaydi va asfaltenlar oksidlanishning oxirgi mahsuloti sifatida to‘planadi.

Oksidlanayotgan gudronda asfaltenlar miqdorining oshishi uning qovushqoqligini oshiradi va u asta–sekin bitumga aylanadi.

Neft yoki uning qoldiqlaridan *n*–alkanlar yordamida ajratilgan fraksiyalarda ko‘rib chiqilgan asfaltenlardan tashqari nisbatan molekulyar massasi kichik bo‘lgan boshqa moddalar ham uchraydi. Bu moddalarning molekulalarida uchta aromatik halqa yo‘q, ammo ular geteroatom va qutbli guruhlar, masalan asfaltogen kislotalarning, miqdori ko‘pligi bilan xarakterlanadi. Ular qatlamli–blok strukturaga ega emas, ammo uning barqarorlanishiga yordam beradi.

Neftdan ajratib olingan asfaltenlar ancha yuqori reaksion qobiliyatga ega. Ular oson oksidlanadi, galogenlanadi, xlormetillanadi, fosfor (III)–xloridi bilan reaksiyaga kirishadi, formaldegid bilan kondensatsiyalanadi, smola va moylargacha gidrogenlanadi va boshqa ko‘rsatilgan reaksiyalar asosida asfaltenlardan sorbentlar, ion almashtiruvchi moddalar va boshqa mahsulotlarni olish mumkin, lekin asfaltenlarning bu xossalari sanoatda qo‘llanilmayapti. Ammo og‘ir neft qoldiqlarining oksidlanishi jarayonida bitum olish maqsadida asfaltenlarning hosil bo‘lishi ko‘p tonnali sanoat jarayoni bo‘lib hisoblanadi.

Bu sanoat jarayoni barcha qayta ishlanadigan neftning taxminan 3–6 % ni iste’mol qiladi, bu miqdor esa organik kimyo uchun xomashyoni ishlab chiqarishga sarflanadigan neftning miqdoriga tengdir.

Bitumlar quyidagi ko‘rsatkichlar bilan xarakterlanadi: yumshash harorati, penetratsiya (standart sharoitlarda ignaning sanchilishi) bilan, mo‘rtlik harorati, duktillik (ip bo‘lib cho‘zilishi) va boshqalar. Bu ko‘rsatkichlarning to‘plamlariga qarab ular yo‘l uchun, qurilish uchun va maxsus bitumlarga bo‘lanadi. Bularning hammasi xalq xo‘jaligining tegishli sohalarida keng qo‘llaniladi. Asfaltenlar asosan hozirgi kunda yo‘llarni qoplashda, qurilishda izolatsiya qilishda hamda to‘l ishlab chiqarishda keng qo‘lanilmoqda.

4. Neftning mineral komponentlari.

Neft tarkibida D.I.Mendeleev davriy sistemasidagi ko‘pgina metallar mavjud bo‘lib, ular jumlasiga ishqoriy va ishqoriy–yer metallari (Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg),

mis guruhi (Cu, Ag, Au), rux guruhi (Zn, Cd, Hg), bor guruhi (B, Al, Ga, Jn, Tl), vannadiy guruhi (V, Nb, Ta) metallari, o‘zgaruvchan valentli ko‘pgina metallar (Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn, va boshqalar) hamda tipik metallmaslar (Si, P, As, Cl, Br, J, boshqalar) kiradi. 68–jadvalda neftlardagi ba’zi elementlarning miqdori keltirilgan.

70-jdval. ***Neft kulida turli elementlarning miqdori foizlarda***

Element	Miqdori %	Element	Miqdori %
Na	$5{,}3\cdot10^{-3}$	Co	$3{,}0\cdot10^{-6}$
Fe	$1{,}3\cdot10^{-3}$	Sr	$1{,}0\cdot10^{-5}$
Mg	$1{,}7\cdot10^{-4}$	Pb	$2{,}4\cdot10^{-5}$
Ca	$2{,}6\cdot10^{-3}$	Sn	$1{,}5\cdot10^{-6}$
V	$4{,}8\cdot10^{-6}$	Mn	$2{,}0\cdot10^{-5}$
Ni	$3{,}2\cdot10^{-5}$	Cu	$4{,}3\cdot10^{-5}$
Si	$2{,}9\cdot10^{-3}$	Ti	$2{,}5\cdot10^{-5}$
Al	$7{,}9\cdot10^{-4}$	Cr	$6{,}0\cdot10^{-6}$
Zn	$1{,}0\cdot10^{-4}$		

Bu elementlar konsentratsiyasining miqdori nihoyatda kichik bo‘lganligi sababli analitik texnikaning hozirgi holati bu elementlarning saqlagan birikmalarni ajratib olib identifikatsiyalashga qodir emas.

Hisoblashlaricha, neftda mikromiqdorlarda bo‘lgan elementlar tuzlarning mayda dispersli suvli eritmalari, mineral jismlarning mayin dispersli suspenziyalari hamda organik moddalar bilan kimyoviy bog‘langan kompleks yoki molekulyar birikmalar holida bo‘ladi.

Oxirgi ko‘rsatilgan birikmalar Kamyanovning ma’lumotlarga ko‘ra quyidagicha bo‘linadi:

1) elementorganik birikmalar, ya’ni uglerod–element bog‘ini saqlaganlar;

2) kislotali funksional guruhlarda protonning o‘rnini almashuvchi metall tuzlari;

3) xelatlar, ya’ni metallarning ichki molekulyar komplekslari;

4) bir nechta bir jinsli yoki aralash ligandlarning komplekslari;

5) geteroatomlar yoki poliaromatik asfal’ten strukturalarning π–sistemasi bilan komplekslar.

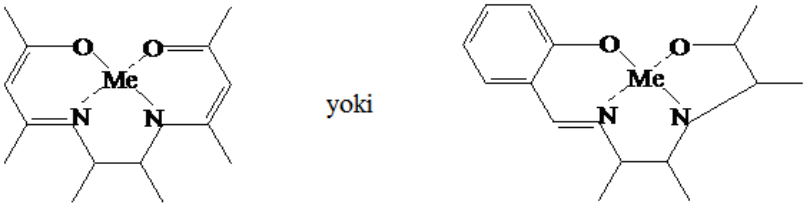
Neftda elementorganik birikmalarning borligi aniq isbotlanmagan, ammo neftlarda qo‘rg‘oshin, qalay, mishyak, surma, simob, germaniy, talliy hamda kremniy, fosfor, selen, tellur va galogenlarning birikmalari borligi to‘g‘risida bilvosita ma’lumotlar ham mavjud. Bu birikmalar distillyatli fraksiyalarda hamda og‘ir qoldiqlarda uchraydi.

Metall tuzlarining borligi ham ayniqsa individual birikmalar holida borligi ham aniq isbotlanmagan. Qatlam suvlarida ko‘proq miqdorda saqlanadigan ishqoriy va ishqoriy–yer metallari tuzlarining hosil bo‘lishi ehtimoli ko‘proq deb hisoblaydilar. Bu metallar mineral kislotalari va neft kislotalari kationlari orasida almashinishi ham mumkin. Taxmin qilishlaricha neft smolali – asfalten qismining murakkabroq bo‘lgan

polifunksionalli kislotalari bilan temir, molibden, marganets va boshqa tuzlarni hosil qilishi mumkin. Ammo neftning kislotali funksiyasi va metallarning konsentratsiyasi orasida bog‘lanish yo‘qligi uchun tuzlarning hosil bo‘lish mexanizmini tushuntirib bo‘lmaydi.

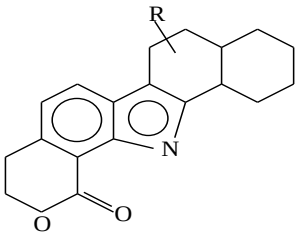
Ichki molekulyar komplekslar nikel va vanadiy (VO^{2+})ning porfirinli komplekslari misolida nisbatan yaxshi o‘rganilgan. Nima sababdan neftlarda faqat vanadiy va nikel porfirinlar uchrashi hali aniqlanmagan. Porfirinlardan tashqari neftlarda soxta porfirinlar va boshqa murakkabroq ichki molekulyar komplekslar ham aniqlangan. Porfirinli struktura tarkibiga kiruvchi halqalarning qisman gidrogenlanishi yoki teskarisi porfirinli strukturaning qo‘shimcha aromatik halqa bilan kondensatsiyalanishi tufayli porfirinli strukturaning buzilishi psevdoporfinlar deb ataluvchi moddalarning hosil bo‘lishiga olib keladi.

Bundan ham murakkabroq ichki molekulyar komplkeslar, smolalar va asfal’tenlarda uchraydi, ularda kompleks hosil qilishda azot atomidan tashqari kislorod va oltingugurt atomlari har xil nisbatlarda qatnashadi (4N, $2N_20$, $1S_30$, 4S, $3S_1N$, $2S_2N$), masalan



Bu strukturalar faraziy bo‘lib, ularning borligi to‘g‘risida yengil kislotali demetallash va EPRning xarakterli spektrlari dalolat beradi. Vanadiy va nikeldan tashqari bunday komplekslarni mis, qo‘rg‘oshin, molibden va boshqa metallar hosil qilishi mumkin.

Oxirgi vaqtlarda smolalardan demetilformamid yordamida ekstraksiya qilib temir, marganets, kobalt, mis va boshqalar bilan komplekslar hosil qiladigan fraksiyalar ajratib olingan. Ularga quyidagi formulani mos deb hisoblaydilar:



Pirrol halqasida azot atomining va lakton guruhining karbonilli kislorod atomining bunday joylashishi tufayli bu birikmalarning molekulalari xelatlar xossalariga ega.

Polimegandli komplekslar ko‘p hollarda xelatli birikmalarday bo‘ladi. Ular kislotali gidrolizga chidamli va neftning asosan smolali qismida bo‘ladi. Ammo bu birikmalarning hammasi molekulaning nisbatan katta va murakkab tuzilishga egadirlar, shuning uchun fazoviy qiyinchiliklar tufayli poliligand komplekslarning hosil bo‘lishi ehtimoli juda ham kamdir.

Metallarning asfaltenlar bilan hosil qilgan komplekslari ko‘pchilik jihatdan smolalar bilan hosil qilingan komplekslarga o‘xshaydi. Asfaltenlarning strukturasi va tuzilishi haqidagi to‘liq bo‘lmagan ma’lumotlar va asfaltenlarning xilma–xilligi

hozircha bu komplekslarning tuzilishi to‘g‘risidagi ishonch bilan gapirishga imkon bermaydi. Shuning uchun qabul qilingan umumiy qonuniyatlarni tasdiqlash bilan chegaralanadilar:

–ko‘pchilik mikroelementlar bilan konsentratsiyasi asfaltenlarning molekulyar massasi oshishi bilan oshadi;

– mikroelementlar bilan boyitilgan asfaltenlarning fraksiyalari azot, oltingugurt va kislorodning ortiqcha miqdoriga ega;

– aromatiklik darajasi ko‘proq bo‘lgan asfaltenlarning fraksiyalari mikroelementlarga boyroqdir.

Faraz qilishlaricha, barcha metallarning atomlari asfaltenlarning geteroatomlari bilan donor–akseptor bog‘lanish tufayli kompleks birikmalarni hosil qiladi. Bu holda komplekslar asfaltenli qatlamli–blok strukturasi fragmentining ustki tomoni bo‘ylab hosil bo‘lishi mumkin. Ammo bu strukturalarning qatlamlari orasiga ham metall atomlarining kirib qolish mumkinligi inkor etilmaydi (o‘ta mustahkam komplekslarning hosil bo‘lishi). Gel – xromatografik tadqiqotlar asosida Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Hglar asfaltenlarning qatlamli–blok zarrachalari qatlamlari orasidagi bo‘shliqlarga joylashib qolgan deb hisoblaydilar. Shu narsa qiziqki, hech qachon mikroelementlar kompleks hosil qilishga qobiliyati bo‘lgan asfaltenlarning markazlari to‘liq to‘yintirmaydilar. Ko‘pgina tadqiqotlarning aniqlashicha, asfaltenlar suvli hamda organik muhitlardan metallarning qo‘shimcha miqdorini ajratib olish qobiliyatiga egadirlar.

Neftdagi smolali–asfaltenli komponentlarining kompleks hosil qiluvchi hossalarining to‘liq sarflanmaslik hamda neft kislotalari tomonidan kationli almashinish sabablarini hozircha tushuntirib bo‘lmaydi va bu sohada tadqiqotlar davom ettirilishi kerak.

Yaqin vaqtlargacha neft mikroelementlarining miqdori va tarkibi faqatgina kulning spektral tahlili bilan aniqlanar edi. Bu usul ayniqsa qo‘llanish paytida uchuvchan birikmalar hosil bo‘lgan holda noto‘g‘ri natijalarni ko‘rsatishi mumkin. Masalan, ilgari borning miqdori kulga hisoblaganda 0,3 % dan oshmaydi deb hisoblar edilar, ammo kullanishi germetik idishlarda olib borilganda uning miqdori ancha yuqori, neftga hisoblanganda taxminan 10^{-3} ga teng, ya’ni boshqa elementlarning miqdoriday ekan.

Odatda oltingugurtli neftlarda (azotning miqdori ko‘p bo‘lganlarda) esa nikel ustunlik qiladi. Bu metallarning eng ko‘p o‘rganilgan birikmalari porfirinli komplekslardir. Porforinli komplekslarning uchuvchanligiga qarab bu metallar distillyatli fraksiyalarda aniqlanishi mumkin, ammo odatda ular neftning smolali (nikelporfirinlar) va asfaltenli (vanadilporfirinlar) fraksiyalarda to‘planadi. Shuni ta’kidlash joizki, porfirinli komplekslarda neftda bo‘lgan vanadiy va nikelning 4 dan 20 % ni bog‘langan bo‘ladi, bu elementlarning qolgan qismi esa hozircha identifikatsiyalanmagan murakkabroq kompleks birikmalarda aniqlangan.

70-jadval. ***Ba’zi neftlarda vanadiy va nikel miqdori (neftga nisbatan % da)***

Neft	Vanadiy	Nikel
Ust–balik (aralashma)	0,01200	–
G‘arbiy Surgut	0,01700	0,00230

Samotlor	0,00180	–
Dolin	0,00035	–
Bitkov	0,00023	–
Arlan (mahsuloti)	0,01500	0,00490
Tuymazin (mahsuloti)	0,00180	0,00070
shkapov	0,00440	0,00300
Uteybash	0,01100	–
Nojov	0,00670	–
Tajigalin	0,000005	0,000032
Karaarnin	0,00320	0,00016
Uzen	0,00016	0,00250
Ato	0,00380	0,00080
Belozer	0,00200	0,00050

Neftda mikroelementlarning miqdori kam bo‘lishiga qaramasdan ular neftni qayta ishlash jarayonlariga va neft mahsulotlarini keyinchalik ishlatilishiga ancha ta’sir ko‘rsatadi. Neftda mikromiqdorlarda bo‘lgan ko‘pchilik elementlar katalizator zaharlari bo‘lib hisoblanadi, ya’ni neftni qayta ishlashda qo‘llaniladigan sanoat katalizatorlarining faolligini tezda yo‘qotishiga sababchi bo‘ladi.

Neftning xarakterli xususiyati shundan iboratki, undagi vanadiy va nikellar boshqa elementlarga qaraganda ko‘proq konsentratsiyada uchraydi.

Shuning uchun texnologik jarayonni to‘g‘ri tashkil qilish va katalizator turini tanlash uchun mikroelementlarning tarkibi va miqdorini bilish shartdir.

Neftning mikroelementlari tarkibi va miqdori to‘g‘risidagi ma’lumotlar geologlarga neftning kelib chiqishi masalalarini yechish, uning joylashgan regionlarini chegaralash, neftni ko‘chishi va to‘planishi masalalarini o‘rganish uchun zarurdir.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Geterohalqali birikmalar haqida tushuncha bering?
2. Neft fraksiyalari bo‘yicha geteroatomlarning taqsimlanishi qanday?
3. Neftning mineral komponentlariga nimalar kiradi?
4. Neftlardagi kislorod saqlagan birikmalarni izohlang?
5. Neft kislotalariga qanday birikmalar kiradi?
6. Neft tarkibidagi fenollarining tuzilishi qanday bo‘ladi?
7. Neftni oltingugurt saqlagan birikmalari ko‘rsating?
8. Merkaptanlarni tuzilishini ko‘rsating?
9. Tiofenlar to‘g‘risida ma’lumot bering?
10. Neftning azot saqlagan birikmalarini izohlang?

6.2. GAZLARNING TURLARI. GAZLARNI TOZALASH USULLARI.

Gazlarning turlari. Gazlarni tozalash usullari. Suyuq yutuvchilar – etilenglikollap yordamida tozalash;

Organik sintez uchun gazlar asosiy va kerakli xom ashyodir. Bundan tashqari ular issiqlik va energiya manbaidir. Sintetik-kauchuklarni turlari, spirtlari, motor yoqilg`ilarini ayrim komponentlari, eriturchilar, qorakuyani sifatlisi, sintetik moy tolalar, smolalar, plastmassalar va boshqa ko`pgina sintetik moddalar hozirgi vaqtda gazlardan (uglevodorodlardan) olinmoqda.

Gazlar ikkiga – tabiiy va sun`iy (neftda qayta ishlash gazi) ga bo`linadi. Qaerdan qazib olinayotgani va usuliga ko`ra tabiiy gazlar -tabiiy, yo`lovchi va gazokondensatlarga bo`linadi.

Tabiiy gaz – bu nefti bo`lmagan toza uglevodorod gazi.

Yo`lovchi gaz – neft bilan birga chiquvchi gaz. Chuqurlikda va katta bosimda gazlar neftda erigan bo`ladi.

Gazokondensat – chuqurlikda gaz suyuq neft uglevodorodlari bilan to`yingan bo`ladi. YUzaga chiqishi bilan suyuq faza gaz fazasidan oson ajraladi.

Tabiiy gazlar – asosan past molekulali parafin uglevodorod-laridan tashkil topgan. Ularda yuqori molekulali uglevodorodlar bo`lmaganligi sababli ular quruq gaz guruhiga kiradi.

Gazokondensatlar – tarkibida ko`p miqdorda metan, hamda neftni benzin, kerosin, aypim holatlarda dizel fraksiyasiga kiruvchi yuqori molekulali uglevodorodlar bo`ladi.

Yo`lovchi gazlar engil benzin (gaz benzini) olishni asosiy manbaidir.

Tabiiy gazlarda uglevodorod bo`lmagan $H_2S$, N, $SO_2$, suv bug`i va boshqa qo`shimchalar ham bo`lishi mumkin.

Neftni qayta ishlash vaqtida (turli uglevodorodlar fraksiyalariga ajratish – destruksiya) hosil bo`lgan gazlar – sun`iy gazlardir.

Masalan: termik va katalitik kreking, pirolizlar. Mazut termik krekinglanganda etilen, propilen, butilenlar miqdori ko`p bo`ladi. Katalitik kreking vaqtida izobutan ko`p miqdorda chiqadi. Piroliz jarayonida esa etilen ko`p miqdorda chiqadi.

Past bosim ostida boruvchi kreking vaqtida gazlarni hosil bo`lishi kamayadi, piroliz vaqtida esa ortadi. Piroliz jarayonida reaksiyaga kirishishi yuqori bo`lgan olefin uglevodorodlari ko`p ajraladi. SHu sababli organik sintez uchun bu jarayon (piroliz) ahamiyatlidir.

Sun`iy gazlarda uglevodorod bo`lmagan N_2, H_2S, CO_3, CO qo`shimchalari ham uchraydi. SHu boisdan gazlar yuqorida keltirilgan uglevodorodlar bo`lmagan qo`shimchalardan tozalanadi.

2. Gazlardan olinadigan (organik sintez uchun) xom ashyo sifatiga ta`sir etuvchi ortiqcha qo`shimchalar gazni tarkibidan chiqariladi, ya`ni tozalanadi. Tozalash jarayonlari ko`p bosqichli bo`lib, murakkabdir. Gazlarni $H_2S$ dan tozalash: quruq va suyuq holatdagi ko`rinishlarga bo`linadi.

Aktivlangan ko`mir. ($Fe(OH)_2$, Fe_2O_3) va boshqalar ishtirokidagi tozalash quruq, sodali eritma, etanolamin, fenolyantlar ishtirokidagisi esa suyuq

holatdagi tozalash deyiladi. Quruq holdagi tozalash anchadan beri qo`llanilib kelinadi. Bu usul past bosimda gaz miqdori kam bo`lganida, H_2S dan to`liq tozalash uchun ishlatiladi.

YUqori bosimli gazni tozalash uchun bu usul qo`l kelmaydi, chunki chaqnab otilishi mumkin (spekaniya).

Gazlar miqdori ko`p bo`lganida suyuq holda tozalash usuli qo`llaniladi.

Na_2CO_3 bilan tozalash skrubberda yuqoridan pastga tomon harakatlanib, o`ziga ro`pora kelayotgan gaz bilan uchrashadi, natijada quyidagi reaksiya boradi:

$$Na_2CO_3 + H_2S \leftrightarrow NaHS + NaHCO_3$$

Ishlatilgan Na_2CO_3 skrubberdan regeneratorga uzatilib tozalanadi. Regeneratorni yuqorisidan chiqayotgan H_2S bilan havo aralashmasi yoqiladi. Bu usul gazni to`liq $H_2S$ dan tozalashni ta`minlamaydi.

Gazlarni oltingugurt birikmalaridan to`liq tozalash uchun suyuq holdagi usul qo`llaniladi. Bunda mono-, di- yoki trietanolamin va fenolyantlar ishlatiladi. Etanolaminlar ishqorlik xossasiga ega bo`lib, $H_2S$, bisulfidlarni ($R - S - S - R'$), $N_2SO_3$ va boshqa qo`shimchalarni o`ziga yaxshi yutadi. Etanolamin bilan tozalash quyidagi chizmada keltirilgan.

Tozalanadigan gaz skrubber (1) ga (tarelka yuki kesik nasadkadagi) keladi. U skrubberni pastki qismidan kelib, yuqori qismidan chiqib ketadi. Dietanolaminlar bilan uglevodorodlar o`zaro ta`sirlanmaydilar. H_2S, H_2CO_3 lar bilan esa bog`lanadi (20-30°S temperaturada):

$$2NH(CH_2 - CH_2OH) + H_2S \leftrightarrow [NH_2(CH_2 - CH_2OH)_2]_2S$$

Ishlatilgan eritma 50 – 100 atm. bosim ostida issiqlik almashtiruvchi (3) orqali o`tib regeperator (4) ga keladi. Eritma qizdirgich (4) da 105 – 130°S da qizdirilib, bunda dietanolamin sulfidi dietanolamin va $H_2S$ ga ajraladi. Tiklangan dietanolamin oldin issiqlik almashtiruvchi (2) da qisman sovutilib nasos (5) yordamida sovutgich (6) orqali o`tkazilib yana skrubberga qaytariladi.

$$(HOCH_2 - CH_2)_2NH + H_2S \underset{110-125^0C}{\overset{25-40^0C}{\longleftrightarrow}} (HOCH_2 - CH_2)_2NH_2HS$$

DEA

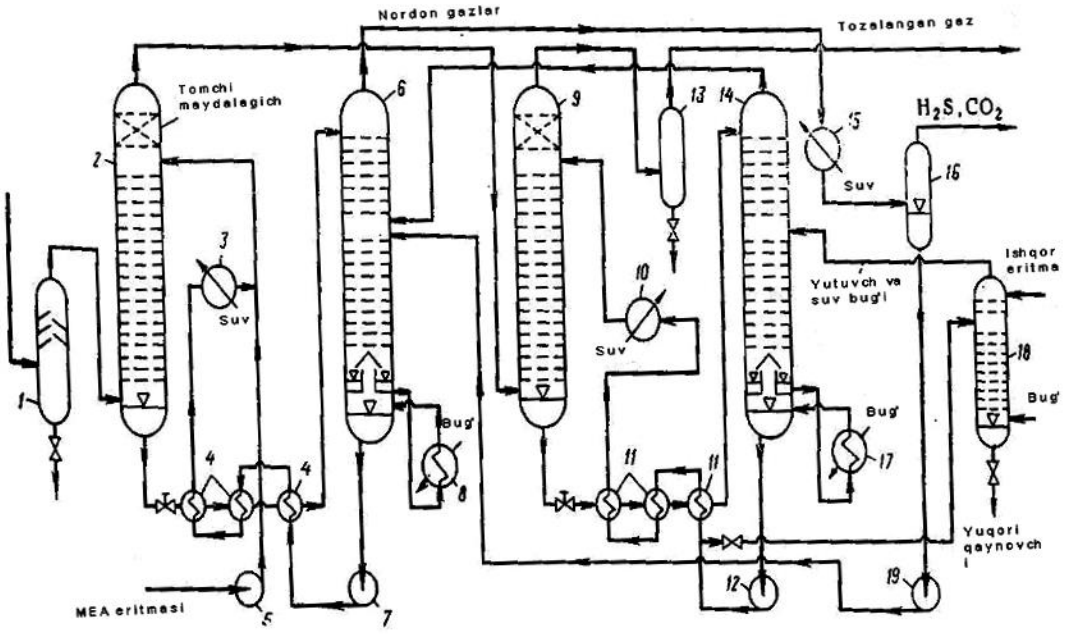
$$NH_2CH_2CH_2OH + H_2S \leftrightarrow CH_2CH_2OHNH_3HS$$

MEA

$$N(CH_2CH_2OH)_3 + H_2S \leftrightarrow (CH_2CH_2OH)_3NH_2HS$$

TEA

.Gazlarni tozalash texnologiyasi. H_2S bilan SO_3, suv bug`lari bilan birgalikda regeneratorni yuqori qismidagi kondensator-sovutgich (7) ga o`tadi va kondensat yig`uvchiga (8) boradi. Yig`uvchi (8) dan gaz ajratib olinib oltingugurt, kislota olish uchun ishlatiladi. Kondensat regeneratorni boyitish (to`yintirish) nasos (9) yordamida oroshenie uchun unga beriladi (25-rasm).



25-rasm.Gazlarni tozalash texnologiyasining sxemasi.

1 – Absorber; 2 – Desorber; 3 – Separator; 4 – Issiqlik almashtirgich; 5 – Sovutgich; 6 – Rezervuar; 7 – Nasoslar.

Gazlar tarkibidagi oltingugurt birikmalarini yuqoriga qarab 2- va undan yuqori bosqichli tozalashni amalga oshiriladi.

Jarayonni kamchiliklaridan biri, gazni katta tezlikda harakati tufayli ko`pik hosil bo`lishi ko`payib (penoobrazovanie) reagentni chiqib ketishi (u bilan) ortadi.

Gazlarni suyuq yutuvchilar bilan quritish ko`p tarqalgan usullardan biridir. Bunda har qanday bosimdagi gazlarni quritish mumkin. Quritish usuli gazlarni H_2S dan tozalash texnologiyasi bilan bir vaqtda amalga oshirilmoqda.

1.Suyuq yutuvchilar – etilenglikollap yordamida tozalash.

Etilenglikol o`zida suvni yaxshi yutadi. Bunda 60% etilenglikol, 20%-monoetanolamin, 20% - $N_2O$ dan iborat yutuvchi ishlatiladi. Gazni namligi va $H_2S$ ni mikdoriga qarab, DEG va MEA lar mikdori yutuvchida o`zgartiriladi. Bu usul T = -20°C past bo`lgan sharoit uchun ishlatiladi.

S va H_2SO_4 ni gazlardan olinishi.

Gazlarni tozalashdan chiqadigan H_2S dan foydalanib, S va H_2SO_4 olinishi mumkin.

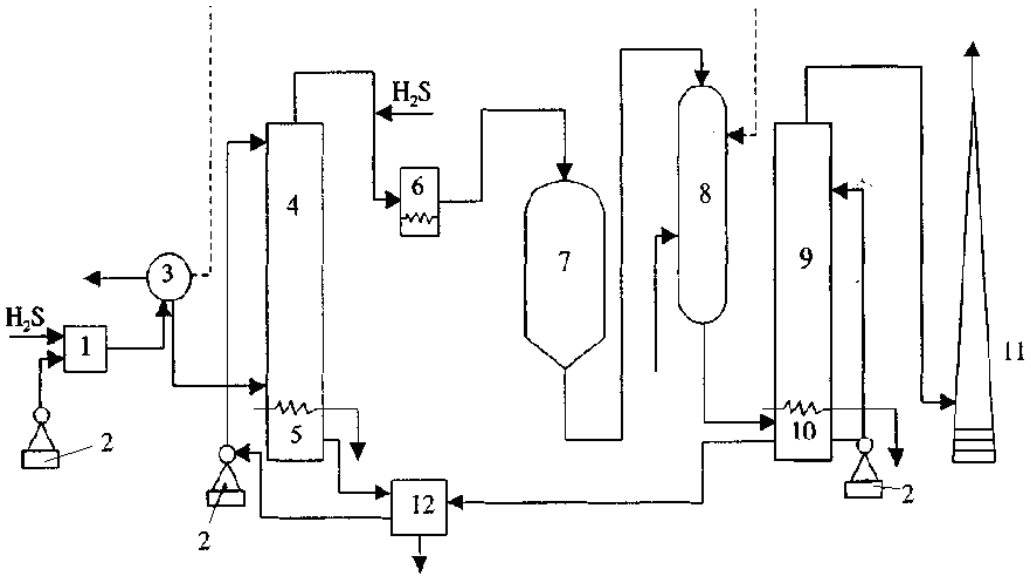
S-ni olish uchun bir necha usul qo`llaniladi.

Masalan: H_2S 260°C da havo aralashmasm bilan reaktorlarda Fe katalizatorlaridan o`tkaziladi. Bunda:

$$2H_2S + O_2 = 2N_2O + 2S + Q$$

Reaksiya katta issiqlik chiqishi bilan boradi, natijada chiqayotgan S ni 1/3 qismi SO gacha oksidlanadi. 260°C da uglevodorod qo`shimchasi to`liq yonmaganligi sababli katalizator yuzasida koks hosil bo`lishi ortadi. Bu usulni kamchiligi.

SHu sababli S-ni olishni 2 bosqichli texnologiyasi qo`llaniladi. Asosiy yo`nalish bu – hamma H_2S ni S va suvga ajralguncha yoqishdan iborat.



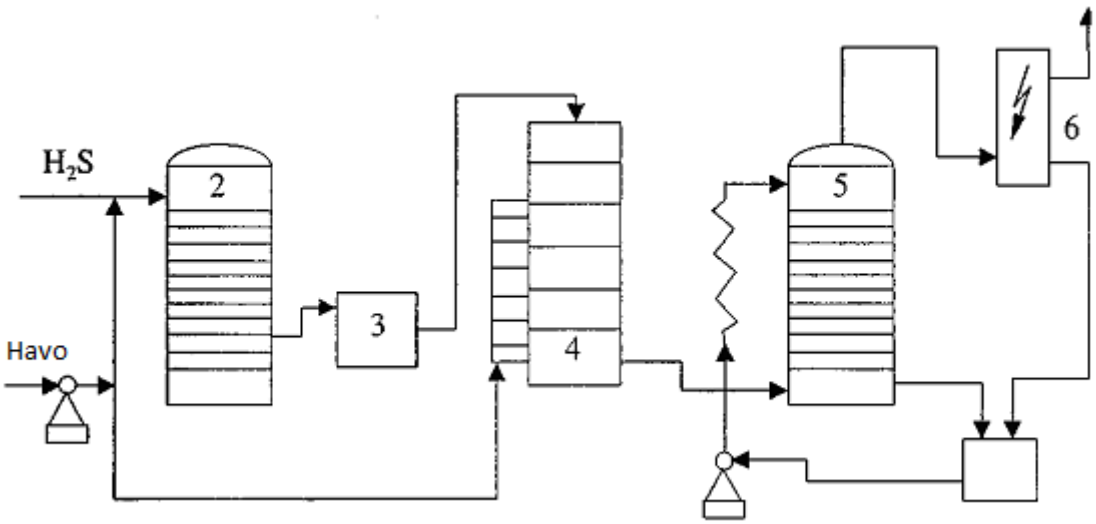
26-rasm. Oltingugurt olish texnologiyasining sxemasi.

H_2S havo boruvchi qurilma (2) yordamida havo bilan birgalikda reaksion pech (1)ga yuboriladi. Bunda u va uglevodorodlar qo`shimchalari to`liq yonadi. Pechdan chiqayotgan gazlar (1120°S) utilizator-qozon (3) da sovutiladi va yuvuvchi kolonna (4) ga uzatiladi. Bu kolonnada sovush va oltingugurtni kondensasiyalanishi sodir bo`ladi.

Suyuq oltingugurt 140°S da kolonnani (4) yuqori qismiga beriladi. Uning past qismiga oqib tushayotgan S zmeevik (ilonsimon) sovutgich (5) sovuq suvda ishlaydi va sovutiladi. Kondensasiyalangan S yig`uvchi idish (12) ga boradi. 4-chi kolonnadan chiqayotgan gaz 6-qizdirgichda qizdiriladi (260°S gacha) va 7- reaktorga uzatiladi. Reaktor tabiiy boksit bilan to`ldirilgan bo`lib, u $H_2S$ ni yanada to`liq aralashishiga olib keladi. Reaktordan chiqayotgan gazlar qozon (3) dan kelayotgan suv yordamida sovutiladi – ekonomayzerda (8) va u (9) – yuvuvchi kolonnaga boradi. Bu kolonnani pastki qismida ham sovutuvchi zmeevik – 10 joylashgan. Hosil bo`lgan S – 12 – yig`uvchiga yuboriladi. 9-chi kolonnadan chiqayotgan gazlar 11 – mo`riga borib, u erda oxirigacha yoqiladi (H_2S ni qolgan qismi):

$SO_2:H_2$	=	2:1	→ reaktorga

<u>H_2SO_4 ni olinishi</u> (H_2S dan) uchta asosiy bosqichdan iboratdir. Bular: H_2S ni havo bilan yoqish (SO_2 olish uchun), SO_2 ni katalizator yordamida SO_3 gacha oksidlash, H_2SO_4 ni olish.



27-rasm.H_2SO_4 ni olish sxemasi.

H_2S ni yoqishda katta Q chiqadi, shuning uchun tutashtiruvchi qurilmaga gaz aralashmasi sovutilib borishi kerak.

H_2S pech (2) da 1-dan uzatilayotgan havo (ventilyatordan0 bilan yoqiladi. Pechdan gaz 1000°C da 3-qozon-utilizatorga boradi va u erda chiqqan Q hisobiga suv bug`i olinadi. 450°C gacha sovutilgan gaz kontakt qurilmasi (4) ga keladi. Unda temperaturani pasaytirish uchun yana havo yuboriladi. Qurilma (4) da $SO_2$ ni $SO_3$ ga aylanadi. Suv bug`i bor gaz qurilmadan kondensator – 5 (bashnya-kondensator)ga boradi. 5- H_2SO_4 bilan (oroshenie) boyitilib turiladi. Kislotani kondensatorga kirish T = 50 - 60°C chiqishda esa T = 80 – 90°C ga teng. Bunda SO_3 va suv bug`lari $H_2SO_4$ ni bug`ini hosil qiladi va u kondensatlanadi. Kondensatlanmagan gazlar elektrofiltr – 6 ga borib, H_2SO_4 dan ajratiladi.

2.Konversiya gazini oltingugurtli birikmalardan tozalash. Tabiiy gaz tarkibida turli S li birikmalar saklaydi:H_2S, CS_2, COS merkaptanlar (asosan etil merkaptan C_2H_5SH 5-30 mg/m^3 gacha) va boshkalar. Barcha S birikmalarni 350-450 ^{0}C haroratda kobalt - molibdenli katalizator ishtirokida H_2S gacha gidrogenlanadi:

$$CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4$$
$$RSH + H_2 = H_2S + RH$$
$$COS + 4H_2 = H_2S + CH_4 + H_2O$$

Hosil bulgan H_2S kattik yoki suyuk adsorbentlar yordamida adsorbsiyalanadi. Kattik adsorbent sifatida aktivlangan kumir, temir gidroksidi, rux oksidi va suyuk absorbent sifatida: ammiakli suv etanolaminlar, mishyak sodali eritma, karbonatlar eritmalari va boshkalar ishlatiladi. Ayniksa, rux oksidi ko`p ishlatiladi. –(GIAP – 10 adsorbenti).

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$$

Tozalangan H_2S ning mikdori I mg/m^3 dan ortik bulmaydi. Bu reaksiya 400-500 ^{0}C da boradi.

Nazorat uchun tayanch so`z va iboralar:

Organik sintez, sintetik moddalar, motor yoqilg`ilarini ayrim komponentlari, tabiiy, sun`iy, gazokondensat, yo`lovchi gaz, piroliz vaqtida, gazlarni tozalash quruq va suyuq holatda, skrubber, soda, monoetanolamin, dietanolamin, $N_2S$, absorbsiya, desorbsiya, kontakt apparati, oltingugurt, gaz uglevodorodlarini, adsorbsiya, rektifikasiya, xemosorbsiya, ko`p usullik, gipersorbsiya, kondensat, kolonna, kondesatorlar yordamida.

Nazorat va mavzularni qaytarish uchun savollar:

1. Gazlarni turlarini aytib bering?
2. Gazlarni qayta ishlashga tayyorlash.
3. Gazlarni tozalash usullari.
4. S ni gazlardan olinishi.
5. Gazlardan absorbsiya usuli bilan tozalash sxemasini aytib bering.
6. Adsorbsiya va absorbsiyalash jarayoni asosi.
7. Gazlardan H_2SO_4 ni olish.
8. Gazlarni quruq usulda tozalash.
9. Gazlarni SO_2 dan tozalash qanday amalga oshiriladi?

6.3. TABIIY GAZNI QAYTA ISHLASHGA TAYYORLASH.

Gazlarni xarakteristikasi va ularni qayta ishlashga tayyorlash.

Tabiiy yoqilg‘i gazlar metan qatori uglevodorodlari aralashmasini o‘zida namoyon etadi. Ayrim konlardan chiquvchi gazlarda nordon komponentlar ($H_2S, CO, N_2, O_2, He, Ar$) bo‘ladi, shuningdek, barcha tabiiy gazlarning doimiy hamrohi suv bug‘laridir.

Tabiiy gaz tarkibiga kiruvchi uglevodorodlarni shartli ravishda 3 guruhga bo‘lish mumkin:

–I guruhga metan va etan kiradi, ular quruq gazlar hisoblanib, gazlarda ularning miqdori normal sharoitda 60dan 95%gacha bo‘ladi;

–II guruhga propan, izobutan va butan kiradi. Bu uglevodorodlar normal sharoitda gaz ko‘rinishida, oshirilgan bosimlarda ular suyuq holatga o‘tadi;

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

Tabiiy gazning asosiy tarkibiy qismini (99%) metan tashkil etadi va qolgan qismini CO, yonuvchi H_2, N_2, H_2O va boshqalar tashkil qiladi.

Sun’iy gazlar qattiq va suyuq yoqilg‘ilar qayta ishlash jarayonida olinadi, jumladan, sanoat gazi (domna, koks, yorituvchi katalizatsiya gazlari) generator gazi va boshqalar. Ularning tarkibi va xossalari, shu jumladan, yonish issiqligi keng ko‘lamda o‘zgaradi. Odatda ular turli hiddagi yonuvchi va inert gazlarning aralashmasidan iborat. Ularning tarkibida yonuvchi gazlar: $CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, H_2, CO$ va boshqa ifloslantiruvchi moddalar (CO_2, N_2, smola holidagi moddalar, mexanik zarralar, oltingugurtli moddalar) kiradi.

Gazsimon yoqilg‘ilar siqilgan va suyultirilgan ko‘rinishda ishlatiladi. Kritik harorati havo haroratidan yuqori bo‘lgan uglevodorodlar past bosimda gaz holatidan suyuq holatga o‘tadi. Bunday gazlar suyultirilgan gazlar deyiladi. 20 ^{0}C haroratda propanni suyuq holatga o‘tkazish uchun 0,85 MPa, butan uchun 0,2 MPa bosim talab etiladi.

Suyultirilga gazlar kritik harorati havo haroratidan past bo‘lgan uglevodorodlar hisoblanadi. Siqilgan gazning asosiy tarkibiy qismi bo‘lgan CH_4ni suyuq holatga o‘tkazish uchun -82^{0}C harorat talab etiladi. Atmosfera bosimida esa CH_4 -161 ^{0}C haroratda ham suyuq holatga o‘tadi. -82^{0}C haroratdan yuqori bo‘lgan har qanday yuqori bosimda ham CH_4 suyuq holatga o‘tmaydi.

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

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

1. Tabiiy gazlar, mustaqil hosil bo‘lgan bo‘lib, tarkibida juda oz miqdorda suyuq uglevodorod saqlagan gazlar;
2. Yo‘ldosh gazlar, neft bilan birgalikda chiquvchi gazlar;
3. Zavod gazlari, neftni qayta ishlashdagi destruktiv jarayonlarda hosil bo‘ladigan gazlar.

Tabiiy gazlardan sanoat korxonalari va aholi turar joylarida yoqilg‘i sifatida keng foydalaniladi, bundan tashqari kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda xom-ashyo bo‘lib xizmat qiladi. Bu mahsulotlar asosan, $H_2, C_2H_2, CH_2O, CHCl_3$ va boshqalar.

Yo‘ldosh gazlar kommunal ehtiyojlar va avtotransportda yoqilg‘i uchun qo‘llaniladi, shuningdek, piroliz jarayonlari uchun xom-ashyo sifatida ham foydalaniladi.

Neft xom-ashyolarini qayta ishlashda har bir destruktiv jarayonlardan zavod gazlari hosil bo‘ladi. Zavod gazlari uglevodorod tarkibiga ko‘ra bir-biridan farqlanadi. Termik kreking gazlari tarkibida CH_4 va boshqa turdagi to‘yinmagan uglevodorodlarga boy bo‘ladi. Katalitik kreking gazlarida C_4H_{10}lar va butilenlar miqdori ko‘pligi bilan xarakterlanadi. Tabiiy gazlarni qazib chiqarish va qayta ishlashda doimo gaz gidratlari hosil bo‘ladi. Gidrat hosil qiluvchi komponentlari asosan tabiiy gaz tarkibidagi yengil uglevodorodlar CH_4, C_2H_6, C_3H_8, $изо-C_4H_{10}$, shuningdek, CO va H_2S hisoblanadi.

Gidratlar ko‘rinishi – oq kristall moddalar bo‘lib, hosil bo‘lish sharoitiga ko‘ra muz yoki zichlashtirilgan qorga o‘xshaydi. Uglevodorodli gaz gidratlarida suvli kristall panjara katta qismi suyuq propan va izobutan to‘la bo‘ladi, kichik qismida esa metan, etan, azot, vodorod sulfid va uglerod oksidi bo‘ladi. Gaz gidratlari hosil bo‘lishi quvurlarlarda tiqinlar hosil bo‘lishi tufayli ko‘ndalang kesim yuzasi kichrayishiga olib keladi.

Neft gaz sanoati korxonalarida gazlarni quritish va ingibirlashni turli sxema va usullaridan foydalaniladi. Gaz gidratlari hosil bo‘lishiga qarshi kurashda ingibirlash

usuli (gaz oqimiga ingibitor kiritish) keng qo‘llaniladi. Bu usulning mohiyati shundaki, bunda kam gaz oqimiga kiritilgan ingibitor suvda erkin eriydi va natijada suv bug‘lari bosimi, hamda gaz gidratlari hosil bo‘lish harorati pasaytiriladi. Ingibirlash hisobiga gidratlar hosil bo‘lish harorati pasaytiriladi. Gidratlar hosil bo‘lishiga qarshi ingibitorlar sifatida metanol va gazlarni quritishda glikollar keng qo‘llaniladi. Metanol – metil spirti bo‘lib, gaz oqimiga kiritilganda suv bug‘larini yutadi va ularni past muzlash haroratidagi suvli spirt eritmasiga o‘tkazadi. Glikollar suv bug‘iga to‘yingandan keyin separatorlarda ajratiladi va so‘ngra qayta tiklanadi. Ingibitorlar sifatida kaltsiy xlor eritmasi va litiy xlor eritmasi ko‘p qo‘llaniladi. Gidratlar hosil bo‘lishini oldini olishni yanada samarali usuli bu gazlarni quritishdir, bunda namlik miqdori keskin kamayadi.

Sanoatda gazlarni quritishni keng tarqalgan usullari mavjud;

– suyuq yutuvchilar – glikollar (mono, di, tri, etil qattiq yutuvchilar – (aktivlangan alyuminiy oksidi, silikagel, boksitlar) sintetik seolitlar va boshliqlar.

Gaz sanoatida suyuq yutuvchilar yordamida gazlarni quritish keng qo‘llaniladi. Ular ikki ko‘rinishda bo‘ladi: gaz oqimiga glikolni purkash va absorbsion.

Gazlarni qayta ishlashga tayyorlash. Gaz aralashmalarini fizikaviy usullari bilan ajratish jarayoni.

Gazlarni qayta ishlash zavodlaridagi asosiy jarayon bu benzinsizlantirish jarayoni hisoblanadi. Qayta ishlanadigan neft gazini hajmidan, bu gazdagi zarur komponentlarni ajratish darajasiga va boshqa omillarga ko‘ra benzinsizlashtirishni 4 usuli qo‘llaniladi: kompressorlash; past haroratli kondensasiya va rektifikatsiya; adsorbtsiya

Benzinsizlashtirishni kompressorlash usulida gazni siqishga asoslangan bo‘lib, havoli va suvli sovitgichlarda sovutiladi. Bunga gaz tarkibidagi og‘ir uglevodorodlar va suv bug‘lari kondensatsiyalanadi, so‘ngra separatorlarda ajratiladi. Bu usul orqali gazdan zarur komponentlardan yetarli darajada ajratish imkonini ta’minlaydi va odatda boshqa benzinsizlashtirish usullari bilan birikkan holda o‘tkazish talab etiladi.

Past haroratli kondensatsiyalash

Jarayonida siqilgan gaz maxsus sovuq agentlar (propan, freon) ishtirokida to past haroratgacha sovutiladi. Natijada gazning katta qismi kondensatsiyalanadi. Uglevodorodli kondensat separatorda ajratiladi, so‘ngra rektifikatsion kolonna deetanizatorga beriladi. Kolonna yuqorisidan metan va etan, pastidan esa beqaror gazsimon benzin chiqariladi.

Past haroratli rektifikatsiyalash jarayonini past haroratli kondensatsiyalashdan farqi, ya’ni past haroratli rektifikatsiyalash jarayoni ancha past haroratda boradi va rektifikatsion kolonnaga 2 fazali aralashma: sovutilgan va uglevodorodli (aralashma) kondensat kiritiladi. Kolonna yuqorisidan benzinsizlantirilgan gaz, pastidan esa metansizlantirilgan kondensat chiqariladi, kondensatdan etan 2 kolonna deetanizatorda ajratiladi. Benzinsizlashtirishni absorbstiyalash usuli suyuq neft mahsulotlariga gaz komponentlarining turli eruvchanligiga asoslangan jarayon absorberlarda o‘tkaziladi. Absorber balandligi bo‘yicha ko‘ndalang to‘siqlar barboterli tarelkalarga joylashtirilgan. Gaz oqimini pastki tarelkadan yuqorigacha ko‘tarilishida uning tarkibidagi og‘ir uglevodorodlar asta-sekin absorbentga yutiladi

va absorber yuqorisidan absorbent chiqariladi. To‘yingan absorbentni desorbtsiyalash usuli C_3H_8 dan yuqori uglevodorodlar miqdori 50dan 100gr/m^3 gacha bo‘lgan neft gazlarini qayta ishlashda qo‘llaniladi. U adsorbentlar yuzasiga bug‘lar va gazlarni yutilishiga asoslangan. Adsorbent sifatida odatda aktivlangan ko‘mirdan foydalaniladi. Bunda adsorbent gazdagi og‘ir uglevodorodlar asta –sekinlik bilan to‘yinadi. Yutilgan uglevodorodlarni haydash va adsorbentni qayta tiklash uchun o‘ta qizdirilgan suv bug‘i bilan ishlov beriladi.

Adsorbentdan haydalgan suv va uglevodorod bug‘lari aralashmasi sovutiladi va kondensastiyalanadi, hamda olingan beqaror benzin osongina suvdan ajratiladi. Adsorbtsiyalash jarayonlari qo‘llanilishidagi kamchiligi ularning davriy ishlashidir.

Gazlarni quritish

Gazlardan suv bug`larini ajratish zaruriy operasiya bo`lib, bunga sabab – gazlarni komponentlarga ajratish jarayoni ko`pincha juda past temperiturаlarda (-100°C) amalga oshiriladi.

Suv ayrim katalizatorlarni zaxarlaydi, u uglevodorodlar bilan quvurlarga tiqilib qoluvchi katalizatorlarni zaharlaydi, u uglevodorodlar bilan quvurlarga tiqilib qoluvchi kristallogidratlar hosil qila oladi.

Kuritishni suyuq ea qattiq qurituvchilar yordamida amalga oshiriladi. Suyuq qurituvchilar sifatida ko`p atomli spirtlar -di-va trietilenglikollar qo`llaniladi. Quritish jarayoii qarama-qarshi oqimda xarakatlanuvchi gaz va qurituvchi vositasida kolonnada amalga oshiriladi. Jarayon normal sharoitda olib boriladi. Quritilgan gaz kolonnalarining yuqorisidan qattiq adsorbentlarda oxirigacha quritish uchun yo`naladi, qurituvchi esa regenerasiyaga yuboriladi. Suyuk, qurituvchilarning ko`llanilishi etarli yaxshi kuritilgan gaz olishga imkon bermaydi, undan tashqari suyuk kurituvchilar agressivdirlar.

Xozirgi vaqtda tobora keng doirada kattiq adsorbentlar ishlatila boshladi. Ular alyuminiy oksidi, alyumogellar, silikagellar, turli tabiiy va sintetik alyumosilikatlar va boshqalar. Quritish jarayoni gaz oqimini adsorbent bilan to`ldirilgan kolonnadan o`tkazish orqali odatdagi yoki yuqoriroq temperaturada amalga oshiriladi. Regenerasiya tabiiy adsorbentlar uchun 140ºS temperaturada, sintetik adsorbentlar uchun esa 270-Z00°S da issiq metan-vodorod aralashmasi oqimi bilan amalga oshiriladi. Ushbu adsorbentlarni kamchiliklari sifatida ularni past o`tkazish qobiliyati, ishqori bo`lmagan namlik sig`imi(5-8%) va $C_3$-$C_4$ uglevodorodlari g`ovaklarni to`ldirib qo`yadigan va kokslashga olib keluvchi polimerlash qobiliyatini ko`rsatish mumkin. Keyingi vaqtlarda molekulyar elaklar yoki seolitlar deb nomlangan sorbentlarni muvaffaqiyatli qo`llay boshladilar. Seolitlar S_2 va undai yuqori uglevodorodlarni adsorbent ichiga kirishiga yo`l qo`ymasligi okibatida ularni namlik sig`imini (20%gacha) va o`tkazuvchanlik qobiliyatini oshiradilar. Undan tashqari seolitlar 100°C temperaturagacha ishlashlari mumkin, ular regeneryasiyasini adsorbent strukturasini 400ºC temperaturagacha buzmay o`tkazish mumkin. Seolitlarning katta afzallagn $H_2O$ va SO-$_2$ larni bir qismini adsorbsiyalashi va buning natijasida gazlarni ushbu qo`shimchalardan tozalanishidir.

7. ASOSIY ORGANIK SINTEZNING XOM ASHYO VA JARAYONLARI

1.Tabiiy gazni zararli qo`shimchalardan tozalash.

Tabiiy gazlarga ham ma`lum talablar quyilgan bo`lib, ulardan asosiylari quyidagilardir:

1. Vodorod sulfidning (H_2S) massa miqdori 0,02 g/m3 dan oshmasligi kerak;
2. Kislorodning hajm miqdori 1,0% dan oshmasligi kerak;
3. Qattiq mexanik zarrachalarning miqdori 0,001 g/m' dan oshmasligi kerak;
4. Kislorodning hajm miqdori 160% dan oshmasligi kerak;
5. Tabiiy gazni iste`molchiga topshiradigan joyida uning shudring nuqtasi shu joydagi gaz haroratidan past bo`lishi takiklangan.

Gaz qazib chiqaruvchi korxona ham iste`molchiga topshiradigan gazini yuqorida ko`rsatilgan talablarga mos holda tayyorlashi shart.

Natural Gas Sweetening

Hydrogen sulfide, carbon dioxide, mercaptans, and other contaminants are often found in natural gas streams. Gas sweetening processes remove these contaminants so that the gas is marketable and suitable for transportation. The removal of H_2S from natural gas is accompanied by the removal of CO_2 and COS if present, since these have similar acid characteristics.

Desulfurization processes are primarily of two types:

• adsorption on a solid (dry process), and

• absorption into a liquid (wet process).

Both the adsorption and absorption processes may be of the physical or chemical type.

The dominant ***sulfur removal/complex train***,

1. amine scrubbing.

2. Claus unit.

3. SCOT-type tail gas treating.

4. The Beavon-Stretford tail gas system.

Gas Technology Lectures 4th Year/Petroleum Refinery Engineering Branch By Prof. Neran K. Ibrahim

Ko`kdumaloq neft va gazkondensat konida maxsulotlarni yig`ish, tayyorlash va uzatish tizimlari.

Ko`kdumaloq neft va gazkondensat konidagi uglevodorodlarning har uch holdagisi (neft, kondensat va tabiiy gaz) mavjudligi va ularni zahiralari etarli darajada katta bo`lganligi uchun bu konni ishlash jarayonini qatlam bosimini saqlash usullarini qo`llab amalga oshirildi. Qatlam bosimini saqlash uchun neft-suv tutash yuzasi ostiga suv va gazkondensat uyumining yuqori qismini quruq gaz haydash yo`lga quyilgan.

Suv haydash uchun konning hududidan o`tadigan janubiy kollektor kanali bo`yicha 1-ko`taruvchi nasos stansiyasi ko`rilgan. Bu erdan suv 2-ko`taruvchi nasos stansiyasiga yo`naltiriladi. U erda suv tindirilib keyin 3-xaydovchi nasos stansiyasi orqali suv xaydovchi quduqlarga haydaladi. Konda uchta suv xaydovchi nasos

stansiyalari ko`rilgan bo`lib, ularning umumiy suvhaydash miqdori 1600 m3/soatni tashkil etadi. Kundalik suv haydash miqdori 16800-17500 m^3 ni tashkil etadi.

Quruq gazni gazkondensat uyumini yuqori qismiga haydash uchun kondan olinadigan erkin gazdan kondensat ajratib olinib, ko`ritilib, maxsus qurilgan kompressor stansiyasi orqali haydalmoqda.

Gazni haydash quduqlari ikkita quduqlar to`plami va yana 6 ta alohida joylashgan quduqlardan iborat. Gaz xaydovchi kompressor stansiyasi 4 ta texnologik shaxobchadan iborat bo`lib,yiliga 4,0 mil.m3 gaz haydash imkoniyatiga ega.

Ko`kdumaloq konidagi neft va gazni yig`ish, tayyorlash va uzatish tizimi bilan yakindan tanishib chiqamiz.

Neft tarkibida juda ko`p miqdorda erigan gaz (gaz omili 300 dan 2000 m3/t gacha) va suv (suvlanganlik 10% dan 80% gacha) bor bo`lganligi uchun neftni tayyorlash tizimiga katta axamiyat berilgan.

Neft Ko`kdumaloq konida to`rt bosqichda gazdan tozalanadi. Depulsatordan o`tgan neft birinchi bosqich S-101 gaza>kratgichga kelib tushadi.

Gaz ajratgichga neft va gaz aralashmaning kirish bosimi 5,5-5,6 MPa va harorati 58'S bo`ladi. Bu erda erigan gaz neftdan ajralib gaz yig`ish quvuri orqali, gazni qayta qayta tozalash tizimini birinchi bosqichi S-105 gaz ajratgichga yo`naltiriladi.

Gazdan tozalangan neft ikkinchi bosqich S-102 gazajratgichga yo`naltiriladi. SHu gazajratgichni o`zida dastlabki suv ham yo`naltirish quvuri orqali yuboriladi.

S-102 gazajratgichga kirib kelaetgan maxsulotning bosimi 2,8-3,0 MPa va harorati 43-45'S atrofida bo`ladi. S-102 gazajratgichda harakatlanayotgan neft-gaz aralashmasining tezligi va bosimi ancha pasaygani tufayli yana qo`shimcha gaz ajralib chiqadi. Ajralib chiqgan qo`shimcha gaz S-101 gazajratgichdan chiqqan gazga kushilib yuboriladi.

Gazdan yana bir marta tozalangan neft uchinchi bosqich S-103 gazajratgichga yo`naltiriladi. Ajralib chiqqan suv esa suv yo`naltirish quvuri orqali yuboriladi.

S-103 gazajratgichga kelaetgan neft bosimi 0,6 MPa va harorati 43'S ni tashkil etadi. Bu erda neft tarkibidagi erigan gazni past bosimlarda ajratib olinadi va S-101, S-102 gazajratgichlardan chiqqan gazga kushib yuboriladi. Tozalangan neft S-103 gazajratgichdan tindirgichga yuboriladi. Ajralib chiqqan suv yo`naltiruvchi quvur orqali yuboriladi.

Tindirgichda neft bosimi 0,07-0,06 MPa gacha pasayadi. Mexanik moddalar (qum zarrachalari) suv ajratib olinadi va sizdirgichga yo`naltiriladi. Tindirgichda ham oz miqdorda gaz ajralib chiqadi va bu gaz ham avvalgi gazajratgichlardan (3,4,5) ajralib chiqqan gazlarga qo`shib yuboriladi.

Tindirgichdan so`ng maxsulot neft tayyorlash shaxobchasidagi oxirgi to`rtinchi bosqichdagi gazajratgich S-104 ga yo`naltiriladi. Bu gazajratgichda neftda erigan gazning oxirgi miqdori ajralib chiqadi va past bosimli mash`alada yokib yuboriladi. Ajratib olingan neft tayyor neft omboridagi 2000 m'li va 1000 m' li texnologik saqlagichlarga jo`natiladi. Bu saqlagichlarda neft bilan qatlamdan chiqqan suvning oxirgi miqdori ajratib olinib uni qatlam bosimini saqlash uchun suv haydaydigan nasos stansiyasiga yo`naltiriladi. Tayyor maxsulot holatidagi neft tayyor

maxsulot saqlanadigan 2000 m^3 li va 1000 m^3 li saqlagichlarga jo`natiladi. Tayyor maxsulot holdagi neft nasos stansiyasi orqali Korovulbozor shaxrida joylashgan temir yo`l stansiyasidagi neft quyish estakadasiga haydaladi .

To`rt bosqichdagi gazajratgichlarda va tindirgichda ajratib olinib sizdirgichga kelib to`plangan qatlam suvlaridan erigan gaz va qolib ketgan neft ajratib olinadi. Ajratib olingan gaz past bosimli mash`alada yoqib yuboriladi, neft esa texnologik saqlagichlarga jo`natiladi. To`liq ajratib olingan qatlam suvi qaytadan qatlamga suv haydash tizimiga yo`naltiriladi. Gazni tozalash tizimi to`liq qurilib bo`lgandan keyin neftdan ajratib olingan va hozircha yoqib yuborilayotgan gazlar ikki bosqichda og`ir uglevodorodlardan tozalanadi. Avvalo S-105 gazajratgichda gaz tarkibidagi neft va kondensat ajratib olinadi. Shundan so`ng gaz havo sotuvgich apparatida sovutiladi va oxirgi gaz ajratgichga yo`naltiriladi. Bu erda gazni tarkibidagi deyarli barcha suyuq uglevodorodlardan tozalanadi va toza, quritilgan gaz elektr tizimiga yuboriladi.

Ajratib olingan suyuq uglevodorodlar tayyor maxsulot omboriga jo`natiladi.

Zevarda konidagi MTK-2 ham xuddi Ko`kdumaloq konidagi MTK-1 ga o`xshash. Lekin shu bilan birga ba`zi elementlarida farqi ham bor. Bu farqlari quyidagilardan iborat:

- qatlam suvlari qatlam bosimini saqlash tizimiga qaytarilmaydi, balki bug`latgich hovuzga jo`natiladi;
- ajratib olingan eritgan gaz Muborak gazni qayta ishlash zavodiga jo`natilmoqda.

SHuningdek neft tayyorlash shaxobchasini qurilishida ham ba`zi o`zgarishlar bor.

Gazni yig`ish, tayyorlash va uzatish tizimi.

Ko`kdumaloq konini ishlash loyixasiga ko`ra gaz kondensat uyumini ishlatish uchun sayling-jarayon, ya`ni kondensatga boy bo`lgan "moyli" gazni qatlamdan olib, undan kondensatni to`liq ajratib, gazni quritib uni yana qaytadan qatlamga haydash usuli ko`zda to`tilgan. SHunga ko`ra konda gaz yig`ish, tayyorlash va uzatish tizimini qurishda ana shu maqsadlarni amalga oshirishni ta`minlaydigan qilib qurildi.

Gaz kondensat aralashmasi quduqlardan chiqib gaz yig`ish punktlariga keladi va u erdan umumiy yig`uvchi quvurlar orqali gazni kompleks tayyorlash qurilmasining (GKTK) birinchi element gaz kirish punktiga (GKP) etib keladi. Ko`kdumaloq konida GKTK to`rtta bir xil quvvatga ega bo`lgan gaz tayyorlash shaxobchasidan iborat. SHuning uchun GKP ga etib kelgan gaz aralashmasi ana shu to`rtta gaz tayyorlash shaxobchasiga bir maromda tarkatib beriladi.

Gaz tayyorlash shaxobchasi bilan yakindan tanishib chiqamiz.

Gaz tayyorlash shaxobchasidan gaz uch bosqichda kondensatdan tozalanadi, so`ngra gaz tarkibiga kondensatni ajratib olishni tezlashtirish va samaradorli qilish uchun kiritilgan dietilenglikondan (DEG) tozalanadi, kiritiladi va kompressor stansiyasiga KS yuboriladi. Ajratib olingan kondensat ham DEG dan va kondensat bilan ajralib chiqqan suvdan tozalanadi, so`ngra tayyor maxsulot omboriga jo`natiladi. GKP dan chiqqan gaz dastlabki S-1 gazajratgichga 12-13 MPa bosim va 2-64'S harorat ostida yo`naltiriladi. Bu erda gaz aralashmasini suyuqliklardan dastlabkit ajralishi ta`minlanadi va ajralib chiqqan suyuqlik (kolndensat+suv) R-201 taksichlagichga yo`naltiriladi.

Gaz aralashmasi S-1 gazajratgichdan gazni haroratini pasaytirish uchun havo bilan sovutish apparatiga (XSA) yo`naltiriladi , XSA va gaz harorati 50-52'S gacha pasaytirgichga yo`naltiriladi. Bu gazajratgichda ajratilgan suyuqliklar R-201 taksich-lagichga jo`natiladi, qolgan gaz aralashmasi esa T-101 issiqlik almashtirgichga kelib tushadi. Bu issiqlik almashtirgichda keyingi bosqich gaz ajratgichlaridan va ikkinchi issiqlik almashtirgichidan chiqqan harorati past bo`lgan gaz S-101 gazajratgichdan kelayotgan gazga nisbatan qarama-qarshi yo`naltiriladi.

SHundan xuddi shu jarayon S-102 gazajratgichi va T-102 issiqlik almashtirgichida yana bir marta qaytariladi. SHundan keyin qolgan gaz aralashmasi oqimi 9-10 S haroratda shtuserga keladi, bu erda bosimi MPa gacha pasaytirilib uchinchi bosqich gazajratgichiga S-103 yuboriladi. Uchinchi bosqich gaz ajratgich-dan ajralib chiqqan tozalangan gaz yana T-102 va T-101 issiqlik almashtirgichlariga va undan keyin esa KS ga jo`natiladi.

Uchinchi bosqich gazajratgichidan ajralib chiqqan suyuqliklar kondensat, suvva DEG dan iborat bo`lib, bularni bir-biridan ajratib olish R-101, R-103 taksimlagichlari T-103 uchinchi issiqlik almashtirgichi, V-303, V-201, V-202, V-203 shamollatgichlarida bajariladi. Bu jarayonlarda ajralib chiqadigan texnologik gazlar yuqori bosimli va past bosimli mash`alalarda yokib yuboriladi. Ajratib olingan DEG E-301 idishiga yig`iladi va maxsus N-312 nasosi (23) orqali yana gaz tozalash jarayoniga qaytariladi. Tayyor kondensat omborga jo`natilsa, ajratib olingan qatlam suvlar okava suvlar holatida kanalizasiya tizimiga jo`natiladi.

Vodorodni begona aralashmalardan tozalashning turli usullari kullaniladi: a) kattik sorbentlar bilan aralashmalarni adsorbsiyasi; b) suyuk sorbentlar bilan absorbsiyalanish; v) chukur sovutish bilan aralashtirmalarni kondensatlash; g) kattalik gidrogenlash va boshkalar. a) usul bilan begona qo`shimchalar kam bulganda (S saklovchi birikmalarda) kullaniladi; b) usul SO2 va SO lardan tozalashda ishlatiladi; v) usul kimmatga tushganligi uchun xozirgi paytlarda ammiak ishlab chikarishda kullanilmaydi (azotning boshka birikmalari sanoatida kullanilmokda); g) usul SO_2 , SO va O_2 ning mikdori kam bulganda kullaniladi.

Konversiya gazini oltingururtli birikmalardan tozalash. Tabiiy gaz tarkibida turli S li birikmalar saklaydi: H_2S, CS_2, COS merkaptanlar (asosan etil merkaptan C2H5SH 5-30 mg/m3 gacha) va boshkalar. Barcha S birikmalarni 350-450^{0}S haroratda kobalt - molibdenli katalizator ishtirokida H_2S gacha gidrogenlanadi:

$CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4$

$RSH + H_2 = H_2S + RH$

$COS + 4H_2 = H_2S + CH_4 + H_2O$

Hosil bulgan H_2S kattik yoki suyuk adsorbentlar yordamida adsorbsiyalanadi. Kattik adsorbent sifatida aktivlangan kumir, temir gidroksidi, rux oksidi va suyuk absorbent sifatida: ammiakli suv etanolaminlar, mishyak sodali eritma, karbonatlar eritmalari va boshkalar ishlatiladi. Ayniksa, rux oksidi ko`p ishlatiladi. –(GIAP – 10 adsorbenti).

$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$

Tozalangan H_2S ning mikdori I mg/m^3 dan ortik bulmaydi. Bu reaksiya 400-500^{0}C da boradi.

K o n v e r s i ya gazini CO_2 dan tozalash.

Konversiya gazi tarkibida 17-30 % gacha CO_2 saklaydi. Uni suyuk sorbentlar yordamida: suv, etanolamin, ishkor, eritmalari bilan tozalaydilar. SO_2 boshka qo`shimchalarga nisbatan bosim ostida sovuk suvda yaxshi eriydi. Mana shu xossasiga asoslanib SO_2 suv bilan yuttirib ajratib olinadi. Buning uchun ichi nasadkali minoralarda gaz, suv sachratish bilan (2-3 mPa bosimda) yuviladi. Minoradan okib tushuvchi suv turbinani aylantiradi, kaysiki u nasos bilan birga maxkamlangan bo`ladi. Nasos suvni kutarib yana minorani sugorishga beradi. Natijada unga beriluvchi energiya tejaladi. Turbinada bosim pasayadi atmosfera bosimiga tenglashadi, Hatijada suvda erigan SO_2 va vodorod gazlari (80 % SO_2, II N_2) desorbsiyalanib ajralib chikadi. By gaz (SO_2) yigib olinadi, turli maksadlarda ishlatiladi. masalan, karbamid sintezida, kuruk muz tayyorlashda va boshka maxsulotlar olishda ishlatiladi. Bu usulning kamchiligi ko`p elektr energiyasi sarflanishi va ancha vodorodning yukotilishidadir. SHuning uchun xam keyingi yillarda bu usul ko`p kullanilmaydi, balki sorbsion va selektivlik xossasi suvdan ancha yuqori bulgan etanolamin bilan tozalash keng kullanilmokda. Bunda mono- va di- etanolaminning $HO-CH_2-CH_2-NH_2$ va $HN(CH_2 - CH_2 OH)_2$

cuvdagi 15 % li eritmasiga SO_2 yuttiriladi.

$SO_2 + RNH_2 + H_2O = (RNH_3)2SO_3$

$SO_2 + (RNH_3)\ 2\ SO_3 + H_2O = 2RNH_3\ HCO_3$

(R-radikal $HO-CH_2 - CH_2-$)

Yuttirish jarayoni 40-45^{0}C da olib boriladi. Absorbsiyalanish natijasida hosil bulgan karbonat va gidrokarbanatlar 120^{0}S da desorbentda SO_2 ajratib parchalanadilar. YUttiruvchi sifatida metanol, propilen karbonat, sulfolon kabi moddalar xam ishlatilishi mumkin. ($C_4H_6O_3$ - propilen karbonat, $S_4N_8SO_2$-culfolan).

Gazni SO dan tozalash.

Mis ammiaklieritma bilan yuttirish, suyuk azot bilan katalitik gidrogenlash kabi usullar bilan amalga oshiriladi.

Keng kullaniladigani suyuk azot bilan yuvish usulidir. Bunda gaz katalizator zaxarlaridan (SO, H_2S), kisman CH_4 va aromatik uglevodorodlardan inert aralashmalardan tozalanadi. Bu qo`shimchalar xammasi suyuk azotning xaroratidan kura yuqori haroratda kaynaydi, shuning uchun kondensiyalanadi va suyuk azotda eriydi. Yuvish kolonnasida shunday harorat saklanadiki bunda $N_2 : H_2$ nisbati taxminan 3:1 bo`lib vodorod gazi H_2 bilan tuyinadi.

Katalitik gidrogenlash (metanlash). SO va SO_2 mikdori I % gacha bulganda kullaniladi. Bunda nikel katalizatori (alyuminiy oksidiga shimdirilgan bo`ladi) va 200-400^{0}S haroratda kuyidagicha reaksiya asosida boradi:

$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O;$

$CO_2 + H_2 = CH_4 + 2H_2O;$

$O_2 + H_2 = 2H_2O.$

Gazni CO dan tozalash is gazining (CO) misammiakli eritmaga absorsiyalash deganda miss ammiakli kompleks hosil bulishiga asoslangan. Oddiy sharoitda mis ammiakli eritmaning yutish kobiliyati pact, ammo haroratni pasaytirib bosim oshirilsa, u kuchayadi. Shuning uchun xam CO ni tozalash yuqori bosim (10-32 MPa) va past haroratda (0-10^{0}S) bundan past bulsa eritma kristallanib qolishi

mumkin) olib boriladi. Odatda kuchsiz kislotalar; sirka, chumoli, karbonat kislotalarining mis ammiakli eritmalari kullaniladi. Masalan, mis asetatining mis ammiakli eritmasiga SO ni absorbsiyalanish reaksiyasi kuyidagicha boradi:

$$\left[Cu\left(NH_3\right)_2\right]^+ + CO + NH_3 \leftrightarrow \left[Cu\left(NH_3\right)_3 CO\right]^+ (-\Delta H)$$

Reaksiya qaytar reaksiyadir. Absorbentni perenerasiyalash uchun bosimni atmosfera bosimigacha kamaytirilib, 80 0S gacha kizdiriladi.

Tozalashning absorbsion usulida konversiyalangan gaz tarkibida I % gacha (xajm buyicha) SO_2 va SO koladi. So`ngra u fakat katalitik gidrogenlash yuli bilan tozalanadi.

3.Tabiiy gaz tarkibidan suyuq uglevodorodlarni ajratish. Butanlarni ajratib olish bloki

Suyuq uglevodorodlar (C_4H_{10}, C_5+yuqori fraksiya) ning ikki fazali oqimi DA-1803 depropanizatorning quyi qismidan (propanni ajratib olish bloki) 120÷122°S temperaturada, ta`minlash suyuqligi sifatida DA-1804 debutanizatorga (butanni ajratib olish bloki) beriladi.

DA-1804 debutanizator kalonnasi 36 klapanli tarelkalardan iborat bo`lib, ularda xom ashyo tarkibida ($S_5$+yuqori) 1,31 % mol dan kam bo`lgan, apparatning yuqorisidan olinadigan butan (S_4N_{10}) va tarkibida butan 0,98 % mol dan kam bo`lgan quyi qism mahsulotini (S_5+yuqori) olish maqsadida fraksiyalarga ajratiladi.

Gaz fazasi ta`minlovchi suyuqlik beriladigan nuqtadan kolonnaning yuqori qismiga harakatlanadi, bunda pastga oqib tushayotgan suyuqlik bilan uzluksiz massa almashish jarayoni borishi hisobiga butanlar bilan to`yinadi.

9 rasmda loyiha quvvatida suyuqlik tarkibidagi butan konsentrasiyasining kolonnaning balandligiga bog`liqlik profili keltirilgan. Og`ir (yuqori) uglevodorodlar bilan to`yingan suyuqlik kolonnaning quyi qismida yig`iladi.

Kolonnaning balandligi bo`yicha uglevodorodlar aralashmasining tarkibi o`zgarishi bilan birga, tutash fazalarning temperaturasi ham o`zgaradi.

10 rasmda kolonnaning u yoki bu qismidagi fazalarning ishchi temperaturasi, haqida ma`lumot beruvchi, kolonnaning temperatura profili keltirilgan.

Kolonnaning balandligi bo`yicha muhitning temperaturasi quyidagi termoparalar bilan o`lchanadi:

TI-18042 - debutanizatorning yuqorisidan olinadigan mahsulotning temperaturasini;

TI-18038 - klonnaga ta`minlash suyuqligi beriladigan tarelkadagi muhitning temperaturasini;

TI-18039 va TS-18040 (dupleks termopara) nazorat tarelkadagi muhitning temperaturasini;

TI-18041 kolonnadan chiqariladigan quyi qism kub mahsulotining temperaturasini.

Kolonnaning yuqori qismidagi ishchi bosim 336÷486 kPa oralig`ida ushlab turiladi. Bosimni ko`rsatilgan oraliqda rostlash, kondensatorda kondensatlayotgan butanning hajmini o`zgartirish yo`li bilan amalga oshiriladi. RS-18014 bosim me`yorlagich asbobidan signal ikki tartibga solish klapaniga – kondensatorga sovutish suvini berish quvuro`tkazgichiga o`rnatilgan PV-18014A “NO” bosim

rostlovchi va “ho`llash” s uyuqligi sig`imiga gaz fazasini berish quvuro`tkazgichiga o`rnatilgan PV-18014V “NZ” bosim rostlovchi klapanlariga boradi. Kolonnadagi bosim belgilangan qiymatdan tushib ketganda PV-18014A “NO” klapan yopiladi, PV-18014V “NZ” bosim rostlovchi klapan esa ochiladi, shu tariqa kolonnadagi bosim ko`tarilishi va propanning kondensatlanishining pasayishi ta`minlanadi. Kolonnadagi bosim belgilangan qiymatdan ortib ketganda, klapanlarning harakat yo`nalishi qarama-qarshi tomonga o`zgaradi.

Kolonnani, bosimning ortib ketishi va mash`alaga tashlanadigan butanning hajmini kamayib ketishidan, himoya qilish uchun bir qator himoya choralari ko`zda tutilgan:

1. 420-590 kPa oraliqda bosim belgilangan qiymatdan ortib ketganda, butan FA-1806 “ho`llash” sig`imining yuqori qismidan “ho`l” mash`ala tashlamalarini yig`ish tizimiga tashlanadi. PV-18013 “NZ” bosimni rostlash klapanining ishi RS-18013 bosim me`yorlagich asbobi yordamida, bosimning yuqori “N” qiymatida signalizasiya bilan, boshqariladi.

2. tizimdagi bosimning qiymati 590 kPa ga etkanda, PS-18042A/B/C manbadan uzgichlar ishga tushadi. Manbadan uzgichlardan birining ishlab ketishi PAHH-18042A/V/S signalizasiyani ishga tushiradi. Uch manbadan uzgichdan ikkitasining ishlab ketishi I-1805 blokirovkani ishga tushiradi.

Mazkur blokirovka ta`sirida quyidagi klapanlar yopiladi:

debutanizatorning EA-1815 quyi qism reboyleriga past bosimdagi bug` berish quvuro`tkazgichidagi FV-18020 “NZ” klapani;

“ho`l” mash`ala tashlamalarini yig`ish tizimiga butanni tashlash quvuro`tkazgichidagi PV-18013 “NZ” klapani.

Kolonnadagi bosim 1520 kPa dan ortib ketganda PSV-1816,S himoyalovchi klapanlar ishga tushadi. Propan himoyalovchi klapandan quruq mash`ala tashlamalarini yig`ish kollektoriga tashlanadi.

3. Kolonnaning yuqori qismidan olinadigan 39÷45 °S temperaturadagi mahsulot EA-1814 kondensator (debutanizator kondensatori) ning quvurlararo hududiga beriladi.

EA-1814 kondensator gorizontal ikki yo`lli g`ilofquvurli issiqlik almashgichdir.

Kondensatorda butanlar aylanma suv bilan issiqlik almashish hisobiga sovuydi va kondensatlanadi. Beriladigan aylanma suvning temperaturasi 24-28 °S ni tashkil etadi. Suvning qaytuvchi oqimining temperaturasi 30-34 °S ni tashkil etadi. Suvning qaytuvchi oqimining temperaturasini davriy ravishda nazorat qilish uchun, uning qaytish quvuro`tkazgichida TW-18061 moslamasi o`rnatilgan. Kondensatorning quvurlar hududi va bog`lovchi quvuro`tkazgichlarni bosimning ortib ketishidan himoya qilish uchun, aylanma suvning chiqish quvuro`tkazgichida 700 kPa bosimga mo`ljallangan, PSV-1823 himoyalovchi klapan o`rnatilgan. Suv himoyalovchi klapandan xavfsiz joyga tashlanadi.

Kondensatordan chiqqan 29÷36 °S temperaturadagi butan FA-1806 “ho`llash” suyuqligi sig`imiga beriladi.

Kondensatordan kondensatlanmaydigan komponentlarni davriy ravishda chiqarib tashlash uchun, uning yuqori qismiga, gaz fazani mash`alaga tashlovchi quvuro`tkazgich ulangan.

FA-1806 “ho`llash” suyuqligi sig`imi uglerodli po`latdan yasalgan, hajmi 3,4 $m^3$ bo`lgan gorizontal silindrik apparatdir.

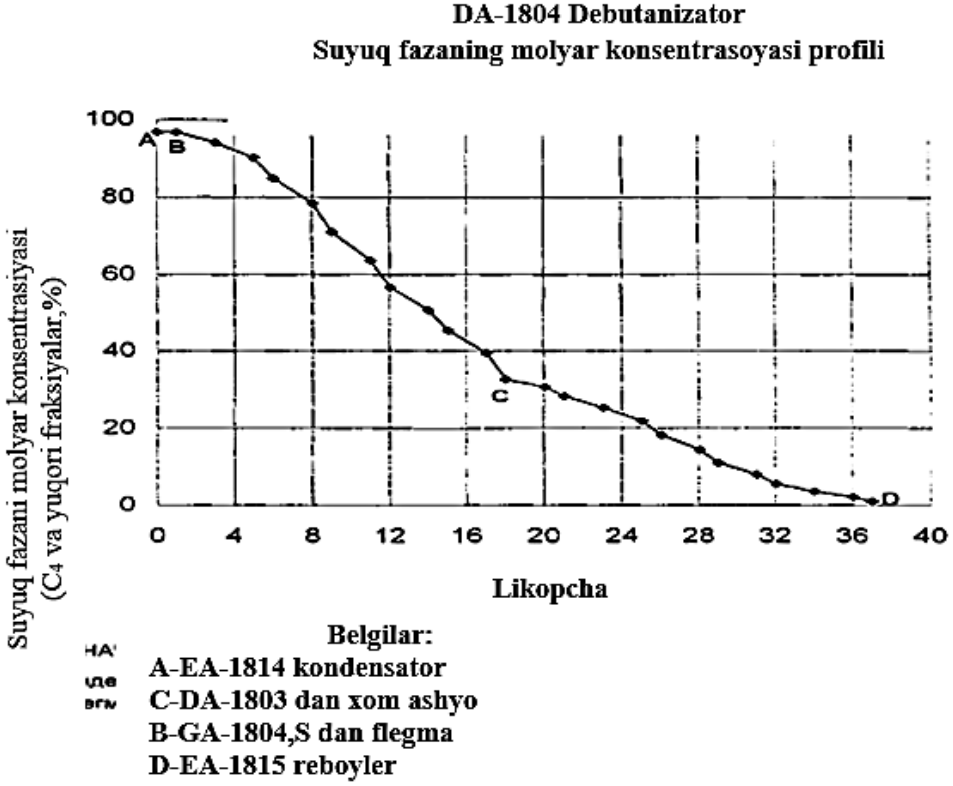
Sig`imdagi suyuqlikning sathi LC-18010 sath me`yorlagich asbobi yordamida, suyuqlikning yuqori “N” va quyi “L” qiymatlarida signalizasiya bilan, omborga chiqariladigan butanning hajmini o`zgartirish yo`li bilan, bir maromda ushlab turiladi. Sig`imdagi suyuqlik sathi joyida LG-18067 sath o`lchagich bilan o`lchanadi.

Separatordagi bosim joyida PG-18081 manometr bilan o`lchanadi.

“Ho`llash” suyuqligi sig`imini bosimning ortib ketishidan himoya qilish uchun, 690 kPa bosimga mo`ljallangan, PSV-1822,S himoyalovchi i klapanlar o`rnatilgan. Butan himoyalovchi klapanlardan “ho`l” mash`ala tashlamalarini yig`ish kollektoriga tashlanadi. 29–36 $^0$S temperaturadagi suyuq butan “ho`llash” suyuqligi sig`imidan GA-1804,S nasoslarning so`rish qismiga beriladi. GA-1804,S markazdan qochma gorizontal nasosdir. (Nasosni ishlatish bo`yicha to`liq ma`lumot “Texnologik nasoslarni ishlatish bo`yicha yo`riqnoma” da keltirilgan).

Nasosning so`rish qismiga predmetlarni tushib qolishi va uning ishdan chiqishini oldini olish uchun suyuq butanni berish quvuro`tkazgichida mexanik filtr o`rnatilgan. To`rning diametri 50 mesh.

Nasoslar korpusidagi bosim joyida PG-18082 va PG-18083 manometrlar bilan o`lchanadi (28-rasm).



28-rasm. DA-1804 debutanizatorning suyuq fazasining molyar konsentrasiyasi profili.

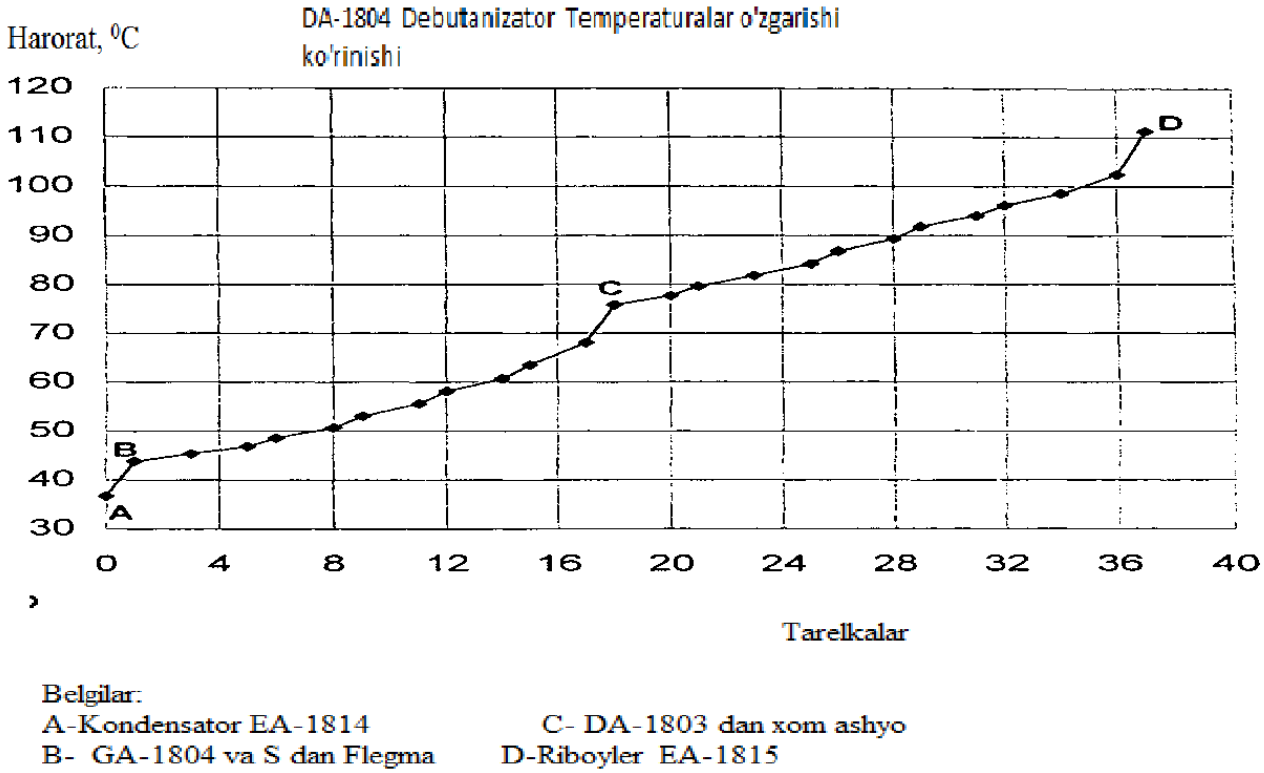
Suyuq butanning FA-1806 “ho`llash” suyuqligi sig`imidan chiqish quvuro`tkazgichida, nasosning so`rish qismida XV-18045 uzgich klapan o`rnatilgan. Klapanni boshqarish (ochish/yopish) DCS dan HS-18045 qaytaulagich bilan amalga oshiriladi. SHuningdek, klapanni joyida RV-18045 tugmacha bilan yopish mumkin. Klapanning yopilishida, ZSO-18045 ulagichning “ochiq” holat signali I-1809 blokirovkani ishga tushiradi, natijada GA-1804,S “ho`llash” suyuqligini beruvchi nasosning ishdan chiqishining oldi olinib, u to`xtatiladi.

Nasosdan chiqqan butan, DA-1804 kolonnaning yuqori qismiga “ho`llash” uchun beriladi. Debutanizatorning 1- tarelkasiga beriladigan “ho`llash” suyuqligining miqdori FC-18022 sarf me`yorlagich asbobi yordamida, ushbu quvuro`tkazgichda o`rnatilgan FV-18022 “NO” sarfni rostlash klapani vositasida rostlanadi tartibga solinadi. FC-18022 sarf me`yorlagich asbobi uchun topshiriq (C_5+yuqori) uglevodorodlarning butandagi konsentrasiyasi asosida beriladi

“Ho`llash” suyuqligi sig`imidagi sathga bog`liq holda butanning bir qismi propan fraksiyasi bilan aralashtirish uchun beriladi. Aralashtirish bo`limiga beriladigan butanning miqdori, “ho`llash” suyuqligi sig`imidagi sathga bog`liq holda, FI-18010 sarf o`lchagich bilan o`lchanadi. Beriladigan butanning miqdori FI-18023 summator bilan o`lchanadi.

Aralashtirilgan propan-butan fraksiyasi (PBF) oqimi saqlash va iste`molchilarga jo`natish uchun tovar parkiga yuboriladi.

Beriladigan tovar butanning tarkibini, davriy ravishda analitik nazorat qilish uchun, ta`minlash suyuqligi berish quvuro`tkazgichida S-1811 namunalar olish nuqtasi o`rnatilgan



29-Rasm. DA-1804 debutanizatorning temperaturalar profili.

C_5+yuqori uglevodorodlar aralashmasidan tashkil topgan quyi qism mahsuloti kolonnnaning quyi qismidagi haydash seksiyasiga beriladi. Uglevodorodlar

aralashmasi 105÷107 °S temperaturada haydash seksiyasidan, termosifon vositasida EA-1815 quyi qism reboylerining quvurlar hududiga beriladi.

EA-1815 quyi qism reboyleri vertikal g`ilofquvurli issiqlik almashgichdir.

Suyuq faza reboylerda, past bosimdagi to`yingan bug` bilan issiqlik almashish hisobiga isiydi. Bug` quyi qism reboylerining quvurlararo hududiga 170°S temperaturada va 500 kPa bosim ostida beriladi. Suyuq fazaning reboylerda isishi natijasida oson uchuvchi uglevodorodlar bug`lanadi, buning natijasida issiqlik almashgichnig butun balandligi bo`yicha uglevodorodlar aralashmasining zichligi kamayadi. Issiqlik almashgichnig haydash seksiyasidagi va quyi qism reboyleridagi mahsulotlarning zichliklari orasidagi farq termosifon jarayonining harakatlantiruvchi kuchi hisoblanadi.

Quyi qism reboylerining quvurlararo hududiga beriladigan bug`ning miqdori, FC-18020 sarf me`yorlagichning pog`onali ishlash rejimida, nazorat tarelkasidagi temperaturaga bog`liq holda topshiriqni qayta belgilab, rostlanadi. Kolonnaning nazorat tarelkasidagi ishchi temperatura 94÷96 °S darajasida ushlab turiladi.

Beriladigan bug`ning bosimi reboylerga kirish joyida PG-18077 manometr bilan o`lchanadi.

Issiqlik almashish jarayonida reboylarda bug` kondensatlanadi, bug` kondensati reboylerdan FA-1811 bug` kondensati sig`imiga yuboriladi.

FA-1811 bug` kondensatini yig`ish sig`imi, hajmi 0,4 $m^3$ bo`lgan vertikal sig`im bo`lib, EA-1815 quyi qism reboylerining bug` kondensatini yig`ish uchun mo`ljallangandir.

Yig`ish sig`imidagi bug` kondensatining sathi, kondensatni yig`ish kollektoriga chiqarish quvuro`tkazgichida o`rnatilgan LV-18013 ”NZ” sathni rostlash klapani vositasida, LC-18013 sath me`yorlagich asbobi bilan rostlanadi. Kondensatning hajmi joyida LG-18066 sath o`lchagich bilan o`lchanadi.

Bug` kondensatini yig`ish sig`imidagi bosim PG-18078 manometr bilan o`lchanadi.

Inert, kondensatlanmagan gazlarning yig`ilib qolishi va quyi qism reboylerining bug` tizimi ishining buzilishini oldini olish maqsadida, uning yuqori qismidan, 12 kg/h miqdorida yuqoridan olinadigan mahsulotni doimiy tashlash amalga oshiriladi. Tashlanadigan mahsulot miqdorining doimiyligi FO-18055 cheklovchi diafragma bilan ta`minlanadi, kondensat bug` kondensatini yig`ish kollektoriga tashlanadi.

Quyi qism reboylerining quvurlararo hududi va bog`lovchi quvuro`tkazgichlarni reboylerga bug`ning kirish quvuro`tkazgichidagi bosimning ortib ketishidan himoya qilish uchun, 1000 kPa bosimga mo`ljallangan, PSV-1818 himoyalovchi klapan o`rnatilgan. Bug` himoyalovchi klapandan atmosferaga tashlanadi.

Quyi qism reboyleriga beriladigan uglevodorodlar oqimining temperaturasini TW-18060 moslamasida o`lchash mumkin.

Reboylerdan chiqqan uglevodorodlar aralashmasining ikki fazali oqimi, 110÷113°C temperaturada, quyi qismning yig`ish seksiyasiga beriladi. Gaz fazasi yig`ish seksiyasidan, haydash seksiyasiga oqib tushayotgan suyuq faza bilan massa almashish jarayonida ishtirok etib, kolonnaning yuqori qismiga ko`tariladi.

Quyi qism reboylerining unumdorligini nazorat qilish uchun, reboylardan chiqayotgan uglevodorodlar oqimining temperaturasini davriy ravishda, quyi qism mahsulotini debutanizator quyi qismiga berish quvuro`tkazgichiga o`rnatilgan TW-18058 moslamasi vositasida, o`lchash imkoni mavjud.

110÷113 °S temperaturadagi suyuq faza – barqaror kondesat (S_5+yuqori uglevodorodlar) kolonna quyi qismining yig`ish seksiyasidan, 410÷420 kPa bosim ostida, sovutish uchun EA-1816 sovutgichning quvurlararo hududiga beriladi.

Yig`ish seksiyasidagi suyuqlikning sathi, sathning yuqori "N" va quyi "L" qiymatlarida signalizasiya bilan, LC-18009 sath me`yorlagich asbobi yordamida o`lchanadi. Yig`ish seksiyasidagi suyuqlikning sathi joyida LG-18065A/B sath o`lchagich bilan o`lchanadi.

CHiqarib olinadigan mahsulot miqdori FC-18026 sarf me`yorlagich asbobining pog`onali ishlash rejimida, kolonna quyi qismidagi sathga (LC-18009) bog`liq holda topshiriqni qayta belgilab rostlanadi. Rostlash quyi qism mahsulotini chiqish quvuro`tkazgichiga o`rnatilgan FV-18026 "NZ" sarfni roslash klapani vositasida, amalga oshiriladi.

Kolonnaning quyi qismidagi bosim PG-18080 manometr bilan o`lchanadi.

EA-1816 sovutgich gorizontal ikki yo`lli g`ilofquvurli issiqlik almashgichdir.

Sovutgichda barqaror uglevodorod kondensati, aylanma suv bilan issiqlik almashish hisobiga, sovuydi. Beriladigan aylanma suvning temperaturasi 24÷28 °S, uning qaytuvchi oqimining temperaturasi 29÷33 °S ni tashkil etadi.

Suvning qaytuvchi oqimining temperaturasini davriy ravishda nazorat qilish uchun, uning qaytish quvuro`tkazgichida TW-18059 moslamasi o`rnatilgan. Kondensatorning quvurlar hududi va bog`lovchi quvuro`tkazgichlarni bosimning ortib ketishidan himoya qilish uchun, aylanma suvning chiqish quvuro`tkazgichida 700 kPa bosimga mo`ljallangan, PSV-1819 himoyalovchi klapan o`rnatilgan. Suv himoyalovchi klapandan xavfsiz joyga tashlanadi.

29÷36 °S temperaturadagi sovutgichdan chiqqan uglevodorod kondensati, tovar mahsulot sifatida. tovar parkiga jo`natiladi.

Uglevodorod kondensatining sovutgichdan chiqishdagi temperaturasi, temperaturaning yuqori "H" qiymatida signalizasiya bilan, TI-18043 termopara yordamida o`lchanadi.

Tovar parkiga beriladigan uglevodorod kondensatining bosimi PG-18079 manometr bilan o`lchanadi.

CHiqarib olinadigan uglevodorod kondensatining sifatini davriy ravishda nazorat qilish uchun, sovutgichdan keyingi quvuro`tkazgichda S-1812 namunalar olish nuqtasi o`rnatilgan.

FA-1806 "ho`llash" suyuqligi sig`imi va GA-1804,S flegma berish nasoslaridan suyuq mahsulotlar suyuq drenaj kollektori (SDK) ga, DA-1804 kolonnasining quyi qismidan esa moyli mahsulotlarni yig`ish tizimiga (6500 zona) tashlanadi.

7.2. TABIIY GAZNI CHUQUR QAYTA ISHLASH BILAN INDIVIDUAL GAZ KOMPONENTLARINI AJRATIB OLISH.

1. Gazkondensati tarkibidan individual gaz komponentlarini ajratib olish;

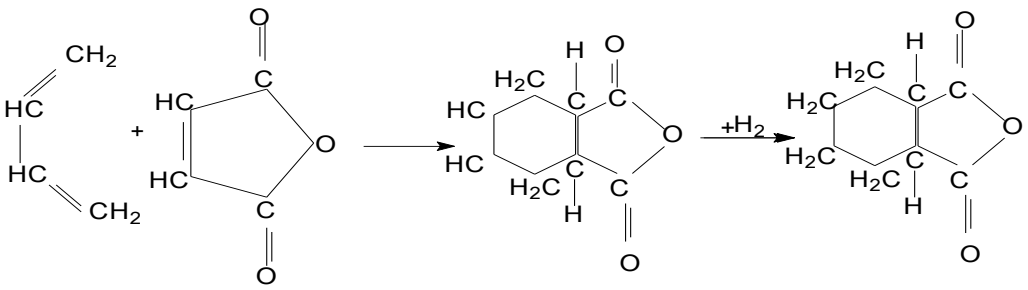
Organik birikmalarni ishlab chiqarish qadimdan boshlangan, ammo u uzoq yillar davomida tabiiy materiallar tarkibidagi mahsulotlarni (qand–shakar,skipidar, o`simlik va hayvon moy va yog`lari va boshqalar) ajratib olishga asoslangan yoki murakkab tabiiy mahsulotlarni oddiy moddalarga (oziq–ovqat mahsulotlarini spirt va sirka, yog`larni sovun va gliseringacha) parchalashga asoslangan edi. XIX asrning o`rtalariga kelib organik kimyo taraqqiyotida yirik muvaffaqiyatlar qo`lga kiritildi. A.M.Butlerovning organik moddalarning tuzilish nazariyasi yaratildi, fizikaviy kimyoviy va texnik fanlarning yutuqlari, toshko`mirni kokslashdan hosil bo`luvchi qo`shimcha mahsulotlarga asoslangan xom ashyo bazasini yaratilishi va boshqalar, organik sintezning paydo bo`lishiga, ya`ni oddiy moddlardan murakkab moddalarni olishga olib keldi. Organik kimyoning dastlabki

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

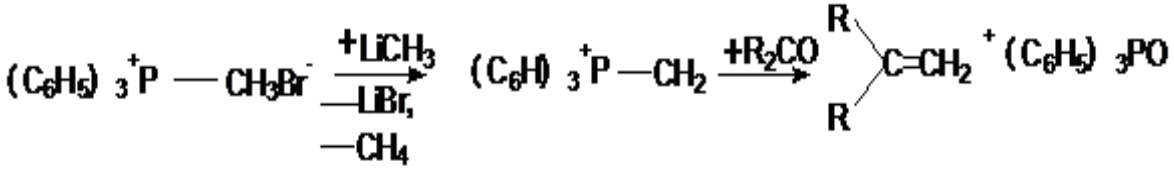
Organik sintez o`z taraqqiyotining boshlang`ich etaplarida oxirgi asosiy mahsulot bilan oraliq yarim mahsulotlar (alkenlar, galogenli hosilalar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar, fenollar, aminlar va boshqalar) ishlab chiqarishni qo`shib olib bordi. Keyinchalik organik sintezdan bir qancha o`ziga xos ishlab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

1) keng ko`lamli ishlab chiqarish, bunda (o`n va yuz ming tonnalab ishlab chiqariladi) sanoatning boshqa tarmoqlari uchun yarim mahsulotlar (masalan, yuqori molekulali birikmalar uchun monomerlar) ishlab chihariladi.

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



Bu reaksiya turli–tuman siklik birikmalardan tortib to murakkab polisiklik sistemalar, masalan, steroid va so`ngra geterosiklik sistemalar kabi ko`pincha yangi sintetik moddalar olishning asosi bo`lib qoldi. Vittig reaksiyasi olefinlar sintez qilishning yangi usulini asosi bo`lib qoldi.



Ular esa ko`pgina mahsulotlar ishlab chiqarish uchun ajoyib xom ashyo xisoblanadi. Fazalararo katalizdan foydalanish organik sintez taraqqiyotida yangi bosqich bo`ldi, bunda reaksion aralashmaga maxsus moddalar-fazalararo ko`chiradigan katalizatorlar (ammoniyli, fosfo-niyli tuzlar, kraun-efirlar) qo`shiladi. Bu moddalar, masalan, anionlarni suvli yoki qattiq fazada organik fazaga ko`chirishga yordam beradi, u erda bular reaksiyaga kirishadi. Fazalararo katalizatorlar samara beradigan reaksiyalar soni juda ko`p va ular karbonionlar ishtirokidagi (Klyayzen, Mixael, Vittig, Xorner va boshqalarning reaksiyalari, S–alkillash, birikish reaksiyasi va boshqalar) barcha reaksiyalarni o`z ichiga oladi. Fazalararo katalizning oksidlanish reaksiyalarida qo`llanilishi istiqbolli hisoblanadi, bunda organik modda suvda oksidlovchi esa organik erituvchida erimaydi. Masalan, benzolda erimaydigan kaliy permanganat oz miqdorda kraun-efir qo`shilganda tarkibida $MnO^{-}_{4}$ ioni bo`lgan kuchli oksidlovchi bo`lib xizmat qiladigan malinali benzol deb ataluvchi moddani hosil qiladi.

Ayniqsa, element organik birikmalarning (1926 yilda borazol, 1963 yilda karboron va uning analoglari 600 ^{0}S gacha issiqlikka chidamli, silikonlar, silikonli kauchuk –60 dan +200 ^{0}S gacha chidamli, fosfororganik birikmalar, ftoroorganik birikmalar, masalan, teflon 400 ^{0}S gacha issiqlikka chidamli) sintezlanishi organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarishga keng yo`l ochib berdi.

Organik sintezga, chiqaradigan mahsulot turlarining (assortimenti-ni) to`xtovsiz kengaytira borish va yangilab borish bilan dinamik rivojlanib, o`sib borish xarakterlidir, ya`ni yangi qurilmalar va jarayonlarni, mukammal texnologiyani ishlab chikarishga kiritish, avtomatlashtirish va mexanizasiyalashtirishning samaradorligi yuqori bo`lgan vositalari bilan ishlab chiqarishni jixozlash va shu kabilar. Organik sintez sanoatning yakin kelajadagi vazifasi bu ishlab chikarishning energiyaga bulgan talabini kamaytirish. Atrof muhitga zararli ta`sirini kamaytirish maqsadida xomashyoni qayta ishlashning samaradorligini oshirish va chiqindi miqdorini kamaytirishdan iboratdir. Organik sintez mahsulotlarini sanoat miqiyosida ishlab chiqirish uchun xar xil reaksiyalardan: galogenlash, sulfolash, nitrolash, oksidlanish–

kaytarilish gidrogenlash va digedrogenlash gidratlash va degidratlash, siklizisiyalash, izomerizasiyalash, kondensatlanish, polemerlanish: eterifikasiya alkillash va boshkalardan keng foydalaniladi. Bunda oddiy moddalardan ancha murrakab bulgan moddalar olinadi (uglerod zanjiri uzaytiriladi). Ba`zi xollarda dastlabki modda molekulasida uglerod sonini uzgartirmay, uning tuzilishini va reaksion qobiliyatini o`zgartirishga muvaffak bo`linadi yoki dastlabki moddaning uglerod zanjirini parchalab yangi mahsulotlar olinadi. Ko`pchilik organik reaksiyalar kinetik sohada ya`ni kinetikasi o`zgarishiga bog`liq boradi va reaksiyaning umumiy tezligi, reaksiyaning tezlik tenglamasi bilan aniklanadi.

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

Jarayonning harakatlantiruvchi kuchi qC reaksiya tartibini ko`rsatuvchi kinetik tenglamaga asosan, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentrasiyalari ko`paytmasiga teng. Tezlik konstantasi esa Arrenius tenglamasiga bo`y so`nadi.

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

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

Maqsadli mahsulot bo`yicha (olinishi maqsad qilib qo`yilgan mahsulot) jarayonning selektivligi, asosiy va qo`shimcha reaksiyalar tezlik konstantalarining nisbatlari bilan aniqlanadi. SHu sababli organik sintez jarayoni intensivlashtirish uchun faqat asosiy reaksiyani tezlashtiradigan yoki ketma–ket boruvchi reaktivlarning me`yorli bosqichlarini tezlashtiruvchi selektiv katalizatorlardan foydalani-ladi. Organik sintezda kimyoviy–texnologik jarayonlarni intensiv-lash usullarini qo`llashda ko`pchilik hollarda dastlabki, oxirgi yoki oraliq birikmalarini barqarorlashtirish bilan chegaralanadi, chunki ular termik parchalanadilar yoki qo`shimcha mahsulotlarga aylanib qoladi. Bunday xollarda jarayonning tezlik konstantasini oshirish uchun katalizator bilan bir qatorda turli ion yoki radikal xarakterdagi, fotosintez, radiasion nurlantirish, lazerli nurlantirish, elektrosintez kabi turli inisiatorlardan foydalaniladi. Masalan, ko`pgina monomerlarni polimerlash uchun turli xildagi peroksidlardan foydalaniladi, yuvish vositasining tarkibiy qismlaridan birini olish uchun ultrabinafsha nurlar bilan nurlantirib, sulfoxlorlanadi, polimerlarni «tikish» va kauchukni vulkanlashda radiasion nurlan-tirishdan foydalaniladi.

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

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

Organik sintez o`z taraqqiyotining boshlang`ich etaplarida oxirgi asosiy mahsulot bilan oraliq yarim mahsulotlar (alkenlar, gelogenli hosilalar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar, fenollar, aminlar va boshqalar) ishlab chiqarishni qo`shib olib

bordi. Keyinchalik organik sintezdan bir qancha o`ziga xos ishlab chiqarishlar: plastmassalar, sintetik kauchuklar, kimyoviy tolalar, bo`yoqlar, dori–darmonlar texnologiyalari ajralib chiqdi.

Gazkondensati tarkibidan individual gaz komponentlarini ajratib olish.

Gaz kondensati. Gaz konlaridan olingan gaz yonilg`ilari tarkibida ko`pincha uglevodorodlarning ancha og`ir fraksiyalari mavjud bo`ladi, ular gaz bosimi ortganda va harorati pasayganda oson suyuqlanadi. Gaz kondensatlari deb atalmish ushbu fraksiyalar neftdan olinadigan standart suyuq yonilg`ilar o`rnida, mazkur yonilg`ilar kamyob bo`lganda yoki iqtisodiy muloxazalarga ko`ra ishlatilishi mumkin.

O`rta Osiyo gaz konlaridan olinadigan $1m^3$ gazning tarkibidan 15—170 $sm^3$ suyuq gaz kondensatlari olinadi. Albatta, gaz kondensatlarini IYODlarni deyarli qayta o`zgartirmagan holda qo`llash maqsadga muvofiq, bo`ladi. Gaz kondensatlarini qo`llash dvigatelning texnik-iqtisodiy ko`rsatkichlarini suyuq yonilg`ilarga nisbatan pasaytirmasligi lozim. Gaz kondensatlarining muhim tomoni ishlab chiqarishning arzonligi, saqlaganda xossalarining o`zgarmasligi, xususiyatlari va tarkibining doimiyligidadir. O`rta Osiyo mazkur yonilg`ilarni eng ko`p etkazib beradigan mintaqa bo`lib, nafaqat o`z talablarini, balki Ural, Qozog`iston va Markaziy xududlarni ham ta`minlaydi. Turli konlardan olinadigan gaz kondensatlarining tarkibida uchqun bilan yondiriladigan IYOD talablariga javob beradigan engil gaz kondensatlari va dizellarda qo`llash mumkin bo`lgan og`ir gaz kondensatlari mavjud bo`ladi. O`rta Osiyo regioniga mansub bo`lgan bu ikki turkum gaz kondensatlarining ba`zi bir xususiyatlarini ko`rib chiqamiz. Har ikki turkum uchun umumiy jihatlar shuki, gaz kondensatlari tarkibida cheksiz birikmalar mavjud emas va ular aromatik, naften hamda parafinli uglevodorodlardan tarkib topgan.

Engil gaz kondensatlari Muborak, Gazli, Uchqir va boshqa konlardan olinadi. Ular benzinlarga nisbatan past haroratda qaynay boshlaydi, bu o`z navbatida IYOD ta`minlash tizimida bo`r tiqinlari paydo bo`lishiga moyillikni kuchaytiradi.

Biroq maxsus tadqiqotlar shuni ko`rsatadiki, zamonaviy IYODlarning ta`minlash tizimida bo`r tiqinlari hosil bo`ladigan harorat mashinalarning O`rta Osiyo sharoitlarida ishlaganida yuzaga keluvchi odatdagi qiymatdan biroz yuqori bo`lar ekan.

Gaz kondensatlari uncha yuqori bo`lmagan antidetonasion xususiyatlarga ega bo`lib, ularning oktan soni 54—58 oralig`ida bo`ladi. Birok, TES qo`shish xisobiga gaz kondensatlarining oktan sonini o`rta sifatli benzinlarnikiga tenglashtirish mumkin. Gaz kondensatlarini yuqori oktanli benzinlar bilan aralashtirib, ularning detonasiyaga chidamliligini zamonaviy IYODlar talab qilinadigan darajagacha oshirish mumkin. Bu holda gaz kondensatlaridan foydalanish sof benzinga bo`lgan talabni 50—60 % kamaytiradi.

71-jadvalda gaz kondensatlarining ba`zi xossalari keltirilgan.

71-jadval. ***Gazokondensatning fizik-kimyoviy xossalari***

Ko`rsatkichlar	Gaz kondensatlari			GOST 302-82 bo`yicha yozgi (YO) dizel yonilg`isi
	I	II	I	
Setan soni	43	53	52	kamida 45
Fraksiya tarkibi,°S: qaynay boshlash harorati	103	111	140	—
50 % qaynash harorati	151	201	208	280 dan past
qaynash oxiridagi harorat	292	350	345	360 dan past
20°Sdagi kinematik qovushoqligi, mm^2/s	1,2	1,7	2,1	Z,0...6,0
Oltingugurt miqdori, % :				
umumiy	0,02	0,02	0,02	ko`pi bilan 0,2 %
merkaptanli	0,0001	0,0001	0,0001	ko`pi bilan 0,01%

Gaz kondensatlarining qovushoqligi benzinlarnikiga yaqin bo`lganligi uchun IYOD ta`minlash tizimini konstruktiv jihatdan o`zgartirish talab qilinadi. Maxsus tajribalar engil gaz kondensatlarining etarli darajada barqaror ekanligini hamda ularni saqlash paytida isroflar (bug`laanish tufayli) yuqori emasligini ko`rsatdi.

Og`ir gaz kondensatlari Respublikamizning qator gaz konlaridan olinadi. Tajribalar shuni ko`rsatadiki, ularda dizel yonilg`isiga qaraganda engil fraksiyalari ko`proq ekan. Bu jihat dizelning ishga tushish xususiyatlarini yaxshilashi va o`z-o`zidan alangalanishigacha bo`lgan davrda yonish kamerasida bug`lanishni jadallashtirishga olib kelishi kerak. SHu bilan birga, smolali qoldiqlar, ishlatilgan gazlarda tutun hosil qiladigan og`ir fraksiyalar miqdori mazkur gaz kondensatlarida standart yonilg`iga qaraganda sezilarli darajada kam bo`ladi va u dizel xususiyatlariga ijobiy ta`sir ko`rsatadi. Ko`pgina gaz kondensatlarining setan soni 40—65 oralig`ida, ya`ni dizel yonilg`inikiga teng yoki biroz yuqori bo`ladi. Bu jihat odatdagidek rostlashlarda IYOD-ning ancha ravon ishlashini ta`minlaydi. Gaz kondensatlarining zichligi va qovushoqligi, odatda, dizel yonilg`isinikidan kam bo`ladi, bu esa dizel yonilg`isiga mo`ljallangan yonilg`i tizimidagi sikl davomida beriladigan yonilg`i miqdorining biroz kamayishiga va purkash bosimining pasayishiga olib kelishi mumkin. Agar dizel ko`rsatkichlari andoza yonilg`ilarda ishlagandagi ko`rsatkichlardan sezilarli darajada yomonlashadigan bo`lsa, gaz kondensatlarining qovushoqligini maxsus quyuqlashtirgichlar, masalan, poliizobutilen yoki dizel yonilg`isi qo`shib oshirish mumkin. Natijada standart yonilg`iga bo`lgan talab 40—50 % kamaddi.

Qator gaz konlaridan olinadigan gaz kondensatlari tarkibida eng zararli modda — oltingugurt bo`ladi. Ba`zi hollarda ularning miqdori 3 % gacha etadi va bu gaz kondensatlarini IYODlari uchun yonilg`i sifatida ishlatishni cheklab qo`yadi. Gaz kondensatlari tarkibidagi oltingugurtni kamaytirish uchun maxsus texnologiya

qo`llash talab etiladi, bu esa gaz kondensatlari ishlab chiqarishni qimmatlashtiradi. Biroq, O`rta Osiyo regionida ishlab chiqariladigan gaz kondensatlarining tannarxi IYODlarida qo`llaniladigan standart yonilg`ilarnikidan bir necha marta arzonga tushadi. CHunki gaz kondensatlaridan gaz konlari yaqinidagi tuman-larda foydalaniladi, shuning uchun tashib keltirishga sarflanadigan xarajatlar standart yonilg`ilarnikiga nisbatan kam bo`ladi.

7.3. NEFTNI DESTRUKTIV QAYTA ISHLASH JARAYONI.

Neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari.

Neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari kreking va riforming nomi bilai ataladi.

Krekingni 2xil turi mavjud- termik va katalitik. Destruktiv qayta ishlashga berilayotgan dastlabki xom ashyoga va jarayonni olib borish sharoitiga qarab gazning mikdori va tarkibi keng doirada o`zgarib turishi mumkin.

Termik kreking maqsadi -«xom» nef! fraksiyasini fiqat-termik yo`l bilan destruksiya kilishdir, bunda xom ashyo sifatida ko`pincha gazoil deb ataladigan 200-400°S fraksiya ishlatiladi. Bunda ikki yo`l bilan erishish mumkpi: bug`' fazada (t=580-650ºS, R=5-10at) kreking yo`li bilan va aralash fazada (t-350-500$^0$S, R=25-70at) kreking bilan. Bnrinchi xolda olefiilarga boy bo`lgan ko`p (30% gacha, xom ashyoga nisbatan gaz hosil bo`ladi; ikkinchi holda gazning salmog`i kamroq 10-12%, xom ashyoga nisbatan ,u kamroq(15% olefinlardan iborat bo`ladi.

Termik krekingning boshqa bir ko`rinishi bo`lgan va benzinlarni antidetasion xususiyatlarni yaxshilashga yo`naltirilgan yuqori qaynovchi benzin fraksiyalarni termik riformingidir. Uni 550-600º S temperaturada va 40 at bosimda olib boradilar. Gazlar termik riformiigda ancha ko`p mikdorda, o`rtacha 16-17 og`irlik %da (boshlang`ich xom ashyoga nisbatan) hosil bo`ladi.

Termik kreking o`z o`rnini yuqorirok oktan sonli benzin olib boruvchi katalitik krekinga bo`shatib bermokda. Jarayon t=450°S temperaturada va 1-15 at bosimda alyumosilika katalizatorlari ($Al_2O_3$-$SiO_2$,) ishtirokida olib boriladi. Katalitik kreking gazlarida ayrim xollarda termik krekingdagiga nisbatan ancha ko`proq olefin uglevodorodlar mavjud bo`ladi. Katalitik krekingda $C_3$ va $C_4$ uglevodorodlar va izotuzilishga ega bo`lgan uglevodorodlar ko`proq bo`ladi.

Katalitik krekingning boshqa bir ko`rinishi bo`lgan katalitik riforming gazlari asosan vodorod (90% gacha) va to`yingan glevodorodlardan iborat. shu sababli u gaz xolidagi olefinlar olish manbai bo`lib xizmat qilaolmaydi. Ushbu jarayon benzinlarni antidetonasion xususiyatlarini yaxshilashga va aromatik uglevodorodlarni olishga yo`naltirilgan. SHunday qilib neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari gaz xolidagi olefin uglevodorodlarni olish uchun xizmat qilishi mumkin, biroq neftni destruktiv qayta ishlash gazlaridan etilenni ajratib olish, uni gazlardagi mikdori quyi bulganligi bois, maqsadga muvofik, emas.

Olefin uglevodorodlarni olishning maxsus usullari neftkimyo uchun ko`proq axamiyat kasb qilidi.

Gaz xolidagi olefinlarni olishning maxsus usulidir.

Xozirgi vaqtda neftkimyo sanoatini gaz xolidagi olefin uglevodorodlar bo`lgan talabini qondiruvchi asosiy jarayon -piroliz jarayonilir. «Piroliz» tushunchasini yuqori temperaturadagi kreking bilan bog`laydilar.

Pirolizga uchratilayotgan xom ashyoga bog`liq xolda jarayonlarni quyidagicha farqlaydilar:

2) suyuq neft asosidagi xom ashyoni pirolizi: kuyi oktan sonli gaz xolidagin va to`g`ridan-to`g`ri xaydalganp benzinlarnp katalitik riformingdan keyin aromatikasi ajratib olingandan rafinatlarni, kerosin-gazoyl fraksiyasini og`ir neft asosidagi qoldiklarni va xattoki ieftni o`zini krekingi.

Piroliz jarayonining «chuqurligi» uch asosiy faktorlarga bog`lik: kontakt vaqti, temperatura va uglevodorodlarning parsial bosimiga.

Eng afzallari quyidagilar: kichik kontakt vaqti katta bo`lmagan parsial bosim va ushbu xom ashyo turiga mos maksimal temperatura.

Xom ashyoning guruh tarkibi quyidagicha tasir ko`rsatadi. Olefinlarni olish uchun eng afzali -parafin uglevodorodlar bo`lib, ayniqsa normal tuzilishga ega bulsa. Ular olefinlarni maksimal miqdorda beradilar. Aromatik uglevodorodlar maqsadga muvofiq emas, chunki ular yuqori koks xosil kilishga va polikondensasiya reaksiyalariga moyildirlar. Naften uglevodorodlar degidrirlash va yon zanjrni uzilish reiaksiyalariga moyil-bu, bir tarafdan (aromatika xoli uchun xam zichlashish reaksiyalariga olib keladi), ikkinchi tarafdan alkil zanjirni kreking hisobiga olefinlarni xosil bo`lishiga olib keladi.

Xom ashyoning fraqsiyali tarkibi „uzini quyidagicha ta`sirini o`tkazadi: xom ashyo ogirlashnshi oqibatida S-S, opefinlarning xosil bo`lish salmog`i kamayadi. koks qosiya bo`lnshi ortadi. Boshqa tarafdan esa OYAfrOK. bulgai xom ashS pirodizga osonroq uchraidi. birok, kui mtnuyurda yoniki maxsulotlar beradi.

Neftkimyo sintezn sanoati uchun gaz holidagi olefinlarni etkazib beruvchi eng axamiyatli usul gaz holidagi xom sshyoni piroliz qilish usuli bo`lib, bunda xom ashyo sifatiga tabiiy va yo`ldosh gazlar yoki neftni qayta ishlashda hosil bo`ladigan gaz fraksiyalari ishlatiladi.

Etilenni olishda eng ma`qul xom ashyo -etan va propandir.

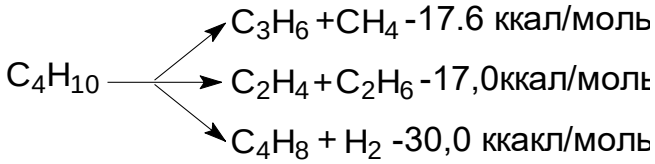
Metan pirolizga eng qiyin uchraydigan xom ashyodir: uning pirolizi 700ºS dan yuqorida boshlanadi. 1000-1200°C da undan etilen va asetilen olish mumkin; 1200ºC dan yuqorida temperatura piroliz maxsuloti asetilendir.

Etanni pirolizida eng ma`quli 750-850ºC temperaturadir; bunda etilen eng ko`p miqdorda xosil bo`ladi.

Propanni piroliz qilinganda (t= 700-800°C) maxsulot tarkibida eng ko`pi etilen va metandir, chunki C-C bog`i C-H bog`iga nisbatan engilroq uziladi:

$$C_3H_8 \text{ ----} \rightarrow C_2H_4+CH_4$$

Butanni pirolizi 400°C dan boshlanadi va quyidagi uch yo`nalishda boradi.



Keltirilgan tenglamilardan ko`rinib turibdiki, birinchn ikki reaksiya kamrok issiklik sarfi bilan ketadi va shu sababli nisbatan quyi temperaturada olib boriladi: butanni pirolizi 400°C da boshlanadi; degidrirlash faqat >600ºC temperaturada ketadi.

Amalda piroliz uchun individual uglevodorodlar emas, balki tabiiy va yo`ldosh gazlar yoki neftni qayta ishlashda xosil bo`ladigan gaz fraksiyalari ishlatiladi.

Biroq, individual uglevodorodlar uchun keltirilgan qonuniyatlar sanoat fraksiyalari uchun xam ko`llanilishi mumkin.

ADABIYOTLAR

1	Salimov Yu.J. va boshq. Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi. O’quv qo’llanma. T.: Cho’lpon, 2006.
2	Bozorov F.P., Xujaqulov A.F. Neft va gazkondensatni qayta ishlash texnilogiyasi. O’quv qo’llanma. T.: Muxarrir, 2018.
3	А.К.Мановян «Технология первичной переработки нефти и природного газа».Москва «Химия», 2001г. -568 с.
4	Первая Российская конференция по технологиям нефтепереработки./ Документация конференции, 25-27 сентября 2001 г. Москва
5	Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: учеб.- метод. комплекс.Ч.1.Курс лекций/ сост. и общ. ред. С.М. Ткачева.- Новополоцк : ПГУ,2006. -392 с.
6	Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп-бизнез». -М.: 2001. С. 244.
7	Доналд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. -М.: 2001. С. 416.
8	Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. в 2-х кН.: Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловын процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. -400 с.: ил.
9	Страна мира, цифры и факти. Справочник, 2000. 206с.
10	Соколов Р.С. Химич. технология т.1 и 2. – М.: Владос. 2000.
11	Справочник современных нефтехимических процессов. Нефтегазовые технологии №3, 2001 г.
12	Щелкачев В.Н. Отчественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. -М.:-Недр. 2002. С. 132.
13	Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа:

	Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672с
14	Голубева И.А., Григорьева Н.А., Жагфаров Ф.Г. Практикум по газохимии: Учебн. пособие/Под ред. А.Л. Лапидуса. – М.: РГУ нефти и газа, 2004. - 143 с.
15	А.Л. Лапидус, И.А. Голубева, Ф.Г. Жагфаров. Газохимия. Ч.I. первичная переработка углеводородных газов. –М.: ГРУ Нефти и газа им. И.М Губкина. 2005. -256 с.
16	А.Л. Лапидус, И.А. Голубева, Ф.Г. Жагфаров. Газохимия. Ч.II. первичная переработка углеводородных газов. –М.: ГРУ Нефти и газа им. И.М Губкина. 2005. -280 с.
17	S.M. Turobjonov, O.G'.Azimov, B.O. Obidov. Neftkimyoviy sintez asoslari. O'quv qo'llanma. -Toshkent. ToshDTU. 2005, 162 b.
18	S.M. Turobjonov, O.G'.Azimov, B.O. Obidov. Kimyoning maxsus boblari. O'quv qo'llanma, -Toshkent: ToshDTU, 2007, -116 b.
19	O.G'.Azimov, X.S. Tojimuxamedov, U.Ch. Axmedov. Neft kimyosi asoslari. O'quv qo'llanma. –Toshkent: Universitet, 2013. 224 b.
	Internet saytlar:
1	http://www.muctr.ru/newht
2	http://www.softline.ua/pr
3	http://www.chem.msu.su/ru
4	http://chem.kstu.ru/butlerov
5	http://goodgoods.ru/shop/book.html
6	http://knorus.ru/cgi-bin/book.
7	http://www.u-g.ru
8	http://www.gubkin.ru/
9	http://www.samgtu.ru/
10	http://www.muctr.ru/
11	http://grid.ecoinfo.ru/
12	http://db.icsti.su/
13	http://old.gubkin.ru/chem
14	Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)
15	www.google.ru
16	www.yandex.com
17	www.rambler.com

MUNDARIJA

KIRISH **3**

I. "NEFT VA GAZ KIMYOSI" FANININIG MAZMUNI, PREDMETI VA METODI **4**
I.1. NEFT VA GAZ SANOATI HAQIDA MA'LUMOT 4
I.2. NEFT VA GAZNING PAYDO BO'LISHI TO'G'RISIDA TUSHUNCHA 10
I.3. NEFT VA GAZNING UMUMIY XOSSALARI. 20
I.4. NEFT VA GAZNI KOMPONENTLARGA AJRATISH USULLARI. 33

II. NEFT VA GAZ TARKIBINI FIZIK-KIMYOVIY USULLARDA TEKSHIRISH 46
2.1. II.1. NEFT VA NEFT MAHSULOTLARINI TARKIBINI FIZIK–KIMYOVIY USULDA TEKSHIRISH 46
II.2. YADRO MAGNIT REZONANSI (YAMR) USULINING NAZARIY ASOSLARI. 52

III. NEFTNING KIMYOVIY BIRIKMALARI. 73
III.1. NEFT VA YO'LDOSH GAZLARDAGI ALKANLARNING MIQDORI 73
III.2. ARENLAR VA NEFTNING GIBRID UGLEVODORODLARI. .... **Ошибка! Закладка не определена.**
III.3. NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASHDA HOSIL BO'LADIGAN TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR. 119
III.4. NEFT TARKIBIDAGI GETEROATOMLI BIRIKMALAR VA MINERAL KOMPONENTLAR 131

IV. NEFT VA GAZ SANOATIDA TERMIK TERMOKATALITIK JARAYONLAR. 137
IV.1. NEFT TARKIBIDAGI UGLEVODORODLARINING TERMIK O'ZGARISHLARI .. 137
IV.2. NEFT VA GAZ TARKIBIDAGI UGLEVODORODLARNING TERMOKATALITIK O'ZGARISHLARI. 161
IV.3. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA GIDROGENLASH JARAYONLAR 193
IV.4. NEFT VA GAZ MAHSULOTLARINI TOZALASH. 213

V. TABIIY GAZ TARKIBIDAGI OLTINGUGURTLI MODDALARNING FIZIK-KIMYOVIY XUSUSIYATLARI. **224**
V.1. NEFTNING OLTINGUGURT VA AZOT SAQLAGAN BIRIKMALARI. 224
V.2. GAZLARNING TURLARI. GAZLARNI TOZALASH USULLARI. 240
V.3. TABIIY GAZNI QAYTA ISHLASHGA TAYYORLASH. 245

VI. ASOSIY ORGANIK SINTEZNING XOM ASHYO VA JARAYONLARI 249
VI.1. TABIIY GAZNI ZARARLI QO'SHIMCHALARDAN TOZALASH. **Ошибка! Закладка не определена.**
VI.2. TABIIY GAZNI CHUQUR QAYTA ISHLASH BILAN INDIVIDUAL GAZ KOMPONENTLARINI AJRATIB OLISH. 260
VI.3. NEFTNI DESTRUKTIV QAYTA ISHLASH JARAYONI. 265

Muharrir: Sidikova K.