

10-ma'ruza Пиролиз

Углеводородлар термик парчаланишининг қонуниятлари маълум даражада термик крекинг шароитидан (470–540 °C) пиролиз шароитида (700–1000 °C) ўтганда ўзгаради. Ҳарорат жараён механизмига ва маҳсулотлар таркибига таъсир кўрсатади.

Пиролиз ва крекингда содир бўладиган йиғинди реакцияларни қуйидаги учта гуруҳга бўлиш мумкин:

1) алкенларнинг ҳосил бўлишига олиб келадиган крекинг ва дегидрогенланишининг бирламчи реакциялари;

2) алкенлар ўзгаришининг иккиламчи реакциялари полимерланиш ва конденсацияланиш;

3) пироуглерод, водород ва қисман ацетилен ҳосил бўладиган тўғридан– тўғри молекуляр парчаланиш реакциялари.

Пиролизнинг юқори ҳароратлари шароитида молекулаларнинг жуда юқори энерготўйинганлигида радикаллар концентрацияси ошади. Бу занжир узунлигининг камайишига ва радикал– занжирли бўлмаган парчаланиш ролининг ошишига олиб келади. Радикал–занжирли бўлмаган парчаланишда айрим углеводородлар бир– бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда парчаланадилар.

Ҳароратнинг ошиши фаолланиш энергиясининг қийматлари анча юқори бўлган реакцияларни тезлаштиради, бунинг натижасида радикалларнинг турли реакциялар орасидаги нисбат ўзгаради. Энергияни кам талаб қиладиган бирикиш реакцияларига нисбатан радикаллар парчаланишининг энергияни кўп талаб қиладиган реакцияларнинг

ахамияти ошади. Алкенлар ўзгаришларининг иккиламчи реакцияларига ҳарорат ҳам таъсир кўрсатади. Фаолланиш энергиясининг анча паст қийматлари билан характерланадиган алкенларнинг конденсацияланиш реакцияларига нисбатан юқори фаолланиш энергияси билан амалга ошадиган алкенларнинг парчаланиши ҳарорат ошиши билан анча тезлашади. Ва ниҳоят ҳарорат пиролиз реакцияларнинг асосий гуруҳлари орасидаги нисбатни белгилайди. (бирламчилар, иккиламчилар ва пироуглеродларнинг ҳосил бўлиши). Бу реакция турларининг фаолланиш энергияси қийматларини қуйидаги қаторга жойлаштирилиш мумкин:

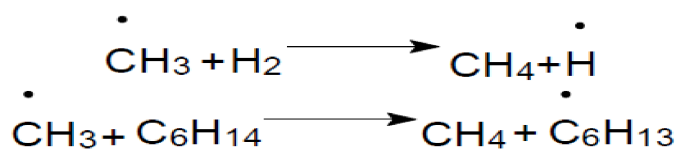
$$E_3 > E_1 > E_2$$

Бу ерда E_1 –бирламчи реакцияларнинг фаолланиш энергияси; E_2 – иккиламчи реакцияларнинг фаолланиш энергияси; E_3 –элементи парчаланишнинг фаолланиш энергияси.

Агар термик жараённинг мақсадли вазифаси алкенларни олиш бўлса, унда реакцияни юқори ҳароратда ўтказиш керакки бирламчи реакцияларнинг тезлиги иккиламчи жараёнларнинг тезлигидан юқори бўлсин. Аммо ҳароратни 900 °C дан юқори кўтариш мақсадга мувофиқ эмас, чунки бунда маълум даражадаги тезлик билан парчаланиш реакциялари бошланади.

Паст молекулали алкенларни олиш учун жараённи пастроқ босимда ўтказиш керак. Реакцияларнинг кам давом этишини таъминлаш учун хомашё оқимининг катта тезликларини талаб қилувчи жараённинг технологик хусусиятлари анча катта гидравлик қаршиликларини енгиш билан боғлиқ, бунинг учун реакцион змеевикга кириш жойида оширилган босимни вужудга келтирадилар. Углеводородлар босимининг пасайишини хомашёни инерт моддалар (одатда сув буғи билан) ёрдамида суюлтириш билан эришилади.

Углеводородлар пиролизининг тезлиги молекуляр водород иштирокида ошади. Атомар водород билан бир қаторда пиролизнинг занжирли жараёнини олиб борадиган метил радикали молекуляр водород иштирокида иккита параллел бўйича тасирлашади водород молекуласи ва дастлабки углеводород, масалан гексан билан:



827 °C ҳароратда биринчи реакциянинг тезлик константаси иккинчисиникига қараганда бир тартиб юқори ($\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{14}$) концентрацияси бир ҳил бўлганда). Метил радикалининг алкенлар билан реакцияси тезлиги водород билан ўзаро таъсир тезлигидан пастдир (1–бутен учун тезлик константаси 4 мартага фарқ қилади).

Ҳосил бўлаётган атомар водород хомашё углеводородларининг молекулалари билан таъсирлашади. Бу реакциянинг тезлик константаси углеводородларнинг метил радикали билан ўзаро таъсир тезлик константасида 2–3 тартибга кўпдир. Натижада молекуляр водород пиролиз йиғинди жараёнининг гомоген катализатори ролини ўйнайди. Бундан ташқари, у винил радикаллари билан таъсирлашиб диенлар ҳосил бўлиш реакциясини маълум даражада енгади ва уларни этиленга бирикишини олдини олади. Бунинг натижаси

бўлиб конденсациянинг оғир маҳсулотларининг чиқишининг пасайиши ҳисобланади.

Нефт коксининг ҳосил бўлиши

Кокс суюқ фазали термик жараёнларида ҳосил бўлади. Бир қатор ҳолларда масалан термик крекингда у ноҳуш қўшимча маҳсулот бўлиб ҳисобланади. Бошқа томондан ҳалқ ҳўжалигида катта аҳамиятга эга бўлган кокс олиш учун махсус ишлаб чиқилган жараёнлар мавжуд. Уни қайтарувчи сифатида кимёвий технологияда, анод ишлаб чиқариш учун металлургия, авиацион ва ракета техникасида (Be_2C ; TiC), абразивлар ва ўтга чидамлиларни ишлаб чиқариш (SiC ; B_4C ; TiC), ядро энергетикасида (B_4C , ZrC), конструкцион углерод-графитли материалларни олиш учун қўллайдилар.

Нефт кокс бу углероднинг микдори юқори зичлиги 1400–1500 кг/м³ бўлган қаттиқ моддадир. Коксдаги C:H нинг атом нисбати 1,1–4 ни ташкил қилади. У нефт қолдиқларини суюқ фазали термик қайта ишлаш натижасида қуйида схема бўйича ҳосил бўлади:

Аренлар → смолалар → асфальтенлар → кокс → графит

Алкан, циклоалкан ва алкенлар ҳам кокс ҳосил қилишига қобилятлидир, аммо бевосита эмас, балки чуқур ўзгаришлар ва ароматлаш жараёнида.

Аренларни коксга сўнгра эса графитга ўтиши термодинамик нуқтаи назардан қонуниятлидир, чунки у эркин энергия сатҳининг пасайиши билан содир бўлади. *Бензол → нафталин → антрацен → пирен → графит* каторида битта углерод атомига эин энергиянинг заҳираси (кЖда) қуйидаги тартибда камаяди: 20,6 → 19,8 → 18,8 → 16,8 → 0.

Кокс олиш учун хомашё бўлиб оғир нефт қолдиқлари хизмат қилади. Коксда (400–500 °C) оғир нефт қолдиқлари асосий компонентларининг (мойлар, смолалар, асфальтенларнинг) қуйидаги ўзгаришлари содир бўлади:

- мойларнинг парафин–нафтенли қисми суюқ ва газ ҳолидаги маҳсулотларгача крекингланади. Мойларнинг моно–ва бицикло–ароматик углеводородлари иккита йўл билан таъсирлашади. Парафин–нафтенли углеводородлар каби улар крекингга дучор бўлиши мумкин. Шу билан бирга молекулаларда ҳаракатчан водород атомли нафтен ҳалқаларининг борлиги туфайли водородни қайта тақсимлаш реакциялари ҳам содир бўлиши мумкин. Бу жараён натижасида молекуланинг бир қисми тўйинган углеводородларга айланади ва крекингланади, бошқа қисми эса анча ароматли бўлиб асфальтенларнинг қаттиқ фазасини тўлдиради.

Смолалар газ ҳолдаги ва суюқ маҳсулотларгача қисман крекингланади. Смолалали компонентларнинг асосий қисми эса деалкилланади ва кислород сақлаган функционал

гуруҳларни йўқотади. Бунинг натижасида ароматиклик даражаси ошади ва смолалар асфальтенларга айланади. Ҳарорат 300°C дан юқори бўлганда асфальтенлар газ, суюқ маҳсулотлар ва коксинг ҳосил бўлиши билан парчаланадилар. Нефт ва унинг қолдиқларида асфальтенлар сольватли қобиқ борлиги туфайли майин дисперсли ҳолатда бўлади. Кокслаш шароитида асфальтенлар сольватли қобиқдан (у крекингга дучор бўлади) маҳрум бўладилар, алкил ўринбосарларини ва функционал гуруҳларни йўқотадилар. Молекулалар орасидаги масофа кичраяди, ассоциатлар ихчамроқ бўлади, уларнинг дисперсли тортишиш энергияси ошади, бунинг натижасида улар бирин–кетин водородни йўқотган сари карбенлар, карбоидлар ва коксга айланади.

Рентгенографик таҳлил маълумотларига кўра кокс тузилиши ва ўлчамлари билан асфальтен ассоциатларига ўхшаган тартибсиз жойлашган уч ўлчамли тартиблашмаган кристаллитларнинг агрегатларидан таркиб топган бўлиб, қатламлар орасидаги масофа эса кичикроқ ($0,348\text{--}0,350$ н.м.) бўлади. 400°C дан бошлаб қатламли блок тузилишларининг қалинлиги ошади, бу асфальтен янги ҳосил бўлаётган молекулалари ҳисобига кристаллитларнинг қуриб битказилиши билан тушунтирилади. Коксда водороднинг борлиги мумкин метил ўринбосарларнинг ҳам графитга ўхшаган уч ўлчамли тартиблашган тузилишни ҳосил бўлишига имкон бермаётгандир. Бундай тартиблашиш барча водород деярли чиқариб юборилгандан кейин $1200\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ дан юқори бўлган ҳароратда вужудга келади.