

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ ҲУЗУРИДАГИ ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА
РАҲБАР КАДРЛАРИНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ ТАШКИЛ ЭТИШ
БОШ ИЛМИЙ-МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ПЕДАГОГ КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

“Тасдиқлайман”

ТДТУ ҳузуридаги педагог кадрларни қайта
тайёрлаш ва уларнинг малакасини ошириш
тармоқ маркази директори

Н.Э.Авезов _____

“ ___ ” _____ 2015 йил

**НЕФТЬ ВА ГАЗ КИМЁСИ МОДУЛИДАН
ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА**

Ишлаб чиқди: т.ф.д У.А. Зиямухамедова

ТОШКЕНТ -2015

МУНДАРИЖА

ИШЧИ ЎҚУВ ДАСТУР	3
МАЪРУЗА МАТНЛАРИ.....	8
1 - Маъруза Нефть углеводли моддаларни пайдо бўлиши тўғрисида замонавий тушунчалар. Нефтларни синфлаш	8
2 – Маъруза Нефтни физикавий – кимёвий хоссалари ва уларни замонавий тахлил усуллари.....	20
3 - Маъруза Нефть маҳсулотларни элемент ва группа таркиби	26
4 - Маъруза. Нефть маҳсулотларини ташкил этувчи углеводородлар ва уларни ёқилғилар сифатига таъсири.	30
5- Маъруза Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар.	54
6-Маъруза Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар.	76
АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ	86
1-мавзу: Нефть таркибидаги алканлар циклоалканлар (4 соат).	86
2-мавзу: Нефтнинг элементли кимёвий таркиби (4 соат).	87
3-мавзу: Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар (2 соат).	90
4-мавзу: Нефть ва нефть маҳсулотларининг термик ва каталитик ўзгаришлари (2соат).	91

ИШЧИ ЎҚУВ ДАСТУР

МОДУЛНИНГ МАҚСАДИ ВА ВАЗИФАЛАРИ

Модулнинг мақсади: педагог кадрларнинг мутахассислик фанларини ўқитишда ўқув-тарбиявий жараёнларни юксак илмий-методик даражада таъминлаган ҳолда нефть ва газни саноатининг асосий кимёвий жараёнлари ва уларда ишлатиладиган маҳсулотларлари мукамал билган ҳолда касбий билим, кўникма ва малакаларини янгилаш иборат.

Модулнинг вазифаси:

- нефть ва газни ҳосил бўлиш гипотезаларини таҳлил қилиш ва уларни замонавий гипотезалар билан таққослаш;
- нефть ва газни ташкил этувчи углеводородларни таркибини ва кимёвий хоссаларини таҳлил қилиш;
- тўйинган, тўйинмаган, циклик ва ароматик бирикмалар кимёвий хоссалари ҳамда уларни қайта ишлаш жараёнларда қўлланиладиган технологияларни изоҳлаш;
- нефтнинг физик-кимёвий хоссаларини унинг таркибига боғлаб таҳлил қилиш;
- нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлардан тозалаш усулларини технологик жараёнга тадбиқ этиш йўлларини очиб бериш.

МОДУЛНИ ЎЗЛАШТИРИШГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Кутилаётган натижалар: Тингловчилар “Нефть ва газ кимёси” модулини ўзлаштириш орқали куйидаги билим, кўникма ва малакага эга бўладилар:

Тингловчи:

- нефть ва газни ҳосил бўлиш гипотезаларини таҳлил қилиш ва уларни замонавий гипотезалар билан таққослаш;
- нефть ва газни ташкил этувчи углеводородларни таркибини ва кимёвий хоссаларини таҳлил қилиш;
- тўйинган, тўйинмаган, циклик ва ароматик бирикмалар кимёвий хоссалари ҳамда уларни қайта ишлаш жараёнларда қўлланиладиган технологияларни қўллаш;
- нефтнинг физик-кимёвий хоссаларини унинг таркибига боғлаб таҳлил қила олиш;
- нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлардан тозалаш усулларини технологик жараёнга тадбиқ этиш **кўникмаларига** эга бўлиши лозим.

Тингловчи:

- алканларни физик-кимёвий хоссаларини билган ҳолда уларнинг қайта ишлаш жараёнларида жараён параметрларини аниқлаб амалиётга татбиқ этиш;
- нефть ва газ асосида олинадиган тўйинмаган углеводородларни ташкил этиш ва олиш жараёнида кимёвий структурасини бошқариш;
- ароматик ва циклик бирикмаларни кимёвий хоссаларини билган ҳолда уларни технологик жараёнини олиб бориш **малакаларига** эга бўлиши зарур.

МОДУЛНИНГ ЎҚУВ РЕЖАДАГИ БОШҚА ФАНЛАР БИЛАН БОҒЛИҚЛИГИ ВА УЗВИЙЛИГИ

«Нефть ва газ кимёси» модули умумий ва органик кимё, физика, физик кимё, коллоид кимё, нефть ва газни қайта ишлаш технологиясиқ, нефть ва газни қайта ишлаш жараёнлари ва аппаратлари каби фанлар билан узвий алоқада ўрганилади.

МОДУЛНИНГ ОЛИЙ ТАЪЛИМДАГИ ЎРНИ

Фан олий таълим муассасалари педагог ходимларининг нефть кимё саноатининг асосий маҳсулотлари ва уларни олиш технологиясида содир буладиган кимёвий жараёнларнинг назарий ва амалий асосларини такомиллаштиришга қаратилганлиги билан аҳамиятлидир.

Модул бирликлари бўйича соатлар тақсимоти: 24 соат

№	Мавзулар	Ўқув юкلامаси, соат						
		Ҳаммаси	Аудитория ўқув юкلامаси					Мустақил иш
			Жами	Жумладан:				
		Назарий		Амалий	Тажриба алмаш	Кўчма		
1	Нефть углеродли моддаларни пайдо бўлиши тўғрисида тушунчалар. Нефтларни синфлаш	4	2	2			2	
2	Нефтларни физик-кимёвий хоссалари	4	2	2				
3	Нефть ва нефт маҳсулотларининг элемент ва гуруҳ таркиби	4	2	2			2	
4	Нефть маҳсулотларини ташкил этувчи углеводородлар ва уларни ёқилгилар сифатига таъсири. Тўйинган углеводородлар	4	2	2				
5	Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар	4	2	2				
6	Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар	4	2	2				
Ҳаммаси			28	12	12		4	

МОДУЛ БИРЛИГИНИНГ МАЗМУНИ

3.1. Назарий таълим мазмуни

1-мавзу: Нефть углеродли моддаларни пайдо бўлиши тўғрисида тушунчалар. Нефтларни синфлаш (2 соат).

Режа:

1. Нефтни минераллардан ҳосил бўлиши ҳақидаги гипотезаси
2. Нефтни космик пайдо бўлиши ҳақидаги гипотеза
3. Нефтни органик моддалардан ҳосил бўлганлиги тўғрисидаги гипотеза
4. Нефтларни синфлаш

Нефтни ҳосил бўлиши ҳақидаги гипотезалар мазмуни ва келиб чиқиши тарихи. Нефтни органик моддалардан ҳосил бўлганлиги тўғрисидаги гипотезани космик гипотезабилан боғлиқлиги ва фарқлари. Нефтни ҳосил бўлишида иштирок этувчи факторлар таъсири. Каталитик таъсир, радиоактив элементлар таъсири, юқори температура, юқори босим таъсири. Микроорганизмларнинг биокимёвий таъсири.

2 - мавзу: Нефтларни физик-кимёвий хоссалари ва уларни замонавий таҳлил усуллари (2 соат)

Режа:

1. Нефтни зичлиги
2. Ёпишқоқлиги
3. Молекуляр оғирлиги
4. Нефтнинг термик хусусиятлари

Нефтни қайта ишлаш жараёнларининг технологик ҳисоблашларда нефтни ва нефть маҳсулотларини сифатини аниқлаш учун қўлланиладиган усуллар. Нефть ва нефть маҳсулотларини зичлигини хар хил хароратда аниқлаш усуллари. Динамик қовушқоқлик. Кинематик қовушқоқлик. Шартли қовушқоқлик. Нефть маҳсулотларни молекуляр оғирлиги. Нефть маҳсулотларини молекуляр массани криоскопик усул билан аниқлаш.

3-мавзу: Нефть ва нефть маҳсулотларининг элемент ва гуруҳ таркиби (2 соат).

Режа:

1. Кимёвий, физикавий – кимёвий, аралаш ва физик усуллар.
2. Бензинларни кимёвий таркиби.
3. Керосинларни кимёвий таркиби.

Бензин ва керосин фракцияларини газ – суюқлик хроматографияси орқали аниқлаш. Нефть маҳсулотларининг таркибини кимёвий, физикавий, аралаш усулларда тадқиқотлаш усуллари. Бензин таркибидаги углеводородлари. Керосин ва мой фракцияларни структура группа таркиби. Компонентларни икки фаза орасида Хроматография усули ёрдамида (ҳаракатланувчи ва ҳаракатсиз фазалар) ажаратиш ва таҳлил қилиш.

4-мавзу Нефть маҳсулотларини ташкил этувчи углеводородлар ва уларни ёқилғилар сифатига таъсири. Тўйинган углеводородлар. (2 соат)

Режа:

1. Нефть таркибини таҳлил қилиш ва компонентларга ажратиш усуллари.
2. Алканлар ва уларнинг тузилиши
3. Суюқ ва қаттиқ алканлар.
4. Нефть таркибидаги ҳалқали алканлар

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги тўйинган углеводородлар, уларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари. Алканлар уларнинг тузилиши, суюқ ва қаттиқ алканлар. Нефть таркибидаги ҳалқали алканлар (циклоалканлар) уларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари.

5-мавзу Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар. (2 соат)

Режа:

1. Алкенлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари
2. Алкинлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари
3. Алкадиенлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари
4. Ароматик углеводородлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги тўйинмаган углеводородлар, уларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари. Алкенлар уларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссалари. Алкинлар уларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссалари. Алкадиенлар уларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссалари. Ароматик углеводородлар уларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссалари.

6-мавзу Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар. (2 соат)

Режа:

1. Кислород сақлаган гетероатомли бирикмалар
2. Азот сақлаган гетероатомли бирикмалар
3. Олтингурут сақлаган гетероатомли бирикмалар

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги гетероатомли углеводородлар, уларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари. Кислород сақлаган гетероатомли бирикмалар уларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссалари. Азот сақлаган гетероатомли бирикмалар уларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссалари. Олтингугурт сақлаган гетероатомли бирикмалар уларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссалари.

Амалий таълим мавзулари

1-мавзу: Нефть таркибидаги алканлар циклоалканлар (4 соат).

Режа:

1. Алканлар номенклатураси ва изомерияси.
2. Алканларнинг олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
3. Циклоалканлар номенклатураси ва изомерияси
4. Циклоалканлар олиниши ва физик-кимёвий хоссалари

2-мавзу: Нефть таркибидаги тўйинмаган углеводородлар (4 соат).

Режа:

1. Алкенлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
2. Алкинлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
3. Алкадиенлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
4. Аренлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.

3-мавзу: Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар (2 соат).

Режа:

1. Кислород сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
2. Азот сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
3. Олтингугурт сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.

4-мавзу: Нефть ва нефть маҳсулотларининг термик ва каталитик ўзгаришлари (2 соат).

Режа:

1. Нефть ва нефть маҳсулотларининг термик ўзгаришлари (крекинг, висбрекинг, пиролиз)
2. Нефть ва нефть маҳсулотларининг каталитик ўзгаришлари (каталитик крекинг, каталитик риформинг, гидрогенизация жаранлар)
3. Нефть ва нефть маҳсулотларининг термокаталитик ўзгаришлари.

МУСТАҚИЛ ИШ МАВЗУЛАРИ

1. Метан қатори углеводородлар (парафинлар) номенклатураси ва изомерияси.
2. Метан қатори углеводородлар (парафинлар) олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
3. Нафтенлар номенклатураси ва изомерияси
4. Нафтенлар олиниши ва физик-кимёвий хоссалари
5. Этилен қатори углеводородлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
6. Ацетилен қатори углеводородлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
7. Алкадиенлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
8. Ароматик углеводородлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.

4. Кислород сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
5. Азот сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
6. Олтингугурт сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
4. Нефт ва нефт махсулотларининг термик ўзгаришлари (крекинг, висбрекинг, пиролиз)
5. Нефт ва нефт махсулотларининг каталитик ўзгаришлари (каталитик крекинг, каталитик риформинг, гидрогенизация жараянлар)
6. Нефт ва нефт махсулотларининг термокаталитик ўзгаришлари.

АДАБИЁТЛАР:

1. Фозилов С.Ф. Сайдахмедов Ш.М. Ҳамидов Б.Н. Мавлонов Б.А. Нефт ва газ кимёси Тошкент - «Муаллиф» – 2013
2. Б.В. Белянин, В.Н.Эрих, Технический анализ нефтепродуктов и газа. 2000. «Химия» 217 С.
3. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1999.
4. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
5. Аскарлов М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А. Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
6. О.Я. Нейланд. Органическая химия, - М Высшая школа, 1990.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2000.
8. Fosilov S. F., Mavlonov B.A Jumayev Q.K G'aybullayev S.A., Xamidov B.N «Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili» (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi darslik sifatida tavsiya etgan) Toshkent- «ILM ZIYO», 2010. 232 b.
9. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.
10. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза – М.: Химия., 1985, 599 с.
11. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп-бизнес». – М.: 2001. 244 с.
12. Щелкачев В.Н. Отечественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. – М.: Недра 2002. 132с.
13. Аскарлов М., Ёриее О., Ёдгаров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1993.
14. Аскарлов М., Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси Тошкент, «Ўзбекистон нашриёт-матбаа ижодий уйи, 2004.
15. П.С. Белов и др. «Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа». М., «Химия» 2000.
16. <http://www.softline.ua.pr>
17. <http://www.chem.msu.su.ru>
18. <http://chem.kstu.ru/butlerov>
19. <http://goodgoods.ru/shop/book.html>
20. <http://knorus.ru/cgi-bin/book>
21. <http://www.u-g.ru>
22. <http://www.gubkin.ru>

МАЪРУЗА МАТНЛАРИ

1 - Маъруза Нефть углеродли моддаларни пайдо бўлиши тўғрисида замонавий тушунчалар. Нефтларни синфлаш

Режа:

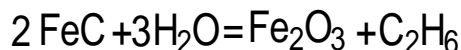
1. Нефтни минераллардан ҳосил бўлиши ҳақидаги гипотезаси
2. Нефтни космик пайдо бўлиши ҳақидаги гипотеза
3. Нефтни органик моддалардан ҳосил бўлганлиги тўғрисидаги гипотеза
4. Нефтларни синфлаш
5. Нефть ва нефть маҳсулотларини кристалланиши, ҳираланиши ва қотиш температураси

Таянч сўз ва иборалар: Кимё, минерал, гипотеза, органик, анорганик, радикал, жараён, карбамид, ер, жинс, космик, магматик, литосфера, абиоген, изотоп, мантия, сапропелли, плактон, кўмир, порфирин, биоген, пристан.

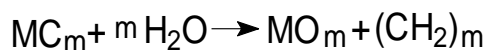
Нефтни минераллардан ҳосил бўлиши ҳақидаги гипотеза.

Нефтнинг барча минералли келиб чиқиш гипотезаларини углеводородлар, кислород, олтингугурт ва азот сақлаган нефтнинг компонентлари оддий дастлабки моддалар – С, Н₂, СО, СО₂, СН₄, Н₂О ва радикаллардан юқори ҳароратларда синтез қилиш ғояси бирлаштирилди.

Д.И.Менделеевнинг ҳисоблашча углеводородларнинг ҳосил бўлиш жараёнининг асоси бўлиб чуқурликдаги жинсларнинг металл карбамидлари юзадан катта чуқурликка сизиб ўтадиган сув билан ўзаро таъсирлашиши ҳисобланади. Жараённинг схемаси қуйидагича ифоланади:



ёки умумий ҳолда



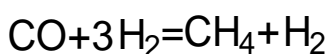
Д.И.Менделеевнинг фикрича, ҳосил бўлган газ ҳолидаги углеводородлар ер қатламининг юқоридаги совуқ қисмига кўтарилиб, у ерда конденсирланган ва ғовак қолдиқли жинсларда тўпланиб турган. Ўша вақтда чуқурликдаги жинсларда ҳам металл карбидлари маълум бўлмаган. Ҳозирги вақтда Д.И.Менделеев тахмини тасдиқланди, карбидлар (Fe₃C, TiC, Cr₂C₃, WC, SiC) топилган. Аммо улар жуда катта уюмларни ҳосил қилмайди, бу жуда кичик (миллиметрнинг улушлари) жуда кам учрайдиган ва жинсларда тарқалган минерал кўшимчалардир. Шунинг учун табиатда маълум бўлган жуда кўп миқдорда углеводородларнинг ҳосил бўлиш жараёнини бу нуқтаи-назардан тушунтириш жуда қийин. Шубҳасиз сув юзадан катта чуқурликка сизиб ўта олмайди. Аммо бу муҳим эмас, чуқурликдаги жинсларнинг флюид фазаси маълум шароитларда ўзида сувни сақлайди, шунинг учун унинг карбидлар билан ўзаро таъсири мумкин бўлган нарсадир. Эҳтимол оддий углеводородларнинг ҳосил бўлиши ҳам мумкин, аммо катта миқдорда эмас.

1982 йилда Н.А.Соколов томонидан нефтнинг космик келиб чиқиш гипотезаси олға сурилган эди. Унинг моҳияти ернинг бошланғич космик шаклланиш босқичида углеводород, оддий моддаларнинг минералли синтезланишига асосланган. Тахмин қилишларича, ҳосил бўлган углеводородлар газли қобикда бўлган, совугани сари шаклланаётган ер қобиғининг жинслари томонидан ютилган. Сўнгра совуган магматик жинслардан ажралиб чиқиб углеводородлар ер қобиғининг юқори қисмига кўтарилиб уюмларни ҳосил қилган. Бу гипотеза асосида комета думларида углерод ва водороднинг ҳамда метеоритларда углеводородларнинг борлиги тўғрисидаги фактлар ётади. Ҳозирги маълумотларга кўра, Юпитер ва Титаннинг атмосферасида ҳамда газ чангли булутларда С₂Н₂, С₂Н₄, С₂Н₆, С₃Н₈, HCN, С₂Н₂ лар аниқланган. Метеоритларда (кўмирли хондритларда) каттиқ кўмирли моддалар, нормал алканлар, аминокислоталар аниқланган, аммо уларнинг келиб чиқиши

номаълум. Паст концентрациялар тўғрисидаги гап кетганда ерга тушганда метеоритлар ифлосланишдан мустасно эмас. Бундан ташқари, бир қатор олимлар томонидан метеоритларда шаклли органик тузилмалар аниқланган, улар ердаги қадимги жинсларнинг оддий бир хужайрали организмларига ўхшайди. Ҳар ҳолда ернинг катта чуқурликларидан минерал нефтнинг келиб тушишини тушунтиришга метеоритларда органик моддаларнинг борлиги тўғрисидаги фактлар ҳеч қандай алоқаси йўқ.

XX асрнинг биринчи ярмида нефтнинг минералли келиб чиқиш гипотезасига қизиқиш йўқолган эди. Бутун дунёда нефтни қидириш унинг органик келиб чиқиши тушунчалардан келиб чиққан эди. 1950 йилдан бошлаб минералли гипотезага қизиқиш яна орта бошлади, бунга сабаб органик концентрациянинг бир қатор саволларида унчалик аниқлик йўқлигидадир, бу эса танқидга олиб келди.

Н.А.Кудрявцевнинг тушунчалари энг катта машҳурликка эга бўлди. Улар вақт давомида анча ўзгариб турди, аммо уларнинг моҳияти шундан иборатки, ернинг чуқур зоналарида нефт ва газ H_2 , CO , CO_2 ва CH_4 аралашмасидан углеводородларни CO ва H_2 дан тўғридан - тўғри синтез қилиш реакцияси натижасида ҳамда $=CH$, $-CH_2$, CH_3 радикал-ларнинг полимерланиши натижасида ҳосил бўлади.



Фараз қилишларича углеводородларнинг реакцион аралашмадан ҳосил бўлиши литосферанинг майдаланган чуқур синикли участкаларида содир бўлади. Юқори босим остида бўлган углеводородларнинг юқорига чўқинди қатламга отилиб чиқиши нефт ва газ уюмларининг ҳосил бўлишига олиб келади.

Бу фикрларга яқин бўлган фикрлар бошқа Россия олимлари – В.Б.Порфирьев, П.Н.Кропоткин, Э.Б.Чекалюк ҳамда АҚШ тадқиқот-чиси Т.Голд томонидан билдирилган.

Нефтнинг абиоген синтези исботини топиш мақсадида баъзи тадқиқотчилар синтетик ёқилғиларни саноатда олиш жараёнларига (Фишер-Тропш синтезига ўхшаган) мурожаат қилганлар. Аммо нефтнинг таркиби тўғрисидаги билимлар чуқурлашгани сари табиий ва синтетик углеводородли аралашмаларнинг таркибидаги чуқур фарқлар яққол кўрина бошлади. Синтетик углеводородли аралашмаларда нефтларда бўлган мураккаб тузилган углеводородли молекулалар, тирик модда компонентларининг тўйинган структур аналоглари – ёғ кислоталар, терпенлар, стероллар ва бошқалар деярли йўқ. Нефтнинг минералли келиб чиқиш гипотезаси тарафдорларининг бир қатор аргументлари термодинамик ҳисоблашларга асосланган. Э.Б.Чекалюк нефт ҳосил бўлиш ҳароратини баъзи изомер углеводородлар орасидаги нисбатлар бўйича аниқлашга ҳаракат қилган, бунда у юқори ҳароратли синтез термодинамик мувозанатли аралашмаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади деб фараз қилди. Бундай йўл билан ҳисобланган нефтни ҳосил қилиш ҳарорати $450-900\text{ }^\circ\text{C}$ ни ташкил этди, бу ернинг юқори мантияси чегарасидаги $100-160\text{ км}$ чуқурликдаги зонанинг ҳароратига тўғри келади. Аммо худди ўша нефтларнинг бошқа изомер жуфтлари учун ҳисоблашлар ҳароратнинг бошқа қийматларини (-100 дан $20000\text{ }^\circ\text{C}$ гача) беради, бу қийматлар ер қобиғи ва мантияси шароитида ҳақиқий эмас. Ҳозирги вақтда нефтларнинг изомер углеводородлари мувозанатда бўлмаган системалар эканлиги исботланган. Иккинчи томондан, юқори босимлар соҳасида бир неча (ўн минг паскал) углеводородлар термодинамик хоссаларининг ҳисоблашлари ҳаддан юқори экстраполяцияларга мирожаат қилишга тўғри келганлиги учун анча шартлидир. Асосан ернинг чуқурликдаги шароитларида C ва H_2 бўлганда CH_4 нинг гомологларининг ҳамда баъзи юқори молекулали моддаларнинг синтези содир бўлиши ҳам мумкин. Таркиби бўйича шундай мураккаб ва қонуниятли углеводородлар, азот-, олтингугурт- ва кислород сақлаган бирикмалардан таркиб топган табиий нефтнинг минералли синтезининг мумкинлигини исботлаб берадиган етарли даражада на назарий, на экспериментал маълумотлар йўқ. Табиий нефт оптик фаолликка эга ва молекуляр ҳамда изотопли даражада кўпгина белгилари билан организмнинг тирик моддаси ва чўқинди жинсларнинг биоорганик моддасига ўхшайди.

Яқинда муҳим изотоп маълумотлар олинган бўлиб, улар ҳам чўқинди қатламларда нефт-газ уюмларининг ҳосил бўлишида мантий моддаларнинг роли унча катта эмаслиги тўғрисида

далолат беради. Маълумки, углеводородларнинг уюмларида доимо кўп бўлмаган миқдорда гелий сақланади (одатда фоизнинг ўндан бир улушидан кўп эмас). Мантиядаги гелий учун ${}^3\text{H}:{}^4\text{H} \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$, чўкинди жинслар учун $1-3 \cdot 10^{-8}$ дан кўп эмас, яъни минг марта кам нисбат характерлидир. CH_4 миқдорининг гелийга мантияда нисбати 10 га яқин. Бу маълумотлардан кўришиб турибдики углеводородларнинг уюмларида мантиядан келиб тушган гелийнинг улуши кўпгина ҳолларда умумий миқдорига ҳисоблаганда 1 % дан юқори эмас, мантий метанининг улуши эса – 0,1 % дан юқори эмас. Кўришиб турибдики, CH_4 минералли ҳосил бўлиши ер қаърида ҳақиқатдан содир бўлади, аммо унинг улуши ундан фарқли ўлароқ юқори молекулали углеводородларнинг нефт-газли уюмларнинг чўкинди қатламларида жуда камдир.

Минералли гипотезанинг геологик исботи чуқурликда жойлашган кристалл жинсларда вулқонлардан отилиб чиқадиган газ ва магмаларда, чуқурликдаги баъзи бир ёриқ жойларда нефт ва газнинг кўринишларида метан излари борлиги билвосита исботлар бўлиб, доимо икки хил тушунтирилиши мумкин. Ер қобиғига сингаётган чуқурликдаги жинслар чўкинди жинсларни биргаликда суюқлаштирадилар ва ассимиляция қиладилар; вулқонларнинг бўғизлари ҳам чўкинди қатламлар орқали ўтади, баъзида эса регионал – нефт-газни ташувчилар орқали, шунинг учун уларда бўлган CH_4 ва баъзи бир бошқа нефт углеводородлари нафақат минералли синтез натижасида балки чўкинди жинсларнинг тутиб олинган биогенли органик моддасининг термик деструкциясида ёки магматик жинсларнинг совушидан кейин чўкинди жинсларга нефт келиб тушганда ҳосил бўлганда бўлиши мумкин. Аммо асосий исбот нефтнинг кўнгина углеводородли ва углеводородли бўлмаган бирикмаларининг кимёвий ва геокимёвий кўрсакичларининг шунга ўхшаган организмларнинг тирик моддаси компонентлари ва ҳозирги жинсларнинг биоген органик моддаси билан ўхшашлигидан иборат.

Нефтни космик пайдо бўлиши ҳақидаги гипотеза

1892 йил П.А. Соколов нефть космик жараёни (оддий элементлардан) натижасида пайдо бўлган деган эди. Унинг тахмини бўйича ҳосил бўлган углеводородлар газ ҳолида бўлиб, ерни аста – секин совуши натижасида унинг совуган қатламлари томонидан ютилган, кейинчалик совуган магматик жинслардан ажралиб ерни юқори қатламларига кўтарилиб конлар ҳосил бўлган. Бу гипотезани пайдо бўлишига сабаб кометаларни думини таркибида углерод ва H_2 нинг борлигидир.

Нефтни органик моддалардан ҳосил бўлганлиги тўғрисидаги гипотеза

М.В. Ломоносовнинг чўкинди жинсларнинг биоген органик моддасига юқори ҳароратнинг таъсири натижасида нефтнинг ҳосил бўлиши ҳақида дохиёна фарази XIX асрнинг бошларида экспериментал кимёвий ва геологик текширишларни ўтказганда ўз исботини топа бошлади.

Энглер (1888 йил) селд ёғини ҳайдашда жигарранг мойларни, ёнувчан газларни ва сувни ҳосил қилди. Мойларнинг енгил фракцияларида C_5 дан C_9 гача углеводородлар, $>300^\circ\text{C}$ даги фракцияда парафинлар, нафтенлар, олефинлар ва ароматик углеводородлар сақлаган. Нефтнинг ҳайвон ёғларидан ҳосил бўлиш гипотезаси вужудга келди.

1919 йилда Н.Д.Зелинский кўлнинг сапропелли балчиғини ҳайдашга дучор қилди, бу балчиқ тўлиқ ўсимлик материалдан липидларнинг миқдори кўп бўлган планктонли йўсин (сувда ўсадиган кўкат)ларнинг қолдиқларидан таркиб топган эди. Бунда кокс, смолалар, газ ва пирогенетик сув ҳосил бўлган эди. Газ CH_4 , CO_2 , H_2 ва H_2S дан таркиб топган эди. Смолада бензин, керосин ва оғир смолали моддалар бор эди. Бензинда алканлар, нафтенлар ва аренлар аниқланган эди; керосинда циклик полиметилен углеводородлар кўпчилиқни ташкил қилган эди. Ҳосил қилинган углеводородларнинг аралашмаси кўп жиҳатдан табиий нефтга ўхшаш эди, оғир фракциялар оптик фаолиқга эга эди.

Оптик фаоллик – тирик модда, унинг ўзгариш маҳсулотлари ва табиий нефтлар учун умумий бўлган фундаментал хоссалардан биридир. Углеводородларнинг минералли синтезида оптик фаолликка эга бўлмаган рацелик аралашмалар ҳосил бўлади, чунки улар тенг миқдордаги чапга ва ўнга бурувчи молекулалардан иборат, бундай ҳолат термодинамик нуқтаи – назардан қулайдир (бундай аралашма энтропиянинг максимуми билан характерланади). Тирик табиат учун аксинча кўзгу асимметрияси характерлидир: барча биоген

аминокислоталар – чапга бурувчи, шакарлар – ўнгга бурувчи кўзгу изомеридир. Органик молекулаларнинг оптик асимметрияси – тирик модда ёки унинг ўлгандан кейин ўзгаришлари натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларнинг борлиги тўғрисидаги фикрни тасдиқлаш учун етарли асосдир. Бу нуқтаи – назардан оптик фаол нефт фақат биосферанинг маҳсулоти бўлиши мумкин, аммо минералли синтезники эмас. Нефтларнинг оптик фаоллиги асосан тритерпанлар ва стеранлар туридаги углеводородлар билан боғлиқдир.

Планктонли йўсинларнинг органик моддасини ҳайдаганда нефтга ўхшаган оптик фаол маҳсулотларнинг олиниши нефтнинг ўсимлик материалидан келиб чиқиши гипотезаси учун асос бўлиб хизмат қилди.

Бунга геологик текширишлар ҳам ёрдам берди. XIX асрдаёқ нефт конларини излаш ва текшириш пайтида геологлар нефт ярата олувчи деб аталган сопропорелли органик модда билан бойитилган қадимги денгиз қатламларига нефт уюмларининг тез-тез тўғри келишини таъкидлаб ўтганлар.

А.Д. Архангелский (1927 йил) ва П.Д.Траска (1926-1932 йилларда) ишларидан бошлаб ҳозирги замон чўкмаларини ва қадимги чўкинди жинслардаги органик моддаларнинг тадқиқотлари бошланди. И.М.Губкин тадқиқотларининг йўналишига катта таъсир кўрсатди. Унинг таъкидлашича, чўкинди қатламларда нефт конларининг регионал барча мумкин бўлган экзотик манбаларни (ҳайвон ёғлари, денгиз ўсимлигининг тўплами ва шунга ўхшашлар) олиб ташлашга мажбур қилади ва нефтнинг манбаи бўлиб чўкинди жинсларда кенг тарқалган, келиб чиқиши аралаш ўсимлик – ҳайвон бўлган тарқоқ органик модда ҳисобланади.

Кейинроқ маълум бўлишича унда плактонли йўсинларнинг майда қолдиқларидан таркиб топган одатда сапропелли материал кўпчиликни ташкил қилар экан. Чўкинди лойли жинсларда унинг ўртача концентрацияси 1 % дан камроқ аммо нефтли саноат билан боғлиқ бўлган бир қатор битуминоз сланцларда 5-6 гача ва ҳатто 10-20 % гача бўлади.

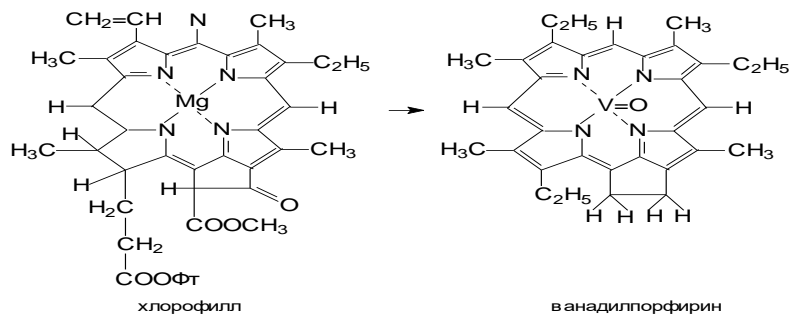
Манбаи ер усти ўсимликлари бўлган гумусли органик модда асосан континентал кўмирли қатламларда тарқалган, бу қатламларда углеводородли газнинг уюмлари учрайди, аммо нефт уюмлари йўқ. Бу етарли даражада тушунарли, чунки гумусли моддада одатда илпидли материал кам бўлади ва ҳаророт кўтарилганда у фақат курук метан газини пайдо қилади.

Денгиз плактонли организмлари ва балчиқли бактерияларни текшириш шуни кўрсатадики улар кўп миқдорда ўз таркибида илпидли материални сақлайди (баъзида 40 % гача), улардан углеводородлар ҳамда кам миқдорда углеводородларнинг ўзлари -0,06 % гача осон ҳосил бўлади. Денгиз балчиқнинг органик моддасида 3-5 % гача битуминоз моддалар ва 0,5 % гача бўлган углеводородлар аниқланган шу билан бирга улар нефт унинг характерли бўлган синф алканлар, надетенлар ва аренлар билан ифодаланган улар нефтдан фарқ қилиб таркибида енгил бензинли фракцияларни сақламайди. 100-150 °С гача бўлган ҳарорат ва 2-3 км га чўктиришни ўзида синаган чўкинди жинсларнинг сапропелли органик моддасини ўрганиш шуни кўрсатадики, унинг таркибида аллақачон 10-20 % гача битуминоз моддалар (мойлар, смолалар, асфальтенлар), 10-12 % углеводородлар шу жумладан 2-3 % гача паст ҳароратда қайнайди-ганлар (C₆-C₁₄) углеводородлар бор.

Уларда нафтен углеводородларининг барча синфлари алканлар, изоалканлар, нафтенлар ва аренлар бор. Бундан ташқари нефтларга хос бўлган азот, олтингугурт ва кислород сақлаган бирикмалар ҳам мавжуд.

Тафсилли текширишлар натижасида М.Б.Вассоевич томонидан микронфит деб аталган чўкинди жинсларнинг тарқоқ органик модданинг углеводородлари ва унинг конларидаги нефтлар ўртасида кўп ўхшашликлар борлиги аниқланди. Нефтларда тирик моддалардан мерос қолган биомолекулаларнинг (кимёвий палеонтологикга ўхшаш) кашф этилиши катта аҳамиятга эга бўлди.

Бу биринчи навбатда порфиринлардир улар тўртта пиррол ҳалқасидан таркиб топган бўлиб азот атоми орқали металллар (одатда V ва Ni билан) билан комплекс бирикмаларни ҳосил қилади уларнинг ўсимлик хлорофилидан ҳосил бўлиши шубҳосиздир:



бу ерда *Фт- фитан*

Чукурлиги ва ҳарорати ошиши билан ер қаърида порфиринларнинг нефтлардан миқдори камаяди, чунки улар термик бекарордир. Шунинг учун юқори ҳароратли зоналардан минералли синтез маҳсулотлари билан бирга порфиринларни нефтга келиб тушиш имкониятини мутлақо тасаввур қилиб бўлмайди.

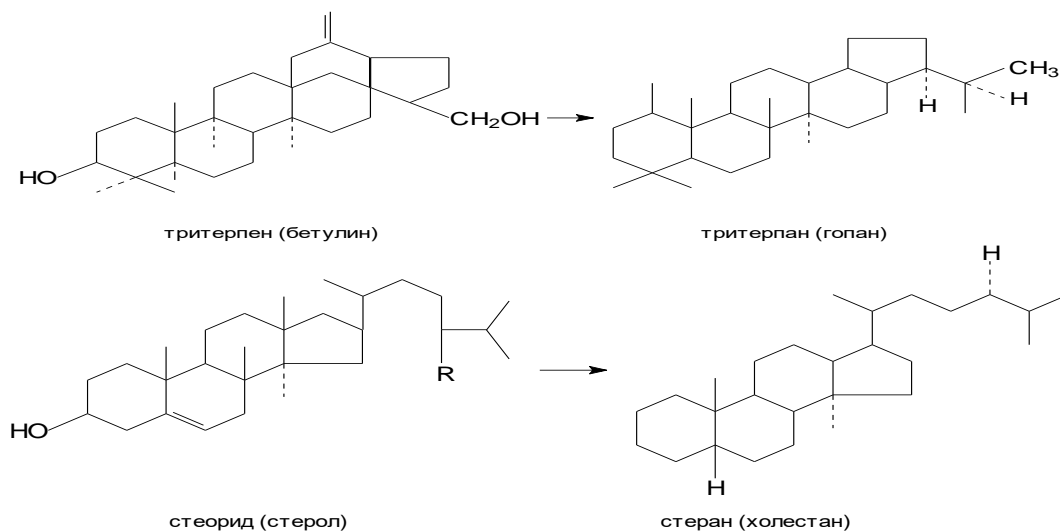
Мухим «биогенли белгилар» («биомаркерлар») бўлиб тирик моддага хос бўлган кўпгина изопреноид углеводородлар айниқса фитан (C_{20}) ва пристан (C_{19}) лардир, уларнинг келиб чиқишини фитол билан, яъни хлорофилл молекуласининг перифирик структур элементи билан боғлайдилар. Пристан «тайёр ҳолда» ҳам баъзи ҳайвонларнинг танасида учрайди.



Шуниси қизикки $C_{20}H_{42}$ углеводород назарий жиҳатдан 366 мингтадан ортиқ изомерга эга, аммо нефтларда анча кўп миқдорда улардан фақатгина биттаси структураси тирик моддага хос бўлган фитан учрайди.

Жуда кўп «биомаркерлар» чўкмаларнинг органик моддасида ва нефтларда стеран ва тритерпанлар туридаги полициклик углеводородлар билан хусусан гопанлар билан ифодаланади. Уларнинг кўпчилиги сўзсиз барча тирик организмларда энг оддий цианобактериялардан тортиб юқори сут эмизувчиларига қадар бўлган стероидлар ва тритерпеноидлар каби биомолекулаларга хос бўлган ҳосилалар бўлиб ҳисобланади ва муҳим биокимёвий аҳамиятга эга. Уларга холестерин, фитостерин ва бошқалар киради.

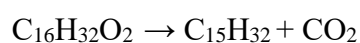
Тирик модда ва нефлардаги стероидлар ва стеранлар, тритерпеноидлар ва тритерпанлар (гопанлар) орасидаги молекуляр структуралардаги катта ўхшашлик борлиги туфайли уларнинг борлиги нефт органик генезисининг кафолатли кўрсаткичи бўлиб ҳисобланади.



Стереокимёвий хусусиятлари бўйича нефт стеранлари ва тритерпанлари дастлабки биологик бирикмалардан барибир бироз фарқ қиладилар, бу термик ўзгаришларда биомолекулаларнинг битта ёки бир нечта хирал марказ фазовий тузилишининг ўзгаришлари билан боғлиқдир.

Пентациклик тритерпенлар асосан ер усти ўсимликларда учрайди; денгиз чўкинди жинсларининг органик моддасида ва нефтларда тетрациклик углеводородлар кўк-яшил плактонли йўсинларга хос бўлган стеранлар учрайди. Кўк-яшил плактонли йўсинлар барча геологик вақт давомида денгиз чўкмаларида сапропелли органик моддаларнинг тўпланишида асосий биопродуцентлардан бири бўлиб ҳисобланган.

Мерос бўлиб қолган биогеоли структураларга нормал алканлар (C_{17} ва ундан юқори) ҳам киради. Уларнинг нефтдаги миқдори 10-15 баъзида эса 30 % ни ташкил қилади. Биогео ёғ кислоталардан *n*-алкан ҳосил бўлиши тўғрисида кам ўзгарган нефтларда углерод атомларнинг сони тоқ бўлган *n*-алканларнинг «жуфт» сонлиларига қараганда устун бўлишини далолат беради. Тирик модда ва ундан ҳосил бўлган чўкманинг органик моддаси учун жуфт сони углерод атомли ёғ кислоталарнинг доимо устин бўлиши характерлидир. «Жуфт» ёғ кислоталарнинг декарбоксилланишида «тоқ» ёғ кислоталар ҳосил бўлади, масалан пальмитин кислота мисолида:



Бу бирламчи генетик белгиларнинг нефт ҳосил қилувчи жинсларнинг органик моддасида ҳам уюмларнинг нефтларида ҳам «жуфт» ва «тоқ» *n*-алканларнинг тахминан концентрацияси бир хил бўлишигача аста-секин яқинлашиши ер қаърида иккиламчи реакциялар натижасида чуқурлик ва ҳароратнинг ошиши сари амалга ошади.

Шундай қилиб молекуляр даражада ва «биомаркетлар» борлигининг кўпгина белгилари бўйича организмларнинг тирик моддаси, нефт ҳосил қилувчи жинслардаги чўкиндиларнинг органик моддаси ва уюмлардаги нефтлар орасида боғлиқлик кузатилади. Тирик моддадан мерос қилиб олишга биогеоли молекуляр структураларнинг умумий миқдори нефтларда баъзида уларнинг массасига ҳисоблаганда 30 % ташкил қилади.

Чўкинди жинсларнинг органик моддаларида ва нефтларда «биомаркет» ларнинг таркиби ва тақсимланишини тафсилли ўрганиши нафақат нефтнинг органик келиб чиқишини тасдиқлаш балки муайян уюмлар учун конлар шакилланганда нефт углеводородлари айнан қайси қатламлардан келиб тушганини аниқлашга имкон беради. Бу масала нефтларнинг ва чўкинди жинсларнинг органик моддаси компонентларининг битумозли фракцияларига ўхшаган углеводород-нинг изотопли таркиби билан ўхшашилиги бўйича ҳам муваффақиятли ечилади.

Маълум бўлишича ернинг чўкинди қатламларидаги органик модда таркибида тарқоқ нефт углеводородларининг миқдори жуда кўп экан тахминан 10^{14} т, бу миқдор барча очилган ва фараз қилинган дунёдаги нефт конларининг заҳираларида бўлган нефт миқдоридан 100 марта кўпдир. Демак, барча нефт конларини ҳосил қилиш учун тарқоқ нефт углеводородларининг газ ва сув билан биргаликда миграцияланиш жараёнида қулай геологк шароитларда (антиклинал қатламларида) уларнинг умумий миқдоридан 1 % дан кўп бўлмаган миқдорининг тўпланиши етарли бўлади.

Маълумки, нефт чўкинди қатламларда бир текисда тақсимланмаган ва бу унинг ҳосил бўлишининг органик концепцияси нуқтаи-назаридан ҳам тушунарлидир. Нефт ҳосил бўлиши учун бошланғич органик модда чўкмаларда геологик вақт давомида бир маромда тўпланмаган. Унинг девон, юрск-бўрли ва учламчи қатламларнинг максимумларига шу ёшдаги нефт ҳосил қилувчи қатламларда ҳосил бўлган тарқоқ нефт углеводородларининг максимал массалари ва очилган конлардаги нефт заҳиралари максимумлари тўғри келади.

Шундай қилиб, барча кимёвий, геокимёвий ва геологик маълумотлар нефтнинг органик келиб чиқиши тўғрисида шубҳасиз далолат беради.

Нефт ва газнинг ҳосил бўлиши тўғрисида ҳозирги замон тушунчалар

Маълумки сапопрелли сланцлар 150-170 °C гача қиздирилса экстрфаол (экстрафаол) моддалар чиқишининг ошишига олиб келадиган органик модданинг кучсиз термик парчаланиши бошланади, 200 °C да экистрфаол моддалар кўпроқ ҳосил бўлади, 370-400 °C да 1 соат давомида қиздирганда сланец органик моддасининг 60-80 % эрувчан ҳолатга ўтади.

Нефт углеводородларининг барча асосий синфларини ва CO_2 , CH_4 , H_2S , ҳамда пирогенетик сувни сақлаган кўпгина смолали-асфальтен моддалар ҳосил бўлади.

Худди шундай термик парчаланиш жараёни (ёки термокаталитик) табиий шароитларда сопопрелли органик моддани сақлаган қатламларни уларнинг устида тўпланаётган ёш чўкмаларнинг тагига чўктиришда содир бўлади. Аммо табиий шароитларда у жуда секин содир бўлади, одатда чўкмаларнинг 50-100 дан 300 м/млн. йил чўкиш тезлиги билан ҳосил бўлган уюмлари кўп қисмининг тарқалиши ва 150-160 °С гача ҳарорат билан характерланадиган 2-3 км чуқурликга тушиш 10 дан 60 млн. йилгача амалга ошади. Ҳарорати 1 °С га 60-400 минг йил вақт ичида кўтариладиган сопорелли органик модданинг бундай секин табиий термик ўзгаришнинг «технологик» жараёнини тасаввур қилиш жуда қийин, аммо ўтказилган табиий шароитларда мумкин исботландики табиий шароитларда у ҳақиқатдан ҳам тўпланган чўкмаларнинг кучли қатламлари билан тўлдирилган чуқурликларда жуда кенг амалга ошади.

Битуминоз моддаларнинг ва юқори молекуляр нефт углеводородларнинг концентрацияси деярли ошмайди; паст ҳароратда қайнайдиган углеводородлар органик моддада ҳам йўқ.

Органик модданинг газли фазаси тақибда бу босқичда ҳосил бўладиган углеводород (IV) –оксиднинг миқдори метан ва унинг гомологларининг миқдorigа қараганда анча кўп. Органик модданинг молекуляр структураси бу босқичда унча деструкцияланмайди. Фаол нефт ҳосил бўлиш жараёнининг ҳар қандай давомийлигида 400-600 млн. йилгача содир бўлмайди. Ҳарорат 50-70 °С гача (эҳтимол, ҳато 90 °С гача) бўлганда органик модда молекуляр структурасининг деструкцияланиш реакциясининг фаолланиш бўсағасига ҳали эришилмаган ва ҳар қандай узоқ давом этадиган геологик вақт ҳарорат етишмаслигини қоплай олмайди.

Анча чуқур бўлган зонада (2,5-3 км гача 90-100-150 °С гача бўлган ҳароратда) сапопрелли органик модданинг термик ўзгариш жараёнининг йўналиши тамоман ўзгаради. Керогенда углерод миқдори бир оз ўзгарганда водороднинг миқдори анча ўзгаради; Хлороформин битумоиднинг концентрацияси тез ва анча ошади ҳамда максимумга етади шу жумладан юқори молекулали нефт углеводородларининг ($\text{C}_{15}\text{C}_{45}$) ҳам, бензинли фракциянинг паст ҳароратда қайнайдиган углеводородлари ($\text{C}_6\text{-C}_{14}$) ҳосил бўлади ва максимал концентрацияга органик модданинг газли фазаси таркибда метан гомологларининг ($\text{C}_2\text{-C}_5$) концентрацияси максимумга етади; CH_4 нинг миқдори ҳозирча кўп эмас.

Битумоиднинг кўпгина қисмининг ва нефт углеводородларининг геологик маънода тез ҳосил бўлиши босқичини Н.Б.Вассоевич нефт ҳосил бўлишнинг бош фазаси деб атади (НХБФ). 150-160 °С гача бўлган ҳароратлар зонасида нефт ҳосил бўлишнинг бош фазасининг ёши 10-20 млн. йил бўлган «ёш» чўкмаларида ҳам тўлиқ амалга ошишга улгурди, бундан ҳам қадимги бўлган қатламларда эса хусусан кўриб турганимиздай, геологик вақт масштабида табиий шароитларда битумоид ва нефт углеводородларининг ҳосил бўлиши билан борадиган кероген молекуляр структурасининг анча фаол деструкцияланиш жараёни лаборатория шароитидагига қараганда 2-2,5 марта паст бўлган ҳароратда бир неча миллиондан кўп бўлмаган вақт давомида амалга ошади.

Инфрақизил спектрометрия маълумотларига кўра, керогеннинг молекуляр структураси деструкциядан кейин липидли компонентнинг анча миқдори йўқолиши билан характерланади, аввал карбон кислота, кетон ва альдегидларнинг функциялари бўлганлари сўнгра CH_2 – гуруҳли узун занжирли структуралари. Кероген қолдиқли қисмининг ароматланиши кучайиши поликонденсацияланиши содир бўлади. Керогеннинг қолдиқли қисми элемент таркиби ва молекуляр структураси бўйича «сопопрелли» киёфани йўқотади ва водородга камбағал бўлган гумусли органик моддадан деярли фарқ қилмайди. Нефт ҳосил қилишнинг бош фазаси очишда ҳосил бўлган кўп миқдордаги эрувчан битуминоз компонентлар(керогеннинг дастлабки массасидан 30 % дан кўп) С-80-82 %, Н-9,5-10 % миқдор билан характерланади, яъни сапопрелли сланцларнинг термик парчаланишида ҳосил бўладиган битумга таркиби бўйича яқиндир (С-81-82,5 %, Н-9,1-9,5 %). Ҳосил бўлган битумнинг ярмидан кўпи (60-80 % гача) смолалар ва асфалтенлар билан 20-40 % гача углеводородлар билан ифодаланган, улардаги *n*-алканларнинг улуши 10-30 % гача, изоалкан ва цикланларнинг улуши 20-60 % гача ва аренларнинг 20-25 % гача. Паст ҳароратда

қайнайдиган углеводородлар таркибида цикланлар анча кўп улушни ташкил қилади (циклопентанлар кўпчиликни ташкил қилади); *n*-алкан ва аренларнинг улуши катта эмас.

Ҳароратнинг чуқурлиги ва ўсиши билан *n*-алкан, аренлар ва циклогексанларнинг улуши сезиларли даражада ошади, циклопентан-ларники эса пасаяди. Бу жойда ёш қатламлардан қадимги қатламларгача алканлар улушининг ошиши ва цикланлар ҳамда аренлар улушининг камайиши кузатилади. Баъзида алканлар орасида улушнинг кўп қисми (50 % гача) изоалканларга тўғри келади.

Нефт ҳосил қилишнинг бош фазада ҳосил бўлган асфальтен смолали ва нефт углеводородларининг аралашмаси элементли ва гуруҳли таркиби бўйича А. Ф. Добренский томонидан сапопрелли модданинг нефтга айланишидаги оралиқ босқич деб қаралган асфалстларга ўхшайди. Табиий маълумотлар бўйича қайд қилинадиган нефтнинг ҳосил бўлиш манзараси бу фикрларга тўлиқ жавоб берадигандай. Аммо нефт ҳосил бўлиш кейинги бориш жараёни А. Ф. Добренский фараз қилгандай эмас балки бошқача ривожланади. Қаттиқ керогендан кўп миқдорда асфальтсмолали моддалар ва паст ҳароратда қайнайдиганлар ҳам киритилган нефт углеводородлари ҳамда газларнинг ($C_1, C_2 - C_5$, CO_2 , H_2S , N_2) ҳосил бўлиши ҳажмнинг бир неча марта ошиши билан содир бўлади. Бунинг натижасида юқорида ётган қатламлар оғирлиги таъсирида зичлашаётган лойли жинсларда аномал юқори босимлар вужудга келади, бу босимлар қўшни ғовакли сувга тўйинган кумтошлардаги нормал гидростатик босимдан 20-30 МПа га юқори бўлади. Критик босимга етганда вақт-вақти билан лойли жинсларнинг микроёриқлар ҳосил бўлиши билан борадиган флюидо узилишлари ва сиқилган нефт ҳамда газли углеводородларнинг сувга тўйинган кумтошларга ирғитилиши билан содир бўлади, у ерда уларнинг аккумуляцияланиши (тўпланиши) дан нефтнинг уюмлари ҳосил бўлади.

Керогенда битуминоз моддалар ва углеводородлар концентрациясининг тез ошиши 2,5-3 км гача бўлган чуқурлашган зонада қайд қилинишига сабаб шуки уларнинг чуқурлик ва ҳароратнинг ўсиши билан экспоненциал ўсиб бораётган генерацияланиш (пайдо бўлиш) тезлиги углеводородларнинг лойли жинслардан эмиграцияланиш тезлигидан юқори бўлади. Сўнгра нефт учун дастлабки лепидли материалнинг концентрацияси камайиши сари углеводородлар генерациясининг тезлиги анча пасаяди уларнинг эмиграцияланиш тезлиги эса ошади бу эса углеводородларнинг ҳосил бўлиш тезлигидан юқори бўлиб аввал ўсишнинг тўхташига сўнгра эса 2,5-3 км дан чуқурроқда бўлган органик моддадаги нефт углеводородлари ва битумоидлар концентрациясининг тез тушишига олиб келади.

Битумоидлар миқдорининг тез камайишига яна бир сабаб кейинчалик ҳарорат кўтарилганда углеводородлар асосий қисмининг эмиграцион йўқотишларидан кейин смола ва асфальтенларнинг физикавий хоссалари ва фазовий ҳолатининг ўзгаришидир. Асфальт-смолали компонентларнинг кўпгина қисми паст ҳароратда қайнайдиган нефт углеводородлари ва газларни ҳосил қилиш билан борадиган термодеструкцияланишга дучор бўлади, сўнгра эса яна эримайдиган ҳолатга ўтиб эримайдиган кероген таркибига киради.

Жуда кам миқдорда қолаётган битумоид асосан чуқурлик ва ҳароратнинг ўсиши билан алкан ва аренларнинг миқдри ошиб борадиган ва камайиб борадиган цикланлардан таркиб топган углеводородлар билан ифодаланган.

Углеводородларнинг лойли нефт ҳосил қилувчи жинслардан уларга яқин жойлашган ғовакли сувга тўйинган кумтошларнинг қатламларига эмиграцияланишида асфальт-смолали нефт ва газ углеводородларидан ҳосил бўлган аралашманинг хроматографик ажралиши вужудга келади.

Ҳосил бўлган битуминоз моддали лойли қатлам табиий хроматографик устунча (колонка) бўлиб ҳисобланади. Элюэнт ролини бажарадиган газ ва нефтнинг паст ҳароратда қайнатадиган энг ҳаракатчан углеводородлари бу колонка орқали кумтошга қараб қанча кўп ўтса шунча асфальт-смолали моддалар ва углеводородларнинг бирламчи аралашмаси компонентлари тўлиқ ажралиши билан характерланади.

Қумли коллекторга нефт углеводородларининг аралашмаси чиқарилади улардаги смола ва асфальтенлар миқдори одатдаги нефтдаги каби 5-10 % дан ортиқ эмас. Бу ҳақиқий нефтнинг ўзидир.

НХБФ охирида керогенда битумоид ва углеводородлар концентрациясининг анча пасайиши С.Г Неручев томонидан аниқланган. Бу пасайишда битумоиднинг хроматографик ажратилиши кузатилади ва бу геологик ўтишида нефт қатлам коллекторларга нефт ҳосил қилувчи қатламлардан эмиграцияланганлигининг объектив диагностик белгиси бўлиб ҳисобланади. Бу ўзгаришларнинг миқдорий тахлили ҳосил ва эмиграцияланган нефтнинг массасини ҳамда уюмларда унинг муқаррар заҳираларини аниқлашга имкон беради.

Сапопрелли органик модданинг термик ўзгаришлари ва олинган экспериментал маълумотларга биноан нефт углеводородлари эмиграцияланиш жараёнининг балансли ҳисоблашлари нефт ҳосил бўлишининг назарий миқдорий моделини яратишга ёрдам берди. Нефт ҳосил бўлишнинг бош фазаси нефт углеводородларнинг генерация-сининг максимал тезлиги билан одатда 80-90 дан 150-180 °С гача ҳароратда 2-3 км чуқурлик диапазонида характерланади. Паст геотермик градиентда чуқурлик билан биргаликда ҳарорат аста-секин ошганда НХБФ чуқурроқ зонада тахминан 6-8 км гача бўлган чуқурлида амалга ошади. Ҳосил бўладиган битумоз моддалар ва нефт углеводородларининг умумий миқдори 30 % дан юқори ғовакли қатлам коллекторларига эмиграцияланган нефтнинг миқдори сопопрелли органик модданинг даслабки массасининг 20 % ни ташкил қилади.

Лойли нефт ҳосил қиладиган жинслардан сувга тўйинган ғовакли қатламга чиқарилган нефтнинг қалқиб чиқиши қатламларнинг анча кўтариб турилган жойларидан (антиклинал структураларда) аста-секин нефт тўпламларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Нефт ҳосил бўлиши ва унинг қатламларнинг шаклланиши шу билан тугайди.

Нефт ҳосил қиладиган ётқизиғлар кейинчалик чуқутирилганда ҳароратнинг ошиши билан керогеннинг қолдиғида углерод миқдорининг анча ошиши (95-97 % гача) ва водороднинг камайиши (05-1 % гача) кузатилади. Метаморфлашаётган кероген массасининг анча ёқотилиши кузатилади. Эмпирик маълумотларга биноан чуқурлик зонасида 3-6 км (ҳарорат 200-260 °С гача бўлганда) метаннинг органик модда таркибидаги нефт углеводородларига нисбати бир неча ўн мартага ошади. Органик моддадаги CH_4 миқдорининг максимумгача тез ўсиши сўнгра эса пасайиши қайт қилинади. Назарий балансли ҳисоблашларга биноан бу босқичда метаннинг асосий қисми ҳосил бўлади, яъни органик модданинг даслабки массасидан ҳисоблаганда 12 % гача шу туфайли бу босқич газ ҳосил бўлишининг бош фазаси дейилади.

Чўлкинди жинсларининг бундай чуқур зонасида кўп миқдордаги метаннинг генерацияси нефт уюмларининг чуқурлиги ўсиши билан миқдорнинг камайишини ва сўнгра тўлиқ йўқолишини белгилайди. Бу уюмлар аввал газоконденсатли сўнгра эса қуруқ метан газнинг уюмлари билан алмашинади. Қолдиқли сопопрелли органик модда бу зонада жадал метаморфланишга дучор бўлиб натижада графитнинг углеродли кристалл панжарасини ҳосил қилади.

НХБФ нинг кўриниш зоналари зичлиги 820-840 кг/м³ бўлган нефтлар 200 °С гача бўлган фракцияларнинг чиқиши 25-35 % атрофида алканларнинг миқдори 25-40 %, цикланларники 30-50 % ва аренларники 10-30 % билан характерланади. Бу қатламлардан қадимги қатламларга ўтганда нефтларда енгил фракциялар чиқишининг ошиши цикланларнинг миқдори пасайганда алкан ва аренлар улушининг ошиши кузатилади.

Мавжуд бўлган жинслар билан биргаликда НХБФ зонасидан пастроқа анча юқори ҳароратлар соҳасига ботаётиб нефт енгил бўлиб қолади паст ҳароратда қайнайдиган углеводородларга тўйинади; Углеводородларда алканларнинг улуши ошади ва циклонлар концентрациясининг сезиларли даражада пасайиши билан аренларнинг улуши камайади.

Юзага яқин келиб қолганда нефт енгил фракцияларни ёқотиб оғирлашди оксидланади. Уюмларда ривожланаётган микро биологик оксидланиш жараёнлари нефтнинг биодеградациясини (биотаназ-зулини) келтириб чиқаради.

Бундай геперген ўзгарган нефтларнинг белгилари бўлиб анча юқори зичлик, бензили фракциялар миқдорининг камлиги, асфальт-смолали моддаларнинг миқдори юқорилиги *n*-алканларнинг деярли тўлиқ йўқолиши ва цикланларнинг устунлиги ҳисобланади.

Нефтни ҳосил бўлишида қуйидаги факторлар таъсир кўрсатади:

1. Каталитик таъсир.
2. Радиоактив элементлар таъсири.

3. Юқори температура.
4. Юқори босим.
5. Микроорганизмларнинг биокимёвий таъсири.

Нефтни органик қолдиқларидан пайдо бўлиши механизми, бу асосан органик қолдиқларни таркибидаги кислород ва азотнинг чиқиб кетиши натижасидадир. Бу назария сапропил ва нефтни элементар таҳлилидан олинган натижаларда тасдиқланади.

Элементлар	С	Н	О
Сапропил	55	7	38
Нефть	86	13	1

Керосин асосан 35 - 40% масс.сапропил турдаги битумоидлардан ташкил топган бўлиб, битумоидлар хлороформ ёки эритувчиларда эрийдиган органик моддаларга айтилади (қатламни эрийдиган қисми ҳисобланади).

Нефтни пайдо бўлиши 350 – 400 млн. йил олдин, ерда органик ҳаётнинг ривожланиш даврида бошланган. Нефть конларининг бир қисми полеозой (қадимги) эра тошқўмир даврларига мансуб қатламлардан топилган, бу нефтларни ёши 300 – 350 млн. йилдир. Қазиб олинаётган нефтларнинг ярмидан кўпи кайназой (янги) эра қатламларидадир, бу нефтларнинг ёши 30 – 60 млн. йилдир.

Ҳозирги даврда ҳам нефть пайдо бўлиш жараёни давом этаётган экан. Америкалик олим Смит текширишлар ўтказиб Мексика кўрфазларидан қазиб чиқарилаётган нефтни ёши 9 –14 минг йиллигини аниқлаган.

Нефтларни синфлаш

Нефть одатда, қора рангли мойсимон, ёнувчан суюқлик, ўзига хос хиди бор. У сувдан бироз енгил ва сувда эримайди. Нефть асосан углеводородлар аралашмасидан иборат бўлиб, буни тажрибада кўриш мумкин. У муайян бир температуралар ҳайдалмасдан, балки, температуралар оралиғида ҳайдалади, демак нефтни бир хил моддадан иборат деб бўлмайди. Нефтни асосий сифатини белгилайдиган нарса бу унинг фракция таркибидир. Буни лабораторияда нефтни температура остида ҳайдаш усули билан аниқланади. Аввал қайнаш даражаси паст, молекуляр массаси кичик моддалар ҳайдалади, сўнгра юқори температурада, молекуляр массаси юқори бўлган моддалар ҳайдалади. Атмосфера босимида ҳайдалганда нефтдан қуйидаги фракциялар олинади.

К.Б.	185 ⁰ С	Бензин фракцияси
140	180 ⁰ С	Лигроин фракцияси.
140	220 ⁰ С	Керосин фракцияси
180	350 ⁰ С	Дизель фракцияси.

350⁰С дан юқори температурада қайнайдиган фракция мазут дейилади. Мазут вакуум остида ҳайдалади (чунки у юқори температурада парчаланиб кетиши мумкин) ва қуйидаги фракцияларга ажратилади.

Мотор ёқилғисини олиш учун:

350 – 500⁰С вак. газойль (вакуум дистиллят).

>500⁰С вакуум қолдиқ (гудрон).

Мой олиш учун:

350 ÷ 420⁰С – енгил мой фракцияси(трансформатор дистилляти).

420 ÷ 490⁰С – ўрта мой фракция(машина дистилляти).

450 ÷ 490⁰С – оғир мой фракция (цилиндр дистилляти).

➤ 490⁰С – гудрон.

Нефть асосан водород ва углероддан таркиб топган. Нефтьда углеродни миқдори %оғир – 83 – 87%, Н₂ – 11,5 – 14% ташкил қилади. Бундан ташқари нефтьда S, О, N ли бирикмалари бор. Шу билан бирга нефть таркибида оз бўлсада минераллар (макро ва микроэлементлар) бор.

1. Кимёвий синфланиши

Нефлартни қуйидаги синфларга ажратилади:

1. Парафинли.
 2. Парафин – нафтенли.
 3. Нафтенли.
 4. Парафин – нафтен – ароматик.
 5. Парафин – ароматик.
 6. Ароматик.
1. Парафинли нефтларнинг ҳамма фракцияларда кўп миқдорда алканлар бор, бензин фракциясида 50%дан кам эмас, мой фракцияси 20% дан юқори бўлмайди.
 2. Парафин – нафтенли нефтларда алканлар билан бирга циклоалканлар бор, аренлар миқдори бироз кам, асфальтен ва смолалар миқдори жуда кам.
 3. Нафтенли нефтларда циклоалканларнинг миқдори кўп бўлиб, 60% ни ташкил қилади. Бу нефтларда алканлар миқдори жуда кам, смола ва асфалтенлар ҳам чекланган миқдордадир.
 4. Парафин – нафтен – ароматик нефтларда парафин – нафтен – ароматик углеводородларнинг нисбати деярли тенгдир. Қаттиқ парафинлар 4,5% ни, смола ва асфальтенлар 10% ташкил қилади.
 5. Нафтен – ароматик нефтларда асосан циклоалканлар ва аренлардан ташкил топган бўлиб, айниқса, оғир фракцияларда уларнинг миқдори кўп шу билан бирга алканлар енгил фракцияда оз миқдорда бўлади. Қаттиқ парафинни миқдори 0,5% дан ошмаган ҳолда, смола ва асфальтенлар 15 – 20% ни ташкил этади.
 6. Ароматик нефтнинг зичлиги юқори бўлиб, ҳамма фракцияларда аренларни кўп миқдорлиги билан характерланади.

2. Технологик синфланиши

Нефтларни технологик синфланишини 1967 йилдан бери қўлланилади. Нефть асосан қуйидаги синфларга ажратилади; бензиндаги реактив ва дизель ёқилғидаги олтингугурт миқдорига қараб, группаларга бўлинади – асосан мойнинг миқдорига қараб подгруппаларга, мойларни ёпишқоқлигига қараб турларга, нефтдаги қаттиқ углеводородлар миқдорига қараб гуруҳланади.

1 – синф – кам олтингугуртли нефть $S < 0,5\%$ масс.

Бунда: бензин фракциясида $S < 0,15\%$, реактив ёқилғи фракциясида $S < 0,1\%$ дизель фракциясида $S < 0,2\%$ дан ошмаслиги керак.

2 – синф – олтингугуртли нефть $S < 0,51 - 2,0\%$, бунда бензин фракциясида $S < 0,15\%$, реактив ёқилғида $S < 0,25\%$, дизель фракция $S < 1,0\%$ дан кўп эмас.

3 – синф – юқори олтингугуртли нефть $S > 2\%$ дан юқори, бунда бензин фракция $S > 0,1\%$, реактив ёқилғида $S \Rightarrow 0,25\%$, дизель ёқилғисидида $S > 1,0\%$.

350⁰С гача бўлган рангсиз фракцияни чиқишига қараб 3 турга бўлинади. $T_1 \geq 45\%$ масс, $T_2 = 30 \div 44,9\%$ масс, $T_3 < 30\%$ масс. Дистиллятлар ва мойли қолдиқларни чиқишига қараб 4 группага бўлинади. $M_1 > 25\%$ масс., $M_2 = 15 - 25\%$ масс., $M_3 = 15 - 25\%$ масс. $M_4 < 15\%$ масс. (нефть бўйича). $M_1 > 45$, $M_2 > 45$, $M_3 = 30 - 45$, $M_4 < 30\%$ масс. (мазутга нисбатан).

Нефтда қаттиқ парафинни миқдорига қараб, улар 3 гуруҳга бўлинади.

Нефтда 1,5% парафин бўлса, бу нефть кам парафинли дейилади.

Нефтда 1,51-6% парафин бўлса ва депарафинизациясиз реактив ёқилғи вақишки дизель ёқилғи олинса, (240 – 250⁰С фракциясини қотиш температураси = -10⁰С) ва индустриал базавий мой олинса, бу нефть парафинли нефть бўлади.

Нефтда 6% юқори парафин бўлса, уни юқори парафинли нефть дейилади.

Ўз-ўзини назорат саволлар

1. Нефть ва газнинг пайдо ҳақида тушунча беринг?
2. Нефтнинг келиб чиқиш гипотезасини тушунтиринг?

3. Космик келиб чиқиш гипотезаси ҳақида нима биласиз?
4. Нефт ва газни пайдо бўлиши ҳақида ҳозирги замон таълимоти тўғрисида маълумот беринг?
5. Нефтни ҳосил бўлишида битумиодлар қандай таъсир қилади?
6. Нефтни ҳосил бўлиш фазаси ҳақида нима биласиз?

Адабиётлар.

1. Фозилов С.Ф. Сайдахмедов Ш.М. Ҳамидов Б.Н. Мавлонов Б.А. Нефт ва газ кимёси Тошкент - «Муаллиф» – 2013
2. Б.В. Белянин, В.Н.Эрих, Технический анализ нефтепродуктов и газа. 2000. «Химия» 217 С.
3. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1999.
4. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.

2 – Маъруза Нефтни физикавий – кимёвий хоссалари ва уларни замонавий таҳлил усуллари

Режа:

1. Нефтни зичлиги
2. Ёпишқоқлиги
3. Молекуляр оғирлиги

Таянч сўз ва иборалар: Суюқлик, зичлик, солиштирма оғирлик, ариометр, нисбий зичлик, криоскопик, эбулиоскопик, музлаш ҳарорати, полимер, қовушқоқлик, вискозиметр, осмотик босим, пикнометр, кристалланиш, лойқаланиш.

Нефть ва нефть маҳсулотлари углеводородларни мураккаб аралашмаларидан ташкил топган. Бундай аралашмаларни таҳлил қилиш ҳар бир углеводородни ажратиб олиш кўп вақт талаб қилади.

Шунинг учун технологик ҳисоблашларда нефтни ва нефть маҳсулотларини сифатини аниқлаш учун қуйидаги усуллар қўлланилади.

Кимёвий – аналитик кимё усуллари.

Физикавий – зичлигини, ёпишқоқлигини, эриш ва қотиш, қайнаш температурасини аниқлаш.

Физик – кимёвий – калорометрия, потенцометрия, титрлаш, хроматография.

Маҳсус – октан ва цетан сонлари, алангаланиш ва ўт олиш ҳарорати. Мой ва ёқилғиларни турғунлигини аниқлаш.

Зичлик (солиштирма оғирлик) — модда массасининг унинг ажмига нисбатидир. Зичликни халаро бирлиги (СИ) — $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

Нисбий зичлик — модданиг зичлигини стандарт модданинг (кўпинча сувнинг) зичлигига нисбатини тушунамиз. Мамлакатимизда нефть масулотларини $+20^{\circ}\text{C}$ даги зичлигини сувнинг $+4^{\circ}\text{C}$ даги зичлигига нисбати қабул қилинган. Одатдаги белгиси d_4^{20} (адабиётда d_4^{20} , баъзан γ_4^{20} деб белгиланади).

Масулотларни ҳоҳлаган ҳароратдаги зичлигини аниқлаб, кейин d_4^{20} га ўтказиш мумкин. Бунинг учун қуйидаги формулалардан фойдаланилади:

$$\rho_{40}^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20)$$

ρ_{40}^{20} — маҳсулотни берилган ҳароратдаги зичлиги;

γ — ҳажмий кенгайиш коэффитсиенти (адабиётдан олинади);

t — берилган ҳарорат.

Бу формула 0 дан 50°C гача ҳароратлар учун яхши натижа беради.

АШ ва Англияда зичлик 60° - ($15,56^{\circ}\text{C}$)да аниқланади. Адабиётда бу бирликни мамлакатимизда қабул қилинган бирликка ўтказиш учун маҳсус жадваллар мавжуд.

Нефт ва нефт масулотларини зичлиги уларнинг кимёвий таркиби билан болилиги сабабли, у катта аҳамиятга эгадир. Шу сабабли нефт ва нефт маҳсулотларига ГОСТ талабларини белгиланаётганда зичлик ҳам асосий кўрсаткичлар қаторига киради.

Нефтларнинг нисбий зичлиги асосан 0,82 дан 0,9 гача. Баъзан бу кўрсаткичлардан камроғи ёки юқорироғи ҳам учрайди.

Нефтни қисқа фракцияларини зичлиги, уларнинг таркибидаги углеводородларнинг турига болидир. Масалан, углеводородларнинг молекуласида 6 та углерод атоми бўлса, (гексан, метилциклопентан, тсиклогексан ва бензол), улар 68,7° дан то 81°С гача қайнайди, нисбий зичлиги 0,660, 0,749, 0,779 ва 0,879.

Молекула массаси — модданинг энг асосий физикавий — кимёвий кўрсаткичидир. Бу кўрсаткич нефт фракцияларини таркибига кирувчи моддаларнинг ўртача молекула массасини белгилаб беради. Бу кўрсаткич нефтни қайта ишлаш ускуналарини ҳисоблашда муҳим аҳамиятга эга. Бу кўрсаткич ёрдамида нефтнинг таркиби тўғрисида тасаввурга ега бўламиз. Молекула массаси моддаларнинг қайнаш ҳароратлари билан боғлиқ ва бу кўрсаткич нефт масулотларини бир қанча кўрсаткичларининг таркибига киради.

Молекула массасини бир неча усуллар билан аниқланади: криоскопик, ебулиоскопик ва айрим вақтларда осмик усуллари. Булардан ташари ҳисоблаш орқали аниқлаш усули ҳам бор.

Буларнинг ичида асосий формула:

$$M_{\text{ўр.}} = a + b m_{\text{ўр.}} + c m_{\text{ўр.}}^2$$

а, б, с- парафин, нафтен ва ароматик углеводородларга тааллуқли доимий сон;

$m_{\text{ўр.}}$ — нефт масулотларини ўртача қайнаш ҳарорати, жадваллардан ёки номограммалардан олинади.

Алканлар учун бу формула қуйидаги кўринишда:

$$M_{\text{ўр.}} = 60 + 0,3 m_{\text{ўр.}} + 0,001 m_{\text{ўр.}}^2$$

ҳалқали алканлар учун:

$$M_{\text{ўр.}} = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,4K) m_{\text{ўр.}} : (0,0003K - 0,00245) m_{\text{ўр.}}^2$$

K - характерловчи фактор, одатда 10-12,5 миқдорда бўлади.

Молекула массасини қайнаш ҳарорати ва нур синдириш кўрсаткичлари билан боғлиқлигини уйидаги формула орали ифодалаш мумкин:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 m_{\text{кин}} + \lg (2,15 - n_A^{20})$$

— фракциянинг ўртача қайнаш ҳарорати.

Қовушқоқлик — суюлик (газ)нинг бир қисмини иккинчи қисмига нисбатан ҳаракат қилаётган вақтда ҳосил бўладиган қаршиликдир.

Қовушқоқлик уч хил бўлади: динамик, кинематик ва шартли қовушқоқлик.

Динамик қовушқоқликни халқаро миқіёсда бирлиги деб бир секунддаги Паскал (Па/с) қабул қилинган. Бу суюқликнинг 1 м² га тенг икки атламини бир бирига нисбатан 1 м-с тезликда қўйилган 1Н куч таъсирида 1 м га сурилганида содир бўлган қаршиликка тенгдир.

Динамик қовушқоқликка тескари birlik модданинг оқувчанлиги дейилади.

Кинематик қовушқоқлик — динамик қовушқоқликни аниқлаётган ҳароратдаги модданинг зичлигига нисбатига айтамыз, бирлиги м²/с.

Қовушқоқликни ифодалаётган вақтда кинематик қовушқоқлик бирлиги кенг ишлатилади.

Нефтни қайта ишлаш тармоида асосан шартли қовушқоқлик бирлиги ишлатилади. Шартли қовушқоқлик — маълум ажмдаги сув ва нефт масулотини оиб тушиш вақтларини нисбатан ёки бўлмаса нефт маҳсулотини стандарт идишдан оиб тушиш вақти қабул қилинган. Мамлакатимизда 200см³ сувни 20°С ҳароратда оиб тушиш вақтини шу мидордаги нефт масулотини қоиб тушиш фактига таққослаш билан белгиланади.

Саноатда қовушқоқликни 50 ва 100°С ҳароратларда аниқлаш қабул қилинган. Шунингдек 50 ва 100°Сдаги қовушқоқликларнинг нисбати, қовушқоқликнинг ҳарорат коэффитсиенти (ТКВ), қовушқоқлик индекси, қовушқоқлик — ҳарорат коэффитсиенти (ВТК) каби birlikлар ишлатилади.

Мамлакатимизда қовушқоқлик индекси — моддаларнинг 50 ва 100°С даги қовушқоқликларини кўрсаткичларига асосан махсус Жадваллардан аниланади.

Қотиш, хираланиш ва кристалл ҳосил бўлиш ҳароратлари

Нефт масулотларини халқ хўжалигида ишлатилаётганда ҳароратни пасайиши нефт масулотларини таркибидаги парафин, церезин ва шунга ўхшаш бирикмаларнинг кристаллга тушишига олиб келади. Бу нефт масулотларини ишлаш қобилятини ўзгартиради.

Нефт масулотларини кристаллга тушиш ҳароратлари, масулотларни молекула массаси ва қайнаш ҳароратларини ошиши билан кўтарилиб боради. Тўри занжирли алканлар кристалли тушиш хусусиятига ега, кўп тармоли алканлар бир неча алкил группаларига ега бўлган бир алкали алканлар, ароматик углеводородлар ва нафталин гомологлари кристаллга тушмай аморф олатига ўтади.

Одатда ҳарорат пасайиши билан нефт масулот қуюқлашади ва сўнгра кристаллга тушади. Қуюқлашиш жараёни бошланиши хавфли ҳисобланади, чунки бу вақтда парафинларнинг кристаллари хали қаттиқ тусни олмаган бўлишига қарамай, нефт маҳсулоти ўзининг аракатчанлигини камайтиради, филтрларга тикилиб олиши ва трубаларда пробка осил олиши мумкин. Шу сабабли нефт масулотларини қотиш ҳароратини билиш муим аҳамиятга ега.

Нефт масулотларни таркибидаги парафинлар кристаллга туша бошлаганида, масулот хиралана бошлайди. Бу ҳароратни хираланиш (помутнение) ҳарорати деймиз. Бунинг учун совутилаётган масулотни рангли маҳсулот билан таққослаб оддий кўз билан аниқланади.

Пробиркага солиб совутилаётган нефт масулотини пробиркани 45°С га қийшайтирилганда унинг сатҳи ўзгармаса, бу ҳароратни қотиш ҳарорати деймиз.

Ўт олиш, алангаланиш ва ўз - ўзидан алангаланиш ҳарорати

Нефт масулотини буғларига четдан аланга олиб келинганда ҳаводаги кислород билан ёнувчи аралашма ҳосил қиладиган ҳароратни ўт олиш ҳарорати деймиз. Бу аланга қисқа муддатда ёниб, кейин ўчади.

Модда буларининг маълум мидордаги контсентратсиясигина аводаги кислород билан бирга ўт олувчи аралашма осил илади. Шу сабабли модданинг контсентратсиясини юори ва пастки чегаралари бирлиги абул илинган.

Аралашмада модда буларини контсентратсияси меъёридан кўп бўлса, кислород етишмаслиги сабабли, аралашма ўт олмайди. Буни модда буларини юори контсентратсияси деб атаймиз.

Агарда модда буларининг мидори меъёридан кам бўлса, ундан осил бўлган аланга кучсиз бўлиб, атрофга таралмайди. Буни аралашманинг пастки контсентратсияси деймиз.

Бу бирлик катта аамиятга ега бўлиб, нефт масулотларининг булари ҳаводаги кислород билан портловчи аралашма осил етиш хавфини олдини олиш учун ўлланма исобланади.

Ўт олиш ҳароратини анилаётганимизда аралашма ёниб, шу заотиё аланга ўчади. Агарда нефт масулотини издиришни давом еттириб, ҳарорат кўтарилиб бориши билан четдан аланга олиб келинганда модда булари аво аралашмаси билан аланга бериб, бироз ват бемалол ёниб турса, шу ҳарорат моддани алангаланиш ҳарорати дейилади.

Агарда нефт масулотини издиришни давом еттирилса, маълум ҳароратда аво билан ўшилиб, четдан аланга олиб келмаса ам, аланга олиб кетади. Бу нутани ўз —ўзидан алангаланиш ҳарорати деймиз.

Алангаланиш ҳарорати ўт олиш ҳароратига нисбатан бир неча ўн градус юоридир.

Керосин, дизел ёилиси, сурков мойлари, мазут ва боша оир нефт масулотларининг ўт олиш ҳароратларини анилаётганда, уларнинг пастки чегарасини асос деб олинади. Бензинларни буларини босими оддий ҳароратда юори бўлганлиги сабабли, уларни анализ илинаётганда ўт олишнинг юори чегараси асос илиб олинади. Шу сабабли биринчи олда ўт олиш ҳароратларини анилаш учун нефт масулотлари иситилади, иккинчисида еса бензин совутилади.

Одатдагидек моддани ўт олиш ҳарорати, уни анилаётган приборнинг тузилишига ва анилашни андай шароитда олиб борилишига болидир. Бундан ташари мазкур кўрсаткичга атмосфера босими ва авонинг намлиги сезиларли даражада таъсир кўрсатадилар.

Модданинг ўт олиш ҳарорати унинг ҳарорати билан болидир. Сода моддалар учун:

$$T_{всп} = K T_{айн} K = 0,736$$

ҳароратлар Келвин бирлигида келтирилган.

Мураккаб таркибли моддаларнинг ўт олиш ҳарорати, уларнинг таркибидаги енгил айновчи моддаларнинг мидорига болидир. Юори ҳароратда айновчи моддаларнинг булари

иссиликни ташувчи хизматини бажарадилар. Мисол учун сурков мойларига 1% мидорида бензин ўшилса, у ватда ўт олиш ҳарорати 200 дан 170°C гача пасаяди.

Моддаларнинг ўт олиш ҳарорати очи ва ёпи тигелларда аниланади.

Моддаларнинг нурни синдириш обилияти

ЙОрулик нури бир муитдан иккинчи муитга ўтаётганда нурнинг тезлиги ва йўналиши ўзгаради. Бу ҳодисани рефракция деймиз.

Келаётган нурнинг муитга тушаётган бурчагининг синусини, шу муитда нурни синиш бурчагининг синусига нисбати доимий бирлик бўлиб, у тушиш бурчагига боли емас:

$$\frac{\sin r}{\sin i} = n = const$$

r — нурни тушиш бурчаги;

i — нурни синиш бурчаги;

n — нурни синиш коэффициентси (коэффициент преломления).

Нурни синиши кўрсаткичларини, одатда 20°C да рефрактометрда аниланади.

Моддаларнинг сифатини иса ватда анилаш учун нурни синиш коэффициентси абул илинган. Углеводородларнинг таркибида водород анчалик кўп бўлса, бу модданинг нурни синдириш коэффициентси шунчалик кам бўлади. Бир хил мидордаги углерод ва водород атомларига ега бўлган ала ва занжир кўринишидаги алифатик углеводородларни нурни синдириш кўрсаткичи биринчисида иккинчисига нисбатан кўп. Аренларни синдириш коэффициентси нисбатан енг юори, алканларникига нисбатан кам. ТСиклоалканлар ўрта олатни егаллайди.

Навбатдаги кўрсаткичларга удельная рефраксия киради:

$$R_1 = \frac{n_A - 1}{\rho} = const$$

$$R_2 = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} * \frac{1}{\rho} = const$$

ρ — модданинг зичлиги (солиштирма оирлиги); нур синиши аниланадиган ҳароратда аниланади.

Удельная рефраксияни шу модданинг молекула массасига кўпайтмасини молекуляр рефраксия дейилади:

$$R_{1M} = (n_A - 1) * \frac{M}{\rho} = (n_A - 1)V$$

$$R_{2M} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} * \frac{M}{\rho} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} V$$

M — модданинг молекула масаси;

V — модданинг ажми.

Молекуляр рефраксиянинг иймати атомлар рефраксиясининг йииндисига тенгдир. Молекулани бир метилен группасига (C_2) ўсиши молекуляр рефраксиягни 4,6 бирликка кўпайишига олиб келади.

Маълум бир модда учун ёрулик нури синиш кўрсаткичини нурнинг тўлинларини узунлигига болилиги нурни дисперсияси (таралиши) дейилади.

Бир моддага таалули дисперсия — тўлин узунлиги маълум бўлган икки нурнинг синиш кўрсаткичларини айирмаси билан аниланади:

$$n_{21} - n_{23}$$

Лабораторияда нур манба сифатида сари натрийли Д чизиини ва водородли F ва С чизиларини ишлатилади: $n_F - n_G$ айирмасини ўрта дисперсия дейилади.

$$\frac{n_F - n_G}{n_{\bar{\lambda}} - 1} * 10^3 \text{ нисбати нисбий дисперсия дейилади.}$$

$$\frac{n_F - n_G}{\rho} * 10^4 \text{ нисбати уделая дисперсия дейилади.}$$

$$RI = n_{\bar{\lambda}}^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2} \text{ интертсепт рефрактсии дейилади.}$$

Мамлакатимизда нур синиш кўрсаткичини икки хилдаги рефрактометрда аниланади: рефрактометр Аббе (РЛУ ва ИРФ — 22) ва рефрактометр Пулфирха ИК.Ф — 23.

Ўз-ўзини назорат саволлар:

1. Нефт ва газни хоссаларини айтинг?
2. Криоскопик усулда нефт маҳсулотларининг молекуляр оғирлигини аниқлашни тушунтиринг?
3. Нефт маҳсулотларининг солиштирма оғирлигини аниқланг?
4. Нефт маҳсулотларини оптик хоссаларини тушунтиринг?
5. Нефт маҳсулотини кристалланиш ҳарорати қандай аниқланади?
6. Нефтан олинган маҳсулотларни лойқаланиш (хираланиш) ҳарорати тўғрисида маълумот беринг?
7. Нефт ва нефт маҳсулотларини қотиш ҳарорати қандай топилади?
8. Эбулиоскопик усулда нефт маҳсулотларининг молекуляр оғирлиги қандай аниқланади?
9. Криоскопик усулни моҳиятини тушунтиринг?
10. Суюқликларнинг зичлиги ва улар тўғрисида

Адабиётлар

1. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.
2. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза – М.: Химия., 1985, 599 с.
3. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп-бизнес». – М.: 2001. 244 с.
4. Аскарлов М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А. Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
5. О.Я. Нейланд. Органическая химия, - М Высшая школа, 1990.
6. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2000.
7. Fosilov S. F., Mavlonov B.A Jumayev Q.K G'aybullayev S.A., Xamidov B.N «Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili» (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi darslik sifida tavsiya etgan) Toshkent- «ILM ZIYO», 2010. 232 b.

тушунча

3 - Маъруза Нефть маҳсулотларни элемент ва группа таркиби

Режа:

1. Кимёвий, физикавий – кимёвий, аралаш ва физик усуллар.
2. Бензинларни кимёвий таркиби.
3. Керосинларни кимёвий таркиби.

Таянч сўз ва иборалар: Нефть, зичлик, фракция, бензин, керосин, синтез, детонация, октан, реформинг, крекинг, дизел ёқилғиси, хайдаш, изомер, алканлар, парчалаш, формальдегид, синтез-газ, этан, октан сони, поршен, бутан, антидетанатор.

Нефть бир – бирига қайнаш температураси яқин углеводородларни фракцияларининг мураккаб аралашмасидан ташкил топган.

Бензин ва керосин фракцияларини газ – суюқлик хроматографияси орқали аниқлаш мумкин. Лекин хроматограф таҳлил қанча тез бўлмасин, фракцияларни таркибини аниқлаш ва ҳисоблашга кўп вақт кетади. Техника мақсадлар учун чуқур таҳлил қилиш кераги йўқ. Углеводородларни синфлар бўйича умумий сони маълум бўлса етарли бўлади.

Нефть маҳсулотларидаги углеводородларни группаларига қараб: бензин учун – группа тартиби, таркиби, мойлар ва нефтни оғир қолдиқлари учун структура – группа таркиби таҳлил усули қўлланилади. Бу усулларни қуйидагича турларга бўлиш мумкин. Кимёвий, физикавий – кимёвий, аралаш ва физик усуллардир.

1. Кимёвий усул (метод) – углеводородларни маълум синфлари реагентлар билан реакцияга киришади (аренлар ва алкенлар билан). Аренлар ёки алкенларни миқдорини ҳосил бўлган маҳсулотни хажми ёки миқдори билан аниқланади.

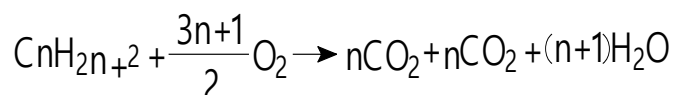
Мисол: Нитриллаш ва сульфурлаш.

2. Физик – кимёвий усул, бу усулга экстракция, адсорбция киради. Масалан: аренларни SO₂ газ билан диметилсульфат ва анилин билан экстракция қилиш . шу углеводородларни силикагелда адсорбциялаш.

3. Аралаш усулда барча усуллар биргаликда қўлланилади.

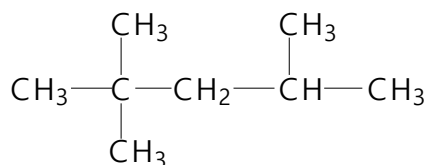
4. Физик усули, бу усулда асосан оптик хусусияти текширилади.

Бензин. Ички ёнув двигател цилиндрида бензин ёнаётганда, мураккаб кимёвий жараён содир бўлади. Идеал шароитда ёнилғи бутунлай ёниб қуйидаги реакцияга асосан карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлиши керак:



Агар реакция ҳаддан ташқари тез кетса, ёниш вақтида детонация ҳодисаси, яъни пақиллаб ёниш содир бўлади ва двигателнинг тортиш кучи пасайиб кетади. Маълум бўлишича, бу ҳодиса ҳам ёқилғининг кимёвий таркибига боғлиқ экан.

Нормал тузилишга эга бўлган парафинлар (*n*-октан) детонация анча мойил, тармоқланган парафинлар (изооктан) эса детонацияга камроқ учраб, ички ёнув двигателларда яхши ёнувчи модда ҳисобланади:



изооктан ёки 2, 3, 4-
триметилпентан

Амалда бундай изооктан стандарт яхши ёқилғи, *n*- гептан эса стандарт ёмон ёқилғи эталони сифатида қабул қилинган. Таркибида 70 % изооктан бор аралашма моторда синалаётган бензин каби ёнса, унда бу бензиннинг «октан сони» 70 деб белгиланади.

Шартли равишда изооктаннинг «октан сони» 100, *n*-гептаннынг октан сони 0 деб қабул қилинган.

Кўпчилик бензинларнинг октан сони 50 билан 70 орасида бўлиб уларнинг октан соини 2 хил йўл билан ошириш мумкин:

1. Бензинга баъзи моддалар қўшилса, у бир меъёрда ёнади. Бу хил моддалардан тетраэтилқўрғошин ($C_2H_5)_4Rb$ кенг кўламда қўлланади. Тетраэтилқўрғошиндан бензинга 0,2-0,8 мл/л миқдорда қўшилганда бензиннинг октан сони 80 гача ошиши мумкин. Бундай бензин **этилланган бензин** деб аталади.

Бензиннинг октан соини ошириш мақсадида у изомерланади, яъни бензиндаги тармоқланган занжирли бирикмалар миқдори оширилади. Бу жараён **риформинг** дейилади, уни амалга ошириш учун бензин хона ҳароратида ёки юқорироқ ҳароратда катализатор устидан ўтказилади. Одатда, катализатор сифатида алюмоплатинали катализаторлар ишлатилади.

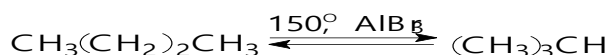
Керосин. Бензиндан кейинги фракция керосин дейилади. Керосин ҳам турли-туман мақсадларда, асосан, тракторлар учун ёқилғи сифатида ишлатилади. Ҳозирги замон самолётларида ҳам ёқилғи сифатида керосин ишлатилади.

Керосиннинг туташини камайтириш учун таркибидаги ароматик углеводородлар миқдори камайтирилади. Тўйинмаган бирикмаларни йўқотиш мақсадида керосин сульфат кислота, водород фторид кабилар билан ишланади. Керосинни турли хил катализаторлар иштирокида крекингга учратиб бензин ва газсимон алкан ҳамда алкенлар ҳосил қилиш мумкин.

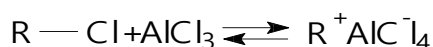
Газойль ёки бошқача **дизел ёқилғиси** ҳам дейилади. У 250-300 °С да қайнайди. Унинг кўпчилик қисми крекингга учратилиб, бензин олинади ва дизел двигателларида ёқилғи сифатида ишлатилади.

Сурков мойлари. Нефтни ҳайдаш жараёнида қолган юқори молекулали қовушқоқ суюқлик сурков мойлари сифатида ишлатилади. Сурков мойлари ҳам бегона моддалардан тозаланади. Сурков мойига хлорэтил эфир, фенол ва суюқ сульфат ангидрид каби эритувчилар таъсир эттирилганда таркибидаги ароматик углеводородлар ва тўйинмаган бирикмалар йўқолади. Сурков мойи таркибидаги парафинни йўқотиш учун нефт метилэтилкетон ва толуол аралашмасида эритилади ва эритма совитилганда парафин кристалланади. Шу йўл билан тозаланган мой оксидланиши олдини олиш учун унга қўшимча моддалар ҳам қўшилади.

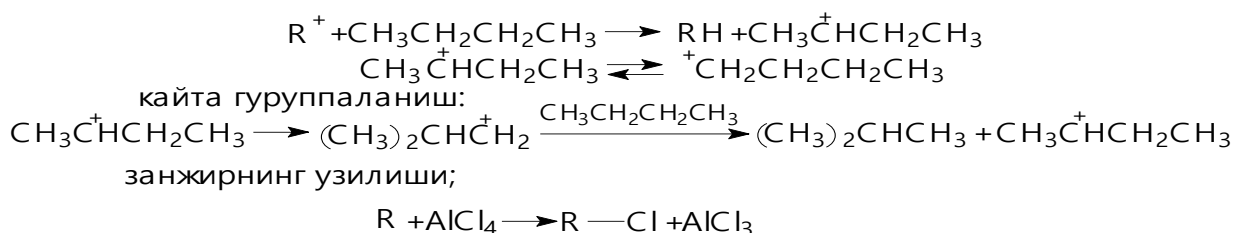
Изомерланиш. Бензин фракциясини реформинг қилиш, яъни тар-моқланган углеводородлар миқдорини ошириш вақтида катализаторлар ишлатилади. Бу хил каталитик реакцияларда молекуласида углерод катиони бор оралик моддалар ҳосил бўлади. Масалан, 100 °С ва ундан юқори ҳароратда алюминий галлоид катализатори иштирокида бутан изомерлари ўртасида тезда мувозанат вужудга келади:



Тоza алюминий бромид бу реакцияга катализаторлик қила олмайди, унинг катализаторлик таъсири фақат оз миқдорда алкилгалогенид, спирт ёки алкен ва сув аралашмаси қўшилгандагина кучаяди. Демак қўшимча моддалар катализатор билан реакцияга киришиб, углерод катионларини ҳосил қилади ва бу катионлар занжирсимон реакцияни бошлаб беради. Занжирсимон реакция вақтида янгидан ҳосил бўлаётган катионлар қайта гуруҳланади ва сўнг изомерланади. Ташаббусланиш (эркин радикал ҳосил бўлиши)



H нинг утиши;



Алифатик ва алициклик углеводородларнинг алюминий хлорид таъсирида крекингланиши ва изомерланишини дастлаб Н. Д. Зелинский кашф этган ва унинг шогирдлари М. Б. Туровой-Поляк, Н. И. Шуйкин, Ю. А. Арбузов ҳамда бошқалар давом эттирганлар.

Крекинг. Нефтнинг юқори ҳароратда ҳайдаладиган фракция-ларини крекинглаб бензин ва газсимон углеводородлар ҳосил қилиш мумкин. Крекингт жараёни катализатор иштирокида ва юқори ҳароратда олиб борилади. 3.2-жадвалда нефт фракциялари крекингланганда қанча бензин ҳосил бўлиши кўрсатилган.

3.2-жадвал

Нефтнинг турли фракцияларини 1 соат давомида 425 °С да крекингланганда ҳосил бўладиган бензин миқдори

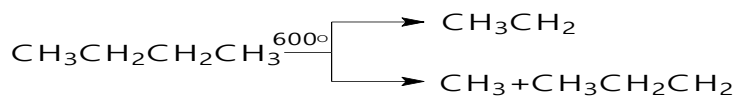
Нефт фракциялари	Ҳосил бўлган бензин миқдори %
Сольвинт нефт	-
Керосин	15
Газойль	16
Қолдиқ	18
Оғир дистиллят	22

Алканларда С—С боғ энг кучсиз ҳисобланади. Бу боғ 450° да узила бошлайди ва натижада эркин радикаллар ҳосил бўлади.

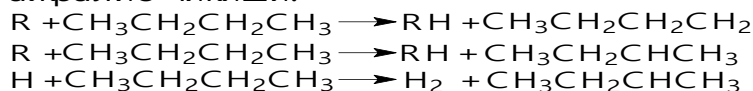
Мойсимон оғир углеводородлар термик крекинг қилинганда С—С боғлар узилиши ҳисобига турли моддалар ҳосил бўлади. Бу жараёни *n*-бутан пиролизи мисолида кўриб чиқайлик. 600 °Сда *n*-бутандан ҳосил бўладиган эркин метил ва этил радикаллар *n*-бутандан водород атомини тортиб олиб занжирсимон реакцияни бошлаб беради. Бундай жараёнда молекулаларнинг парчаланиши натижасида водород ҳам ҳосил бўлади.

Радикалларнинг ўзаро бирикиши ва уларнинг диспропорция-ланиши натижасида қуйидаги реакциялар содир бўлади.

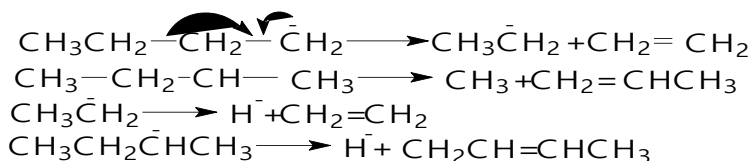
Эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши (ташаббусланиш):



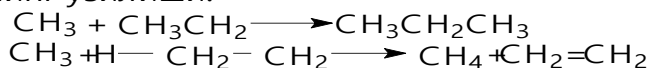
Водород ажралиб чиқиши:



Радикалларнинг диспропорцияланиши



Занжирнинг узилиши:



Нефтни ёки унинг баъзи фракцияларини термик ва каталитик крекинглашда жуда ҳам мураккаб кимёвий жараёнлар содир бўлади. Биз бу ерда шу кимёвий реакцияларни соддалаштирилган ҳолда кўриб чиқдик, холос.

Ўз-ўзини назорат саволлар:

1. Нефтнинг кимёвий таркиби ва у ҳақида қисқача маълумот бюринг?
2. Газнинг кимёвий таркиби ва ундан олинадиган моддалар ҳақида тушунча беринг?
3. Газдан полимер моддаларни олиниш реакцияни ёзинг?
4. Кимёвий толалар ва уларни олиниш усуллари тўғрисида маълумот беринг?
5. Синтез-газ нима ва у нима учун ишлатилади?
6. Нефтни қайта ишлашдан олинадиган маҳсулотлардан халқ хўжалигида фойдаланиши ҳақида маълумот беринг?
7. Рефаол ёқилғилар ҳақида маълумот беринг?
8. Нефт ва нефт маҳсулотларини қайта ишлашнинг кимёвий усуллари изохланг?

4 - Маъруза. Нефть маҳсулотларини ташкил этувчи углеводородлар ва уларни ёқилғилар сифатига таъсири.

Режа:

1. Нефть таркибини таҳлил қилиш ва компонентларга ажратиш усуллари.
2. Алканлар ва уларнинг тузилиши
3. Суюқ ва қаттиқ алканлар.
4. Нефть таркибидаги ҳалқали алканлар

Таянч сўз ва иборалар: Ҳайдаш, экстракция, кристаллизация, абсорбция, адсорбция, ректификация, воронка, фильтрлаш, вакуум, ғовак, сорбент, цеолит. Алканлар, тўйинган, фракция, парафин, газ, метан, йўлдош газ, пропан, бутан, кон, газоконденсат, мономер, компонент, этан, ароматик, суюклик, изомер, ҳарорат, алмашинган, тузилиш, алифатик, ўринбосарлар. Циклоалкан, стереоизомерия, нафтен паспорти, хроматография, масс-спектрометрия, термодинамика, экваториал ориентацияси, модел углеводородлар, Ковач индекси, ретификация калонка, Дильс-Альдер реакцияси.

Ажратиш усулларини классификацияланиши

Нефт ва газ маҳсулотларини таҳлинини енгиллаштириш мақсадида ҳар хил усуллар қўлланилади. Улардан кимёвий таркиби ва молекуляр оғирлиги бўйича ажратишдир. Нефтни ажратиш ва унинг таркибидан турли углеводород гуруҳлари ва гетероатомли компонентларни ажратиш учун кимёвий ва физикавий усуллардан қўлланилади. Бу усуллар куйидагилардир.

1. Нефтни ҳайдаш усуллари.
2. Ректификация усуллари.
3. Экстракция усуллари.
4. Абсорбция.
5. Адсорбция усули уларнинг турлари.
6. Кристаллизация усули.

Нефтни ҳайдаш ва ректификация

Нефт маҳсулотларини ҳайдаш усули билан тозалаш, уларнинг қайнаш ҳароратидаги фарққа асослангандир. Ҳайдаш усулида бир-бирида аралашадиган суюқ моддаларни ёки суюқ нефт маҳсулотларни қаттиқ моддалардан (уларнинг эритмаларида) ажратилади.

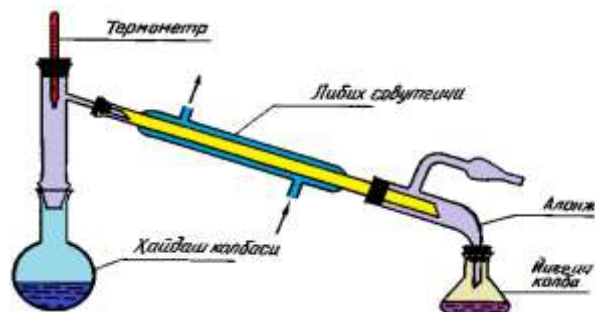
Ҳайдаш усулида 120–130 °С қайнайдиган моддаларни тозалашда ёки бир-биридан ажратишда сув совуткичлардан шиддат билан ўтказилади, 130 °С дан юқори ҳароратда қайнайдиган моддаларни тозалаш ва ажаратишда сув совуткичидан сувни секинлик билан ўтказамиз.

Оддий ҳайдаш қурилмаси

Акс ҳолда ҳарорат фарқи катталиги натижасида моддаларни ажратишда ва эса, ҳаво совуткичлардан – оддий шиша найлардан фойдаланилади.

Моддаларни қайнаш ҳарорати орасидаги фарқи катта бўлса, уларни **оддий ҳайдаш** усули билан ажратиш олинади. Аввал паст ҳароратда қайнайдиган модда ажратиш, кейин юқори ҳароратда қайнайдиган модда ҳайдашда ёки қаттиқ модда ажралиб кристалланиб қолади.

Моддаларнинг қайнаш ҳароратидаги фарқ унчалик катта бўлмаганда, аввал паст ҳароратда қайнайдиган I модда ҳайдалади. Бу биринчи фракция дейилади ва уни алоҳида ажратиш олинади. Ҳарорат кўтарила бошлагич йиғич колбани алмаштирамиз, бунда ҳарорат аста кўтарилиб, юқори ҳароратда қайнайдиган (II модда) ҳам қўшилиб ҳайдала бошлайди бу II фракция дейилади. Худди шундай учинчи марта ҳарорат кўтарилиши билан йиғич колба

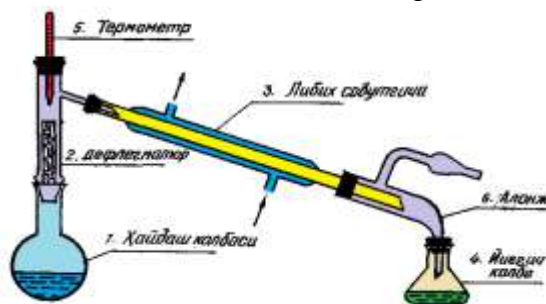


алмаштирилади ва тоза иккинчи модда ажралади бу III фракциядир. Демак бунда аввал I модда ҳайдалади, яъни аралашма учта фракцияга бўлинади. Бу фракциялаб ҳайдаш дейилади.

Моддаларнинг қайнаш ҳароратидаги фарқ қанча кичик бўлса, I ва II модда шунча кам ва аралашма шунча кўп бўлади.

Дефлектор билан ҳайдаш усули

II



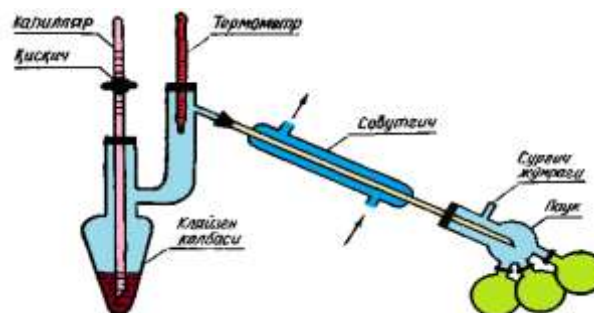
Тўлароқ тозалаш учун аралашма яъни фракция яна қайта-қайта ҳайдалади. Бундай такрорий ҳайдаш усулда моддаларни Тўла ажратиш мумкин. Бундай ҳайдаш усули кўп вақт ва меҳнатни талаб қилади. Буни энгиллаштириш ва вақтни тежаш учун дефлегматорлар ишлатилади. Кўтариладиган модда буғлари дефлегматорларда совуб, қисман колбага қайтиб тушади, қисман эса

дефлегматорларнинг махсус ликопчаларида конденсатланади, лекин пастдан кўтарилаёт-ган буғ таъсирида яна қизиб қайтадан буғланади ва ҳайдалади.

Колбадаги суюқликнинг бир текис қайнаши учун «қайнатгичлар» дан (чинни бўлаклари, пемза ёки икки томони кавшарланган шиша капиллярлардан) фойдаланилади. Оддий ҳайдаш усулида баъзи бир моддалар, айниқса қайнаш ҳарорати юқори бўлган моддалар ҳайдаланилаётганда қисман парчаланаяди. Шунинг учун бундай моддаларни вакуум остида ҳайдаб олинаяди.

Лабораторияда вакуумда ҳайдаш асбоби

Босимни икки марта камайтириш моддаларнинг қайнаш ҳароратини 14-20 °C га, босимни 10-20 мм. симоб устунига камайтириш эса модданинг қайнаш ҳароратини атмосфера босимидагига қараганда 80-120 °C га камайтиришга олиб келади. Масалан: модда нормал атмосфера босимида 220 °C да қайнаса, 380 мм симоб устинида 200-205 °C да, 10-20 мм. Симоб устунига 200-205 °C да 190 мм симоб устунига 185- 190 °C да, 10-20 мм.симоб устунига эса 100- 120 °C да қайнайди.



Вакуум ҳосил қилиш учун сув насослари (10-25 мм симоб устгача) ва махсус мос насослари (1-2мм симоб устунигача) дан фойдаланилади. Сув буғи ҳайдаш усулида тозалаш. Сув буғи, билан ҳайдаш сув ва унда эримайдиган (аралашмайдиган) суюқлик аралашмаси устидаги буғнинг умумий босими сув буғи (P_c) ва шу суюқлик буғи (P_x) босимларнинг йигиндисига тенглигига асосланган:

$$P = P_c + P_x$$

Шундай қилиб, аралашма устидаги умумий буғ босими доимо шу аралашма таркибидаги алоҳида компонентларнинг буғ босимидан катта бўлади.

$$P_c = P - P_x < P$$

Бундай аралашмаларнинг қайнаш ҳарорати доимо қуйи ҳароратда қайнайдиган компонентларнинг қайнаш ҳароратидан паст бўлади. Бу усулдан фойдаланиб сувда кам эрийдиган ёки эримайдиган, аралашмайдиган, сув билан реакцияга киришмайдиган, қайнаш ҳароратида парчаланаядиган моддалар тозаланади ёки ажратилади.

Ректификация усули: Ҳайдаш ажралиб чиққан буғ конденсация жараёнига учрайди, ҳосил бўлган конденсат дистиллят ёки ректификат деб аталади. Ректификацияли ҳайдаш, атмосфера босимида ёки вакуум остида олиб борилади. Ҳаттоки, XIX асрнинг охирида ректификация усули билан нефть фракцияларга ажратилиб идентификация қилинган эди. Булар жумласига: пентан, изопентан, 2-метилпентан, 2ва 3-метилгексан, 2,3-диметилбутан ва қатор паст ҳароратда қайновчи углеводородлар киради.

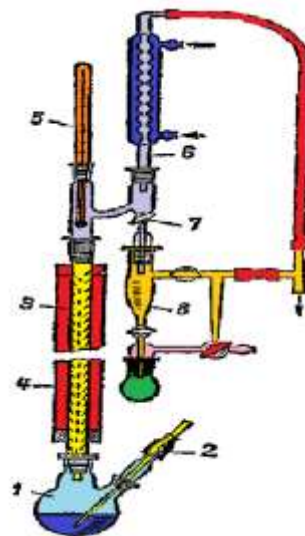
Кўп компонентли аралашмани ректификация қилишда мисол учун бензинни ҳайдаш жараёнида ҳароратнинг ихтиёрий интервалида (5,6 ёки 10 °C да) кам микдордаги

коипонентларни тахлил килиш учун қисман олиб текшириш мумкин. Лаборатория шароитида ректификацион колонна кўп поғонали бўлиб, ажралишнинг аниқлик даражаси кўп омилларга боғлиқ. Бу ерда муҳим аҳамиятга эга бўлган нарса насадка формаси ва материали бўлиб, у жуда яхши ишлов берилган юзага эга бўлиши керак, чунки унда буғларнинг флегмалар билан ўзаро тўқнашуви содир бўлади. Агар насадканинг сифати қанчалик яхши бўлса, битта назарий ҳисобланган тарелканинг баландлиги шунчалик кам бўлади, бунинг ҳисобига колоннанинг баландлиги ҳам камаяди. Флегма сонини ҳам тўғри танлаб олиш ўта муҳим ҳисобланади. Флегма сони-флегма хажмининг бир вақт оралиғида олинган хажмининг нисбатига айтилади.

Ректификациялашнинг аниқлиги бундан ташқари яна колонна диаметрига ҳамда бошқа конструктив характеристикаларига ҳам боғлиқ. Бошқача қилиб айтганда, иссиқликдан изоляцияланганлигига ҳам боғлиқ. Лаборатория колоннасининг иш шароитида эффе́ктивлигини назарий тарелкалар сони билан баҳолаш қабул қилинган. Амалиётда фойдаланиладиган компонентларнинг таркибига қапраб, яъни аралашмаларга қараб тарелкалар сони 20 дан то 150 тагача бўлиш мумкин.

Аралашма компонентларининг учувчанлиги ўртасидаги фарқ анча катта бўлса, бунда оддий ҳайдаш усулидан фойдаланилади. Оддий ҳайдаш пайтида суюқликнинг бир марта қисман буғланиши юз беради. Одатда бу усул суюқ аралашмаларни бирламчи ажратиш ҳамда мураккаб аралашмаларни кераксиз қўшимчалардан тозалаш учун ишлатилади.

Суюқ аралашмаларни компонентларга тўла ажратиш учун ректификация усулидан фойдаланилади, яъни ректификация усули билан бир жинсли суюқ аралашмаларни компонентларга ажратишда фойдаланилади. Ректификация жараёни аралашмани буғлатишда ажратилган буғ ва буғнинг конденсацияланиши натижасида ҳосил бўлган суюқлик ўртасида кўп маротабалик контакт пайтидаги модда алмашилишига асосланган.



Ректификациялаш қурилмаси:

1-колба; 2-капилляр; 3-колонка; 4-изоляция; 5-термометр; 6-конденсатор; 7-флегма ва конденсатмиқдорлари орасидаги нисбатни ростлаш крани; 8-йиггич.

Суюқ аралашмаларни ректификация ёрдамида ажратиш колонна апаратларда олиб борилади, бунда буғ ва суюқлик фазалари ўртасида узлуксиз ва кўп маротобалик контакт юз беради. Фазалар ўртасида модда алмашилиши жараёни боради. Суюқ фазадан енгил учувчан компонент буғ таркибида ўтади, буғ фазасидаги кийин учувчан компонент эса суюқликка ўтади. Ректификацион колоннанинг юқориги қисмидан чиқаётган буғ асосан енгил учувчан компонентлардан иборат бўлиб, у конденсацияга учраганда сўнг икки компонентга ажралади. Конденсатнинг биринчи компоненти дистиллят ёки ректификат (юқоридаги маҳсулот) деб айтилади. Конденсатнинг иккинчи компоненти эса апаратга қайтарилади ва у флегма деб юритилади.

Ҳозирги вақтда кимёвий технологиянинг кўпчилиги соҳалари айниқса нефт соҳасида шунингдек, органик синтез, изотоплар, полимерлар, ярим ўтказгичлар ва ҳоказолар тоза маҳсулот ишлаб чиқаришда ректификация кенг қўлланилади. Бундан ташқари спирт, вино, ликёр-ароқ ва эфир мойлари ишлаб чиқаришда ҳам ректификациядан фойдаланилади.

Нефт ва йўлдош газлардаги алканларнинг миқдори

Нефт таркибида мавжуд бўлган алканлар тузилиши ва таркибига кўра газсимон, суюқ ёки қаттиқ ҳолатдаги моддалардир. Газсимон алканлар занжирида биртадан тўрттагача углерод (C_1-C_4) атомларни сақлайди ва улар табиий ва йўлдош газлар таркибига (метан, этан, пропан, бутан, изобутан) киради. Таркибида 5 тадан-15 тагача ($C_5 - C_{15}$) углерод атомини сақлаган бирикмалар суюқ моддалардир. *n*-алканлар гексадекандан (C_{16}) бошлаб қаттиқ моддалар ҳисобланади, қачонки улар одатдаги ҳароратда нефтда эриган ёки кристалл ҳолатда бўлиб юқори ҳароратли фракция ҳисобланади.

Кўпчилик нефтлар ўз таркибида тўйинган углеводородлар (алканлар, метан углеводородлар ёки алкан углеводородлар деб ҳам аталади), циклоалканлар (нафтен углеводородлар) ва ароматик (аренлар) углеводородларни сақлайди.

Нефт қайси кондан қазиб чиқарилганлигига қараб таркиби турлича бўлади. Масалан, Ўзбекистонда Фарғона водийси ва Россиянинг Волгоград областидаги нефтлар. Айрим ҳолларда бир региондан қазиб олинган икки нефт намунаси таркиби жиҳатидан ўзаро кескин фарқ қилиши мумкин.

Тўйинган углеводородлар (C_nH_{2n+2}) қаторидаги алканлар ҳамма нефт таркибида мавжуд бўлиб, унинг фракцияларининг асосий таркибига киради. Метан нефтнинг углеводородлар фракцияларига бир текисда тақсимланмайди. Улар, асосан, нефт газлари ва бензин, керосин фракцияларида концентрланган бўлади. Кей фракцияларда эса уларнинг миқдори кескин камаяди. Айрим нефтларнинг юқори фракцияларида амалда алканлар бўлмайди.

Нефтда алканларнинг умумий миқдорини 25-30 % (эриган газларни ҳисоблаганда) ташкил этади. Эриган ҳолатдаги углеводородларни ҳисоблаганда алканлар миқдори баъзи нефтларда 50-70 % га ортади. Шунингдек, нефтлар борки, уларда алканлар миқдори фақат 10-15 % бўлади. Россияда Озексуат (Ставрополь ўлкаси) нефтлари нисбатан алканларга бойдир, мангишлак, грознинск парафинсимон, баъзи бир Эмбенск ва Шинбаев, Майком, Туймазин, Бугуруслан, Ромашкин, Марковск ва бошқалар, ҳамда Ўзбекистонда Фарғона, Мингбулок, Кўкдумалок, Жаркўрғон нефтлари алканлар таркиби (8.1-жадвалда) келтирилган.

МХД асосий туманларидаги типик нефтлар алканлар таркиби

Нефтли давлатлар	350 °С гача ҳайдаладиган фракция унуми, %	Парафин миқдори, %	28-200 °С фракцияда ҳисоб-ланган алканлар миқдори йиғиндиси, %	
			Нормал ҳолатдаги	Тармоқланган ҳолатдаги
Ўзбекистон	42-55	юқори парафинли	50 - 60	
Азәрбайджан	38-59	0,32-0,96	27 гача	23 гача
Беларусия	40,2-59,3	6,0	<i>n</i> -алканлар кўп учрайди	
Татаристон	40-47	-	55-69	
Қозоқистон Мангишлак	30-50	9,0-29	20-58	

Нефтда ўртача молекулали массали фракция миқдори ортиши билан улардаги алканлар миқдори камаяди. 200-300 °С оралиғида ҳайдаладиган ўртача фракция, улар одатда 55,0- 61,0 % (кам бўлмаган), 500 °С да эса қоида бўйича бу углеводородлар миқдори 19,0-5,0 % гача камаяди. Мангишлак ярим оролида юқори парафинли нефт бундан истисно, яъни бунга кирмайди. Шундай қилиб, Узенск нефтида температура ортиши билан фракцияларни ажратиш, углеводородларнинг миқдори ортиши, оғир фракцияларда эса доимо камайиши намоён бўлади.

Нефтдаги алканлар миқдори коннинг жойлашган ўрнига ҳам боғлиқ. Масалан кенг фракцияда 300 °С гача уларнинг миқдори Мангишлак нефтида 88 % гача, Сибир нефтида 53,71 % гача, Татаристонда 55 % ва Боку нефтида 30-40 % гача етади. Юқори фракция нефт алканлари парафинлар, гоҳида церезин қаттиқ модда ҳисобланади.

Нефт алканлари нормал ва тармоқланган тузилишли изомерлар ҳолида бўлади, уларнинг нисбий миқдори нефт турига боғлиқ. Шундай қилиб, нефтда алканларни кенг оралиқда ўзгаришлари гоҳида 50 % ни ташкил этади ва бу кўпроқ изомерлар миқдорига боғлиқ, айниқса икки ҳолатда жойлашган метил гуруҳли изомерлар жойлашгани кўпроқ. Учинчи ҳолатда ўринбосар сақлаган изомерлар миқдори бир мунча паст. Моно - алмашинган изомерлар ичида икки ёки уч ҳолатда ўринбосарлар жойлашган изомерлар асосий миқдорни ташкил этади. Бир углерод атомида икки алмашинган изомерлар кенг тарқалмаган, симметрик тузилишга эга изомерлар миқдори ортиқ бўлади. Шунингдек, ён занжири метил гуруҳига нисбатан узун бўлган алканларнинг изомерлари оз миқдорда мавжуд эканлиги аниқланди. Бу қоидадан истисно равишда, масалан, Россиянинг Краснодар ўлкасидаги Анасташев нефти ва Нефтен Камни нефт конларида кучли тармоқланган углеводородлар топилди, ҳозирги вақтда Анасташев нефтида гексан, гептан ва октан амалда учрамайди.

Нефтен табиатли нефтлар асосан 75 % изо- тузилишли алканларни сақлайди. Жирновск нефти бензинида тармоқланган углеводородлар учуда 2-алмашинганлари тажрибада аниқланди. Жирновск нефтида оддий циклоалканлар (циклопентан ва циклогексан) учрамайди.

Нефтен камни кони нефтидан олинган бензинида топилган ҳамма алканларни ярмидан ками учламчи углевод атомини сақлаган, тармоқланган алканлар қисмига, сўнгра икки алмашинган углеводородларга, уч алмашинганига жуда кам қисми тўғри келади.

Нефтининг турли фракцияларида тармоқланган алканлар текис тақсимланмаган. Масалан, АҚШ нинг Понка-Сити нефтида 50 % C_6-C_{10} фракция миқдорида, 32,2 % эса $C_{11}-C_{17}$ фракцияга, фақат 10,8 % - $C_{18}-C_{25}$ фракцияга тўғри келади Бу нефтда тармоқланган алканлар йиғиндисига нисбатан ҳисоблаганда $C_{26}-C_{38}$ углеводородлар 5,9 % ни ташкил этади.

Понка-Сити нефти 140-180 °С ҳароратда ҳайдаладиган фракция-сидаги углеводородлар индивидуал таркиби янги усулларда ўрганилди. Алканлар ва циклоалканлардан 49 таси ажратиб олинди ва идентификация қилинди, улар ҳамма углеводородларни 84 % ини ёки нефтни 10 % га ҳисоблаганда ундан ташқари 12 та мумкин бўлгандан 6 та 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 4,4-, 4,5- диметилотан борлиги аниқланди. Қолган 6 та 2,2-, 2,3-, 3,3-, 3,5- ва 3,6- диметилотан нефт таркибида жуда кам миқдорда учрайди. Нефт иккита углеводородни 2,6- диметилотан ва 2- метил- 3- пропилен гексани (0,55 ва 0,64 %) одатдагидан кўп миқдорда сақлайди. Уларнинг биринчиси ациклик изопреноидлар аналогини гидридлаб олиш мумкин, иккинчисини моноциклик терпен - силъвитриндан олиш мумкин. Бошқа углеводородларга нисбатан уларни ҳар бирини миқдори фоизнинг юздан бир қисмидан ошмайди.

Жуда катта газ конлари Канада, Буюк Британия, Норвегия, Франция, Покистон, Эрон ва бошқа давлатларда, ниҳоятда катта конлар Нидерландияда (Гранингел), Алжирда (Хассириел), Эронда (Пазенун, Поре, Канган) жойлашган. Қатор катта нефт конлари Мексикада (Бормедус, Никомтанек) очилди, уларда эриган газ ва газоконденсатни катта кўри мавжуд.

Газ саноати хом ашё базаси яратиш 1950- йилларда Украина, Шимолий Кавказ, Ўзбекистондаги Фарғона конлари ҳисобига газ қазиб чиқариш ўсиб борди. Украинада Шебелинск, Шимолий Ставрополь, Ўзбекистонда Газли конлари каби қатор катта конлар очилди. Бу вақтда Фарбий Сибир ва Якутиядаги биринчи дастлабки конлар очилди. Шарқий Сибирдаги Уренгой кони табиий газга бой кон ҳисобланади. Бу газ ўзида водород сульфид сақламайди, у асосида Шарқий Сибир, Фарбий Европа газ қузури магистралини ташкил этиш таклиф қилинган.

Нефт таркибидаги газсимон алканлар

Газсимон алканлар газлар қазиб олинган жойга боғлиқ ҳолда табиий, йўлдош ва газоконденсат газларга бўлинади.

Табиий газлар тоза газ конидан қазиб олинади. Улар асосан метан ва оз миқдорда этан, пропан, бутанлар, пентанлар ва азот, водород сульфид, азот (II)- оксид газлари аралашмасидан ташкил топган баъзи газ конларидаги аралашмалар таркиби (8.2- жадвалда) келтирилган. Бу газлар қуруқ газлар гуруҳига киради. Метан миқдори асосан 93,0 - 98,0 % га, этан ва пропан оз миқдорни ташкил қилади. Нисбатан юқори молекулали углеводородларни миқдори, асосан жуда оз миқдорда кузатилади, баъзи газларда уларни миқдори юқори бўлиши ҳам мумкин. Шунингдек газларда СО ва азот газлари аралашмаси оз миқдорда бўлади.

8.2-жадвал

Баъзи табиий газ конларининг ҳажми таркиби фоизда

Газ конлари	H_4 %	C_2H_6 %	C_3H_8 %	C_4H_{10} %	C_5H_{12} %	CO_2 %	N_2 ва сийрак газлар
Фағона	3,0	-	27,3	-	-	3,0	-
Газли	94,9	3,5	0,9	0,6	-	-	-
Саратов	94,7	1,80	0,25	0,05	-	3,0	3,0
Майкоп	53,6	14,2	11,7	8,2	5,4	6,9	-

Краснокамск	19,4	-	48,6	-	-	0,4	-
Ставропол	98,0	0,61	0,44	0,05	-	0,9	-
Мельникова	88,0	-	0,8	-	-	-	-
Дашава	98,3	0,33	0,12	0,15	-	-	0,6
Уренгой	98,5	0,10	юқи	юқи	йўқ	0,21	1,116
Медвеж	98,6	0,35	0,02	0,003	0,04	0,22	0,017
Комсомолск	97,8	0,15	0,004	0,001	йўқ	0,28	1,74
Заполяри	98,5	0,20	0,05	0,012	юқи	0,50	0,70

Йўлдош газлар нефт билан биргаликда қазиб олинади. Нефт чиқишида уни юзасидаги газ босим камайиши билан нефтдан ажралади. Йўлдош газлар ёғли ҳисобланиб, газ бензин деб аталадиган енгил бензин ишлаб чиқариш учун манба бўлиб хизмат қилади.

Газ фракциялаш қурилмаси (ГФК) нефт – завод газларидан нефтни ажратишда қуйидаги углеводород (90-96 % тозаликдаги) фракциялар олинади.

- этан – пиролиз учун хом – ашё, мойларни депарафинлаш қурилмаси учун совутувчи, ксилол ва бошқалар ажралади;

- пропан – пиролиз учун хом – ашё. Сикилган газ олинади, яъни совутувчи;

- изобутан – синтетик каучук саноати ва алкиллаш учун хом – ашё;

- *n* – бутан – пиролиз учун хом ашё, синтетик каучук саноати маиший сикилган газ компоненти;

- изопентан – изопрен каучук саноати ва юқори октанли бензин компоненти учун хом ашё;

- *n* – пентан – этил спирт олиш, пиролиз ва изомерлаш жараёнлари учун хом ашё .

Нефт таркибидаги йўлдош газларнинг ҳажмий таркиби, %

Газ конлари	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	H ₂	N ₂ + сийрак газлар
Туймазин	41,0	19,5	18,3	6,4	2,8	-	-	12,0
Ғарбий Куш Даг	86,8	4,5	3,0	2,0	3,2	0,4	-	0,1
Анастасненск	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	5,0	-	0,1
Янги Дмитровск	69,2	10,0	10,0	5,0	5,0	0,7	-	0,1
Соколов-Горск	53,0	9,0	11,2	10,0	5,8	1,0	-	10
Шпаковск	41,2	15,0	15,8	6,9	4,0	0,1	-	17
Бавлинск	38,5	21,0	20,0	8,0	3,5	0	-	9,0
Яблоков Обраг	29,6	16,0	16,5	8,8	3,5	0,6	-	27,0
Ишимбаевск	53,6	14,9	12,7	7,7	2,6	0,8	4,0	3,7
Ромашкинск	46,5	21,4	14,4	4,5	2,2	-	-	17,0
Мухановск	31,4	19,0	22,0	9,5	5,0	4,0	0,1	9,0
грозненск	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	-	-	-
Апшеровск ярим ороли	90,0 - 94,0	0,1 – 3,0	0,1- 0,8	1,6	0,3- 2,0	1,0- 8,0	-	-

Нефт таркибидаги суюқ алканлар

Нефтни енгил фракцияси углеводородлари. Бензин фракцияси таркибига кирувчи C₅ дан C₁₅ гача алканлар одий шароитда суюқлик ҳисобланади. Асосий 10 та нефт конларидан олинган индивидуал углеводородларни анализи асосида аниқландики, нефтни бензин фракциясини асосан оддий ўринбосарли углеводород бирикмалар ташкил этади. Россиянинг Анасташев ва Нефтен Камни конлари бундан фарқ қилиб, улар ён занжири узун бўлган углеводород изомерларини сақлайди. Бир хил ораликда ҳайдалган бензин фракциясини индивидуал алканлар миқдори анализи шуни кўрсатадики, (чет эл ва 77 нефт кони) нисбатан

оддий углеводородлар миқдори кўп, сўнгра икки ёки уч ҳолатга метил алмашинган углеводород изомерлари миқдори туради.

Ўз қайнаш ҳароратлари бўйича пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан ва уларнинг кўпчилик изомерлари нефтни ҳайдашда ажратиб олинадиган бензин дистиллятлари таркибига киради. Одатда тармоқланган занжирли углеводородларнинг қайнаш ҳарорати мос равишдаги нормал алканларникидан паст бўлади. C₅–C₁₀ углеводородларнинг изомерлари сони қуйидаги 8.10-жадвалда келтирилган.

C₅-C₁₀ углеводородлар изомерларининг сони

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

Нефтдаги алкан углеводородларнинг миқдори турлича бўлади, рангсиз фракцияларда уларнинг миқдори 10 – 70 % бўлиши мумкин. Тўйинган углеводородлар кимёвий нуқтаи назардан нисбатан юқори мустаҳкамликка эгадир (оддий ҳароратда кўпчилик кучли таъсир қилувчи реагентлар таъсири учун). Улар оксидланмайдилар, сульфат ва нитрат кислота билан реакцияларга киришмайдилар. Уларнинг хлор ва бошқа галогенлар билан реакцияга киришиш қобилиятлари ниҳоятда паст. Махсус шароитларда метандан (400 °C) метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ ва углерод тўрт хлоридлар ҳосил бўлади. Юқори ҳарорат ҳамда махсус катализаторлар иштирокида тўйинган углеводородлар Коновалов реакциясига (нитролаш реакцияси), тўйинмаган углеводородлар билан алкиллаш реакцияларига ҳамда оксидлаш реакцияларига киришиши мумкин. Ҳамма ушбу реакциялар саноат аҳамиятига эга. Юқори ҳароратларда алканлар термик парчаланаяди.

Назарий мумкин бўлган 35 та кондан 24 таси ажратиб олиниб, улардаги газ таркиби анализ қилинганда гексани 5 изомердан ҳаммаси, петани 9 изомеридан 7 таси, октанининг 18 изомеридан 16 таси топилди. Шундай қилиб, *n*-октан ва унинг учта оддий изомерлари қисми октанлар йиғиндисини 85 % ни ташкил этади. Аналогик ҳолда *n* – гексан ва оддий изомерлари гексанлар йиғиндисини 97 % ни ташкил қилади.

Турли нефт бензинларини комбинирланган усулда ўрганиш 90 % гача углеводородлар алканлар, C₅ ва C₆ циклоалканлар ва аренлар эканлиги аниқланди, нефт турига боғлиқ ҳамда бензинда углеводородлар тақсимланишини баъзи қонуниятлари аниқланди.

Нефтнинг қаттиқ алканлари

Нормал шароитда C₁₆ ва ундан юқори алканлар – қаттиқ моддалар бўлиб, улар нефт парафинлари ва церезинлари таркибига киради. Гексадекан (C₁₆H₃₄) 18,1 °C да эрийди, техник номи цетан деб аталади. Қаттиқ углеводородларни парафинлар ва церезинларга бўлиш бу углеводородларни турли кристалл структураси асосида уларни кимёвий ва физикавий хоссаларига қараб амалга оширилади. Церезинларни суёқланиши бир хил ҳароратда парафинлардан молекуляр массаси, қовушқоқлиги ва зичлиги билан фарқ қилади. Церезинлар тутаётган сульфат ва хлорсульфат кислотаси билан тез таъсирлашади, парафинлар эса бу реагентлар билан кучсиз таъсирлашади. Парафинлар ва церезинлар таркибини ўрганиш учун нитролаш реакцияси қўлланилди.

Нитрат кислота таъсирида изоалканлардан учламчи нитробирик-маларни, *n*-алканлардан иккиламчи нитробирикмалар ҳосил бўлади. Нитролаш усули шуни кўрсатдики, нефт парафинларида изоалканлар миқдори 25-35 %, церезинда эса сезиларли даражада юқори экан. Нефт таркибида нафтен структурали қаттиқ углеводородлар иштирок этиши тўғрисида маълумотлар пайдо бўлди. Ҳақиқатдан ҳам, ажратилган петролатум углеводородлар парафинларга нисбатан шу суёқланиш ҳароратида нисбатан юқори сингдириш кўрсаткичига, қовушқоқлик ва зичликка эга. Айрим қаттиқ алкан углеводородларнинг физик хоссалари қуйидаги жадвалда берилган.

Нефт таркибидан ажратиб олинган қаттиқ алкан углеводородларнинг физик хоссалари

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

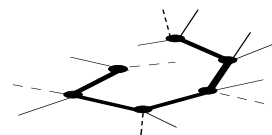
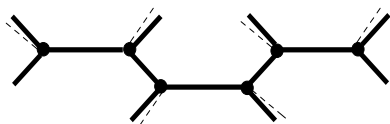
Алканларнинг хоссалари

Баъзи адабиётларда алканларнинг физикавий ва кимёвий хоссалари тўғрисидаги маълумотлар етарлича келтирилган. Бу ерда нефт кимёвий жараёнларда муҳим аҳамиятга эга бўлган баъзи хоссалари келтирилади.

Физикавий хоссалари. Водород билан тўйинган алканлар бошқа синф углеводородларига нисбатан зичлиги ва сингдириш кўрсаткичи қийматлари кам бўлади, улар аналитик мақсадларда ишлатилади.

Нормал углеводородлар, суяқ фазада молекулалари яхши жойлашади, юқори қайнаш ҳароратига ва айниқса юқори зичлик, паст қайнаш ҳарорат қиймати ва зичлигига эга кўпроқ тармоқланган бўлади

Кристалл қаттиқ алканлар. Уларнинг суяқланиш ҳароратига маълум даражада кристалл панжарада молекула геометрик зичлиги омили катта таъсир қилади. Қанчалик молекула симметрик бўлса, кристаллда уни жойлашуви енгил, мустаҳкам ва суяқланиш ҳарорати шунчалик юқори бўлади. Рентген структуроскопик изланишлардан маълум бўлдики, алканларда углерод атомлари 0,154 нм масофада жойлашган; углерод атом марказидан водород атом марказигача бўган масофа 0,11 нм га тенг. С-С боғи атрофидаги боғланишлар енгил бўлиб, ҳатто айланишлар энергия сарфсиз амалга ошади, бунда углерод занжири турли конформацияланиши, яъни спералга қадар шаклларга эга бўлади.



Суяқланиш ҳарорати фақат модда молекуляр массага боғлиқ бўлмасдан балки алканларнинг тузилишига ҳам боғлиқ бўлади. Суяқланиш ҳароратини нисбатан кўп камайиши занжир ўртасидаги ўринбосарлар яқинлашувида кузатилади.

Алканларнинг асосий реакциялари. Алканлар кўпчилик кимёвий реакциялар таъсирига етарлича инертдир. Уларнинг кимёвий хоссалари органик кимё курсида кенг баён қилинган. Бу ерда нефтни қайта ишлов беришда ишлатиладиган асосий реакциялар кўриб

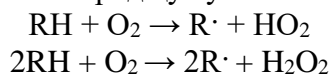
чиқилади. Бу нуқтаи назардан катта қизиқиш оксидланиш, термик ва термокаталик ўзгаришлар ва галогенлаш реакциялари уйғотади.

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

Оксидланиш реакцияси ва механизми. Оксидланиш реакцияси механизми Н.Н.Семенов, Н.М.Эмануэл ишлари асосида Бах-Энглер оксидланиш жараёни пероксид назариясини ўз вақтида эълон қилдилар ва кўп сондаги бошқа изланувчилар углеводородларни (R_N) ва бошқа органик бирикмаларни оксидланиш реакциясини приципал схемасини келтирдилар.

Схема куйидаги элементар босқичларни: занжир туғилиши, давом этиш, тармоқланиш, занжирни узилиши, шунингдек, гидропероксидларни молекуллари парчаланиб турли оксидланиш маҳсулотларини ҳосил қилишни ўз ичига олади.

Занжирни ҳосил бўлиши. Занжирни катализатор қўшимчалар иштирокисиз ҳосил бўлиши углеводород молекуласига кислород ҳужуми билан амалга ошади:

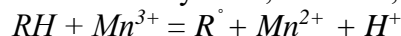


C-H боғининг узилиш энергияси бирикма табиатида боғлиқ ҳолда 290 дан 420 кДж/мол гача ўзгаради. Агар C-H боғининг парчаланиш энергияси 380 кДж/мол дан кам бўлса, бимолекулалига қараганда тримолекулали механизм бўйича ҳосил бўлиши нисбатан энергетик қулайдир. Масалан, декалин, тетралин, циклогексан оксидланишида занжирни ҳосил бўлиши учмолекулали реакция бўйича амалга ошади.

Метилэтилкетон ва этил спиртини 145 - 200 °C ва 5 МПа босимда оксидланишда занжирни ҳосил бўлиши бимолекулар реакция бўйича амалга ошади. Баъзи ҳолларда занжирни ҳосил бўлиш жараёни гетероген бўлиб, реакция идиш деворида боради.

Эркин радикаллар (иницирлаш) системага энергия таъсирида (фотосенсибилизаторлар иштирокида, ионлаштирилган нурлар таъсирида фотохимёвий иницирлаш) амалга ошиши мумкин.

Углеводородларнинг оксидланиш реакциясида инициаторлар сифатида ўзгарувчан валентли металл бирикмаларини ишлатиш мумкин, масалан, Mn^{3+} иони:

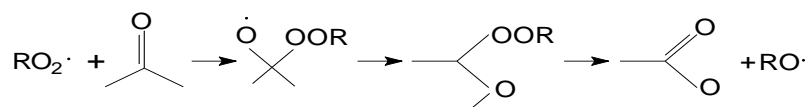


Занжирнинг давом этиши. Ҳосил бўлиш жараёни ҳисобига ёки занжир тармоқланиши натижасида ҳосил бўлган $R\cdot$ эркин радикал занжирда оксидланиш ўзгаришларини бошлайди:



$R\cdot$ радикал кислородга жуда тез таъсирлашади, амалда фаолланиш энергиясини талаб этмайди (реакцияни тезлик константаси 10^7 - 10^8 л/(моль·с). Сўнгра $RO_2\cdot$ радикал углеводородга таъсир қилиб, гидропероксидни ҳосил қилади. Бу реакцияни фаолланиш энергияси 17-68 кДж/моль оралиқда ўзгаради. Радикалдан ёки молекуладан водород атоми ажралиши ҳисобига пероксид радикали эркин валентлиги тўйиниши мумкин. Бошқа углерод атоми эркин валентлиги ва гидропероксид гуруҳини сақлаган радикал ҳосил бўлиши билан ичкимолекулали изомерланиш амалга ошади. γ ва β ҳолатдаги C-H боғи билан пероксид радикали реакцияси нисбатан енгил бориб фазовий қийинчиликсиз амалга ошади. $RO_2\cdot$ радикаллар фақат дастлабки моддалар билан таъсирлашмасдан, балки нисбатан реакция қобилиятли маҳсулотларга-гидрооксидлар, спиртлар, кетонлар, мураккаб эфирларга айланади.

Пероксид радикал фақат кетон ҳосилдан водород атомни тортиб олмасдан, балки, карбонил гуруҳга ҳам бирикади :



Занжирни ўсишида асосий реакцияси билан бир қаторда баъзи ҳолларда суюқ фазали оксидланишда C - C боғи узилиши билан пероксид радикали изомерланиши амалга ошади, карбонил бирикмалар ва алкоксил радикали ҳосил бўлади :



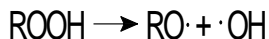
Бошланғич вақтда углеводородларни ($W_{\text{оксид}}$) оксидланиш тезлиги қуйидаги тенгламага бўйсунди:

$$W_{\text{оксид}} = k_2[RH] \sqrt{W_i} / \sqrt{2 k_6}$$

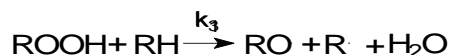
Бу ерда k_2 – занжирни давом этиш тезлик константаси, л/(моль·с); k_6 – занжирнинг узилиш тезлик константаси, л/(моль·с); $[RH]$ – субстрат концентцияси, моль/л; W_i – иницирлаш тезлиги, моль/(л·с).

Келтирилган формулани оксидланишнинг чуқур босқичида қўллаб бўлмайди.

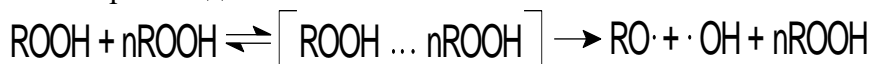
Занжирни тармоқланиши ҳосил бўлиши оксидланиш жараёни ривожланишида радикалларни ҳосил бўлишида гидрооксид иштирокида занжирли тармоқланиш реакцияси амалга ошади. Гидрооксидларни парчаланиши фақат мономерулали реакцияси бўйича боради :



Дастлабки маҳсулотлар билан гидрооксидлар таъсирланиши бимо-лекулярдир:

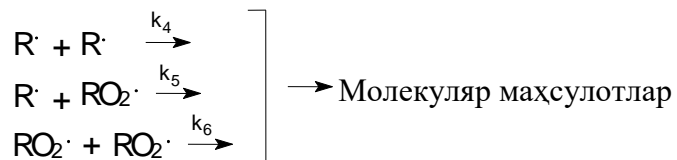


Реакциянинг чуқур босқичида занжирли тармоқланиш механизми мураккаб, оксидланиш маҳсулотлари (спиртлар, кетонлар, кислоталар) радикал ҳосил бўлишида оралик комплекс орқали иштирок этади:



Гидропероксидларни радикали парчаланиши билан бир қаторда уларни ($ROOH$, оксидланиш молекулали маҳсулотлари) молекулали парчаланиш бориб, бу жараёни секинлашувига олиб келади.

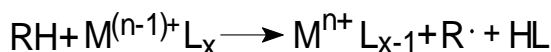
Суюқ фазали оксидланишида занжирнинг узилиши. Эркин радикаллар йўқолиши эркин радикалларнинг реактор деворига таъсирлашуви ва квадратик узилиши (бир-бирига урилиши) натижасида амалга ошади. Суюқ фазада муҳит қовушқоқлиги юқорилиги сабабли реактор деворига радикаллар диффузияси қийин. Суюқ фазали жараёнда занжирни квадратик узилиши асосан амалга ошади.



Занжирнинг узилиш реакциялари фаолланиш энергияси 4-8 кДж/моль га тенгдир. Ингибиторлар – феноллар, аминлар ва бошқалар таъсири занжирли чизикли узилиш учун характерлидир.

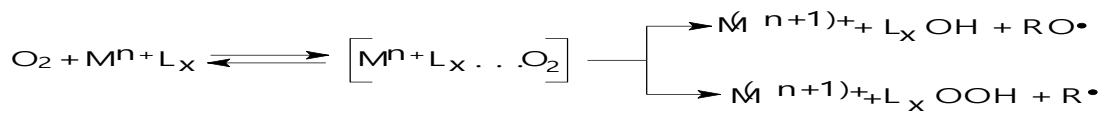
Катализатор иштирокида суюқ фазали оксидланиш схемаси нокаталитик оксидланиш схемасидан сезиларли фарқ қилади.

Валентлиги ўзгарувчан элементлар бирикмалари иштирокида бошланғич босқичда занжирни иницирлаш углеводородларга катализатор таъсир қилдириш натижасида бориши мумкин:



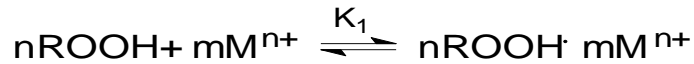
Жараёнинг асосий босқичи C-H боғининг узилиши бўлмасдан балки электрон кўчиши ҳисобланади.

Кислород иштирокида занжирни ҳосил бўлиши қуйидаги схема бўйича боради:

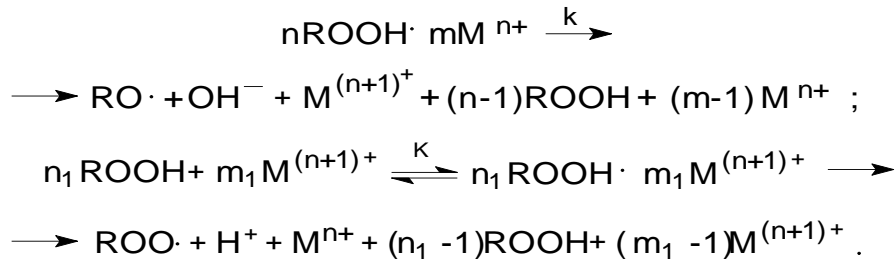


Каталитик оксидланиш реакциясида гидропероксидлар муҳим аҳамиятга эга роль ўйнайди. Гидрооксидларга доимий ёки ўзгарувчан валентли металллар таъсири оксидланишни гоҳида тезлаштиради ёки секинлаштиради.

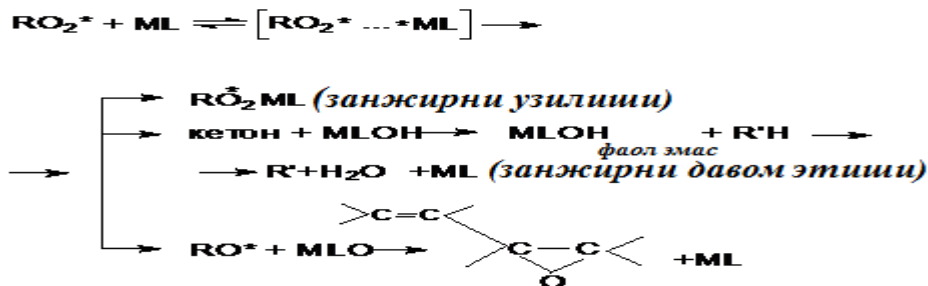
Кўпчилик ҳолларда гидрооксидлар концентрацияси ортиши билан реакция тартиби нолга интилади, бу оралиқ комплекс ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:



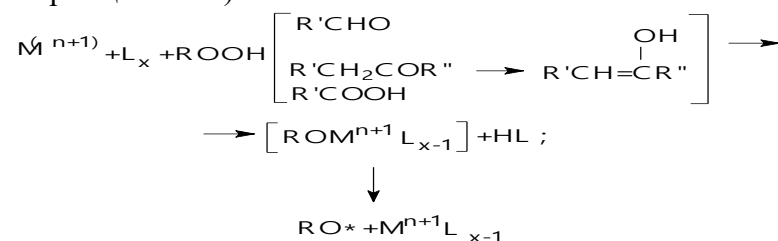
Ҳосил бўлган комплекс беқарор ва реакциянинг охириги маҳсулот-ларига парчланади:



Ўзгарувчан валентли металл бирикмаларни реакцияни давом этишида ва занжир узилишида қатнашувини қуйидаги схема кўринишида ифодалаш мумкин:



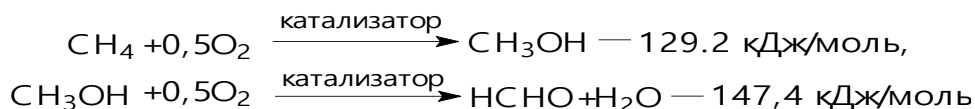
Оксидланишни юқори босқичида спиртлар, кетонлар, карбон кислоталар ҳосил бўлади. Улар катализатор билан таъсирлашади ва эркин радикалларни қўшимча манбаи бўлиб хизмат қилади (занжирни тармоқланиши):



Қуйи алканларнинг оксидланиши. Саноатда асосан метан, пропан ва бутан оксидланади. Оксидланиш тезлиги метандан бутанга қараб ортиб боради. Жараёни бошқаришни қийинлиги шундаки, ҳосил бўлган оксидланиш маҳсулотлари (спиртлар, альдегидлар ва кетонлар) дастлабки хом ашёга нисбатан енгил оксидланади.

Газсимон углеводородларнинг оксидланиш жараёни нисбатан паст ҳароратда (400 - 600 °С) бориши мумкин. Бу шароитда углеводород ортиқча миқдорини ишлатиш ва маҳсулотлар реакция зонада кам вақт бўлиши жараёни керакли томонга йўналтириш имкониятини беради.

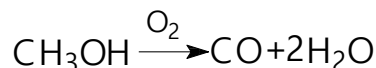
Кўпроқ формальдегид олиш учун катализатор сифатида марганец ёки мис бирикмалари ишлатилади.



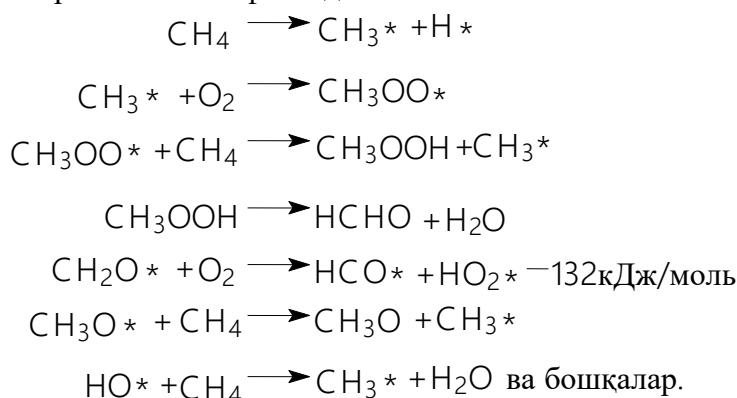
Платина ёки палладий иштирокида метаналь оксидлаш натижасида чумоли кислотаси олинади:



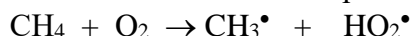
Атмосфера босимида метанни нокаталитик оксидланишда метанол ҳосил бўлиш босқичи орқали углерод (II)-оксид ҳосил бўлишига олиб келади:



Метаннинг тўлиқмас оксидланиш механизми 400 °С да ва атмосфера босимида куйидаги реакциялар билан тавсифланади:

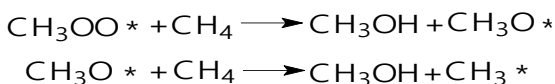


Формальдегиднинг кислород билан реакциясида занжирни ҳосил бўлиш тезлиги 425 °С да метан билан кислород реакциясига нисбатан беш тартибли юқоридир:



Метан кислород нисбати 9:1 бўлганда 340 °С ҳароратда 10,6 МПа босимда метанни конверсияси 22 % ни, метанол унуми 17 %, формальдегид 0,75 % ташкил этади. Шунингдек, углерод диоксид ва сув ҳам ҳосил бўлади.

Метанолнинг ҳосил бўлиши куйидаги биомолекулали реакция асосида бориши билан тушунтирилади:



Жараён паст босимда асосан реакция идиш юзасида боради ва формальдегид ҳосил бўлади:



Метаннинг оксидланиши 3-13 % O₂ иштирокида 350 °С да 15-20 МПа мис ёки кумуш катализаторлигида бориши уни 75 % метанолга конверсияланишига имкон беради.

Углеводород ва ҳавонинг нисбати охириги маҳсулотлар чиқимига сезиларли даражада таъсир қилади. Пропан оксидланишида кислород концентрацияси 4-5 % ни ташкил қилади.

Пропаннинг 275 °С да оксидланишидан ҳосил бўладиган маҳсулотлар таркиби, %

Маҳсулот	Ҳаво : пропан ҳажмий нисбати				
	1:20	1:15	1:3,6	1:1,25	1:0,15
Алдегидлар	12,5	6,6	12,0	16,1	16,7
Спиртлар	17,3	25,7	23,0	33,1	34,5
Изопропанол	2,7	6,9	5,2	5,2	14,4

Ацетон	1,2	1,4	1,3	0,3	7,4
Кислоталар	13,9	13,4	15,2	8,9	12,5
Конденсация барча маҳсулотлари	47,6	56,0	56,7	63,6	85,5
Углерод диоксиди	31,5	25,0	22,1	10,5	6,5
Углерод оксиди	20,9	19,0	21,2	25,9	8,0

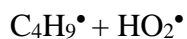
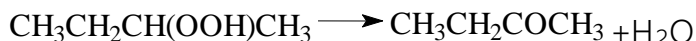
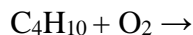
Саноатда газ фазада алканларнинг оксидланиши 330-370 °С да босим остида катализатор иштирокисиз сезиларли миқдорда углеводородларни ортиқча олинган шароитда олиб борилади. Сўнгра оксидланиш маҳсулотларига тезда сувни пуркаб совутилади. Кислород сақлаган бирикмалар сувга абсорбцияланади, реакцияга киришмаган углеводородлар оксидланиш ҳалқасига қайтарилади.

Оксидланиш ҳарорати камайиши кислород сақлаган бирикмалар чиқимини оширади, бунда реакция тезлиги кескин камаяди. Босим ортиши оксидланиш реакцияси тезлигини ва спиртлар чиқимини оширади. Реакцион аралашмани реакция зонасида бўлиш вақти 1,0-1,5 с.га тенг. Бўлиш вақти ортиши билан CO₂ ҳосил бўлиш ҳисобига кислород сақлаган бирикмаларни чиқиши камаяди.

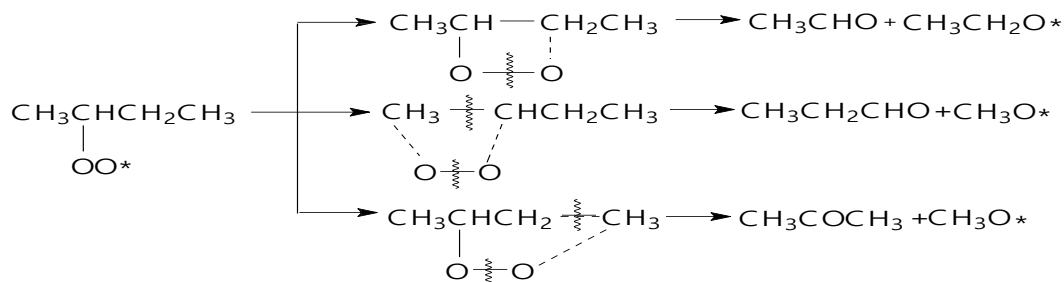
Бутан ва бензолнинг оксидланиши. АКШда бутан ва пропанни оксидлаб йилига 100 минг тонна ацетальдегид олинади, умуман ацетальдегид саноати ҳажми 1 млн.т. Пропан ва бутанни суяқ фазада 150-200 °С да оксидлаш жараёни катта қизиқиш уйғотмоқда.

Россияда саноат шароитида бутанни оксидлаш кобальт ёки марганец тузлари (0,3 % катализатор) иштирокида 165-200 °С ва 6-8 МПа да реагентларни узлуксиз юбориб сирка кислотаси эритмасида амалга оширилади. 100 қисм бутандан 80-100 қисм сирка кислота, 12,6 қисм метилацетат, 7,6 қисм этилацетат ва 6,6 қисм метилэтилкетон олинади. Кам миқдорда ацетон, ацетальдегид, диацетил, бутилацетат, чумоли кислотаси, метил-,этил-,бутил-спиртлари ва бифункционал бирикмалар ҳосил бўлади.

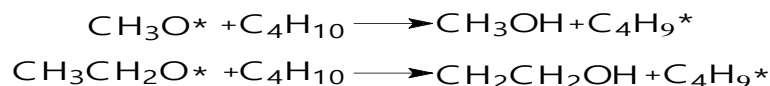
1965 йилда Н.М.Эмануэль бутанни оксидлаш мисолида кўрсатдики, газ инициатор (1,0 % NO₂) ишлатилганда сиқилган газни оксидланишини критик ҳароратдан пастда (153 °С, босим 0,3-0,6 МПа) амалга ошириш мумкин экан.



Ацетальдегид тезда сирка кислотасигача оксидланади. C₄H₉OO° пероксид радикали ацетальдегид, ацетон, метанол ва этанол ҳосил қилиб парчаланиши мумкин. Метилацетат ва этилацетат тегишли спиртларни сирка кислотаси билан этерефикация натижасида ҳосил бўлади:



СН₃О· ва СН₃СН₂О· радикаллари бутанни чиқишига таъсир этган ҳолда занжирни давом эттиради.



Сирка кислотаси олиш учун бутанни тозалига 98-99 % бўлиши керак. Бутан ва изобутан аралашмаси ацетон ва метилацетат ҳосил бўлишига олиб келади. Пропандан ацетон ва метилацетат ҳосил бўлади. Реакция зонасига сувни киритилиши жараёни секинлаштира ҳам сирка кислота бўйича жараёни танловчанлигини ошириш қобилиятига эга.

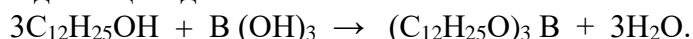
Бензинларнинг суяқ фазада оксидланиши ишлаб чиқилди. Қуйи молекулали карбон кислоталар саноати учун тўғри ҳайдалган бензин фракцияси ва риформинг рафинати хом ашё бўлиб хизмат қилади. 1 м³ реакторда бензинни асосий фракцияси ва бутанни оксидланиш маҳсулотлари чиқиши:

Маҳсулот	Бутан	бензин асосий фракцияси
Сирка кислота	80,0	85,0
Пропион кислота	1,6	6,3
Чумоли кислота	15,7	25,3
Метилэтилкетон	10,7	4,1

Оксидланиш бензини 30- 115 °С ораликда ҳайдаладиган кенг фракциясида амалга оширилди, бунда 75-80 °С гача 80 % хом ашё ҳайдалади. Бу жараёнда бутанни оксидланишига нисбатан сирка ва пропион кислоталар чиқими ортади.

Юқори алканларнинг спиртларда оксидланиши. Самарали синтетик ювиш воситаларини олиш учун гоҳида юқори молекулали бирламчи спиртлар асосида тайёрланган алкилсульфатлар катта аҳамиятга эга.

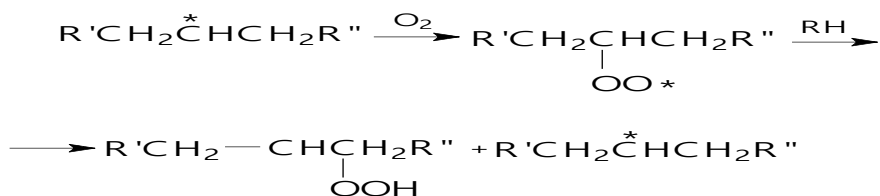
Россияда А.Н.Бошкиров суяқ алканларни бор кислотаси иштирокида оксидлаб бирламчи ва иккиламчи спиртлар аралашмасини олиш усулини яратди. Оксидлаш учун дизел ёқилғиси фракциясидан мочевиначлар ёрдамида депарафинлаш натижасида ажратилган суяқ нормал алканлар аралашмасини ишлатди. Оксидлаш 4,0-5,0 % борат кислотаси иштирокида 3,0-4,5 % кислород сақлаган азот-кислород аралашмасида олиб борилди. Борат кислотаси ҳосил бўлган спиртлар билан реакцияга киришиб, уларнинг эфирларни боғлайди ва кейинги оксидланишдан сақлайди:



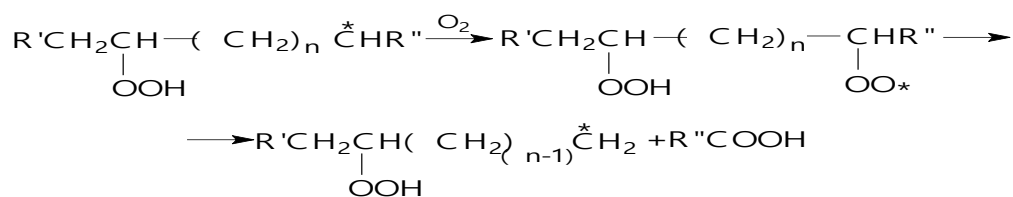
Синтин (С₁₅ – С₁₈, t_{кай} 275-320 °С) фракцияси оксидланишидан ҳосил бўлган маҳсулотлар 13 % ни бирламчи ва 87 % ни иккиламчи спиртларнинг изомерлар аралашмасидан иборат.

Парафинларни тўғридан – тўғри оксидлаганда С₉Н₁₉ОН – С₂₁Н₄₃ОН ларни сақлаган спиртларнинг кенг фракцияси ҳосил бўлади, бунда С₁₄Н₂₉ОН – С₁₈Н₃₇ОН спиртлар асосий миқдорни (70-80 %) ташкил этади. Уларни ичида 17-25 % бирламчи ва 75-83 % иккиламчи спиртлардир.

Қаттиқ алканларнинг карбон кислоталаргача оксидланиши. Алканларни оксидлаш катализаторлар иштирокида 100-130 °С да ҳаво кислород иштирокида амалга оширилди. Бунда карбон кислоталардан ташқари гидрооксидлар, спиртлар, кетонлар, мураккаб эфирлар ва бошқа (гидрокси-, кето-, дикарбон кислоталар, лактонлар, кетоспиртлар, дикетонлар)дан ҳосил бўлган полифункционал маҳсулотлар ҳосил бўлади. Нормал алкан молекуласи тенг миқдорда тегишли спирт ва сирка кислотасига оксидланади. Иккиламчи гидрооксидлар бирламчи молекулали оксидланишини оралик маҳсулоти ҳисобланади:



Радикал RO° нинг эркин валентлиги фақат бошқа углеводород атомидан Н атоми ни узилиш йўли билан бўлмасдан, балки β ва γ – ҳолатидаги пероксид гуруҳини изомерланиши натижасида ҳам бўлиши мумкин:



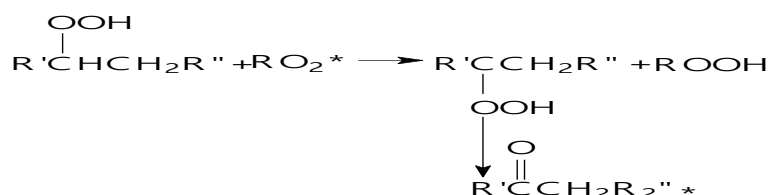
Ички молекулали реакцияда қисқа босқичда гидроксид ҳосил бўлиб, бевосита RO_2° радикалдан маҳсулотлар ҳосил бўлади:



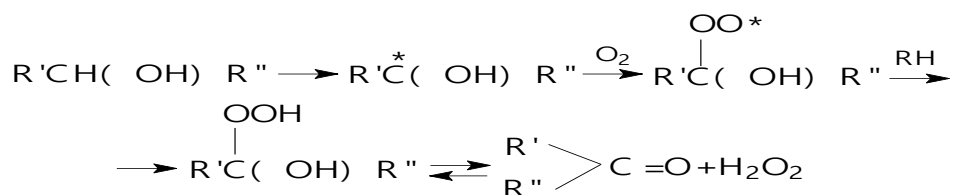
Шу йўл билан n -алканларни нокаталитик оксидлаб сезиларли миқдорда кислоталар ҳосил қилинади. Молекулали масса бўйича кислоталарни тақсимланиши сезиларли даражада маълум. Бу Лангенбек–Притикова механизмидан четланади. (L – механизм, фақат C – C боғини узилиши ҳисобига L – ҳолатда бирламчи пероксид гуруҳи ҳосил бўлиши билан боради).

Оксидантда қуйи молекулали кислоталар (чумоли ва сирка) тўпланиши аномал кўп миқдорда шунга боғлиқ бўладики, фақат L -, шунингдек, β ва γ механизмида (изомерланиши) ҳам кислоталар ҳосил бўлади.

Иккиламчи гидропероксидларни парчаланишдан дастлабки алифатик занжири сақлаган ҳолда спиртлар ва кислоталар ҳосил қилади. Гидропероксидлар парчаланиши мономолекулали ва бимолекулали реакция бўйича боради, бунда эркин радикаллар таъсирида индукцирланган парчаланиш ҳам амалга ошади.

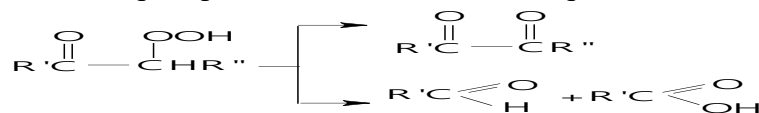


n -алканлар оксидланиши давомида иккиламчи спиртлар кетонларга оксидланади:

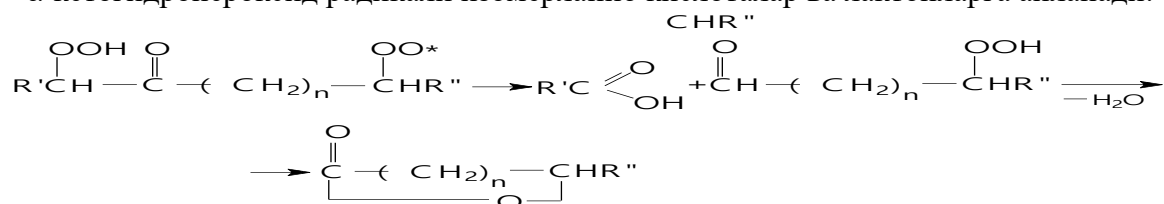


Дастлабки алканларга нисбатан кетонлар кислород билан енгил таъсирлашади. Кислород ҳужуми кетонни α -C-H кучсизланган боғига йўналтирилган бўлади.

Ҳосил бўлган α -кетогидропероксид дикетон, кислоталар ва алдегидларга парчаланеди:



α -кетогидропероксид радикали изомерланиб кислоталар ва лактонларга айланади:



Кетонлар оксидланишида α -, β -, γ - ҳолатида карбонил гуруҳи бўлган C – C боғи узилиб C₂ дан то C_{n-2} гача кислоталар ҳосил бўлади. Синтетик мой кислоталар (C₁₀-C₂₀) турли соҳаларда қўлланилади, шуларнинг ичида энг муҳимлари совун саноати, пластик ёпиштиргичлар, пластификаторлар, эмульгаторлар, барқарорлашти-рувчилар, коррозия ингибиторларидир. Алоҳида кислота фракциясини чиқиши қаттиқ n-алканларни сифатига ва таркибига, оксидланиш технологиясига ва кислоталарни ажралишига боғлиқ.

Кейинги йилларда синтетик суюқ карбон кислоталарни олиш учун қаттиқ ($t_{\text{зич}} 40-48$ °C) ва суюқ ($t_{\text{зич}} 24-26$ °C) бўлган аканлар қўлланилади.

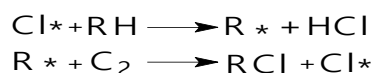
Катализатор сифатида марганец ва натрий (ёки калий) ҳосилалари аралашмалари ишлатилади. Гоҳида, марганец сульфатдан олинган катализатор кенг қўлланилмоқда ва у C₁-C₄ кислоталарни регенерациялашга имкон беради. Қулай катализатордан яна бири марганец ва натрий сақлаган ССК (C₅ дан C₂₀ гача) дир. Ўртача 20 дан 40 гача углерод атомлари сони бўлган қаттиқ алканлар аралашмасини оксидлаб карбон кислоталар олинади.

Замонавий дунёқарашларга асосан K(Na)-Mn-катализатор иштирокида асосий алканларнинг оксидланиш маҳсулотлари пероксид радикаллар билан параллел равишда қисқа босқичда гидропероксидлар ҳосил бўлади. Бу ҳолда катализатор таъсирини тартибга солиш уни занжирини узмасдан пероксид радикаларини қайта тиклаш қобилияти билан тушунтирилади, бунда металл занжирни ўзи шунда қатнашади. Бу схема углеводородлар каталитик оксидланишини ўзига ҳослигини тушунтира олмайди.

Галогенлаш. Алканларни галогенлаш реакцияси радикал-занжирли жараёнга киради. Термик, фотохимёвий ва инициирланган галогенлаш бир-биридан фарқ қилади. Қўзғалган яъни ҳаяжонланган галоген атоми n-алканда водород атомини алмашилиш қобулиятига эга:



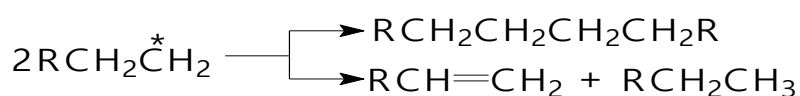
Занжирни давом этиши занжирни ҳосил бўлиши босқичида пайдо бўлган хлор атоми радикали иштирокида амалга ошади:



Техник маҳсулотлари хлорлашда реакцион занжирни узунлиги ўн ёки юздан бирини ташкил қилади.

Занжир узилиши газ фазада хлорлашда одатда реактор деворида ёки насадкада амалга ошади:

Суюқ фазада углеводородларни хлорлашда, қоида бўйича эркин радикаллар орқали занжирни квадратик узилиши амалга ошади:



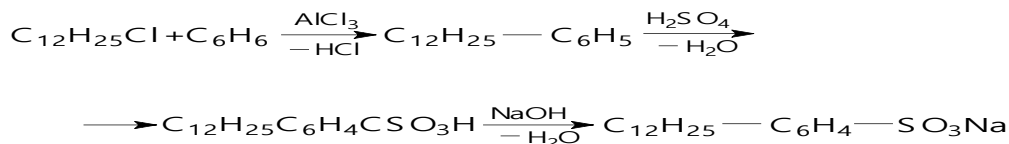
Хлорлашда занжир узилишини хлор радикали дереккомбинациялаш ёки кесишув йўли билан амалга ошади:



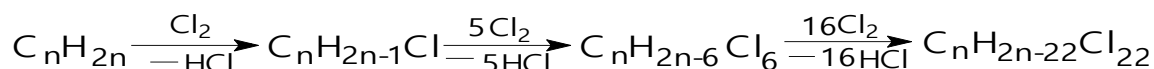
Метанни хлорлаш саноат миқёсида олиб борилади. Хамма алканлар хлорланади ва бромланади. Хлорлаш маҳсулотлари бўлган CH₃Cl, метилен хлорид, хлороформ, CCl₄ кенг ишлатилади. Тўйинган углеводородларни йодлаш амалда мумкин эмас. Бироқ уларни тўғридан-тўғри фторлаш мумкин.

Парафин углеводородларни хлорлашда алкилгалогенидлар изомерлаш ҳосил бўлишига олиб келувчи реагентларни хужум йўналиши муҳим аҳамиятга эга. Изомерлар таркиби турли водород атомларини нисбий характерланиши билан аниқланади. Водород атомларини реакцион қобилияти унинг ҳолатига боғлиқ. Учламчи->иккиламчи->бирламчи углерод атомлари қатори бўйича ўзгаради. Ҳарорат ортиши турли углерод атомларини реакцион қобилиятини бир-бирига яқинлашувига олиб келади. Метан ва парафиннинг хлорли

ҳосилалар муҳим амалий аҳамиятга эга. Метилхлорид ва метиленхлорид метанни 500-550 °Сда хлорлаб олинади, хлороформ ва углерод тетрахлорид эса метилен хлоридни суяқ фазада фотохимёвий хлорлаб олинади. Этилхлорид этанни газ фазада 450-500 °Сда хлорлаб олинади. n - ва изопентан техник аралашмасини газ фазада хлорлаш натижасида амил спиртлар изомерлар аралашмаси саноатида ишлатиладиган C₅H₁₁Cl умумий формулани монохлорпентан еттита изомерлар аралашмаси ҳосил бўлади. C₁₀-C₁₈ алканлар фракцияси водородни хлорга қисман алмашиниш маҳсулоти алкиларилсульфат турдаги сирт фаол моддалар саноатида ишлатилади:



Парафинни хлорлаш суяқ фазада 70-120 °С да олиб борилади, бунда 40 % дан (хлорпарафин – 40) 70 % гача (хлорпарафин-70) аралашма олинади:



Монохлорпарафин сурков мойлари учун қўндирмалар синтез қилишда ишлатилади.

Хлорпарафин-40 пластификатор сифатида ва оловга чидамлилигини ошириш мақсадида қоғоз ва материалларга синдириш учун ишлатилади. Техникада хлорли углеводородлардан ташқари фторли ҳосилалар ҳам кенг ишлатилмоқда. Уларни нефтни баъзи фракциясини фторлаб улар гидравлик суяқлик ва сурков мойларини термик ва химёвий барқарорлигини оширувчи сифатида ишлатилади. Этан ва метанни фторли ҳосиласи – хладонлар, хладагент (совутувчи) сифатида қўлланилади, уларни хлороформ, тетрахлоруглерод, тетра-, пента- ва гексахлорэтанни хлор атомларини фторга алмаштириб саноатда олинади. Хладонлар учун қисқартма номланишлар қабул қилинган, улар тегишли таркибига қараб- хладон-12, хладон-113 ва бошқалар. Охириги сон фтор атомини сонини кўрсатади, ўнгдан иккинчи сон эса водород атомлари сон биригини, биринчи чапдан молекуладан углерод атомлари кам бўлмаган сон бирлигини кўрсатади. Техникада хладон-12, хладон-22 ва хладон-113 катта аҳамиятга эга. Метанни хлорлаш саноат миқёсида амалга оширилади. Ҳамма алканларни хлорлаш ва бромлаш мумкин.

НЕФТ ЦИКЛОАЛКАНЛАРИ

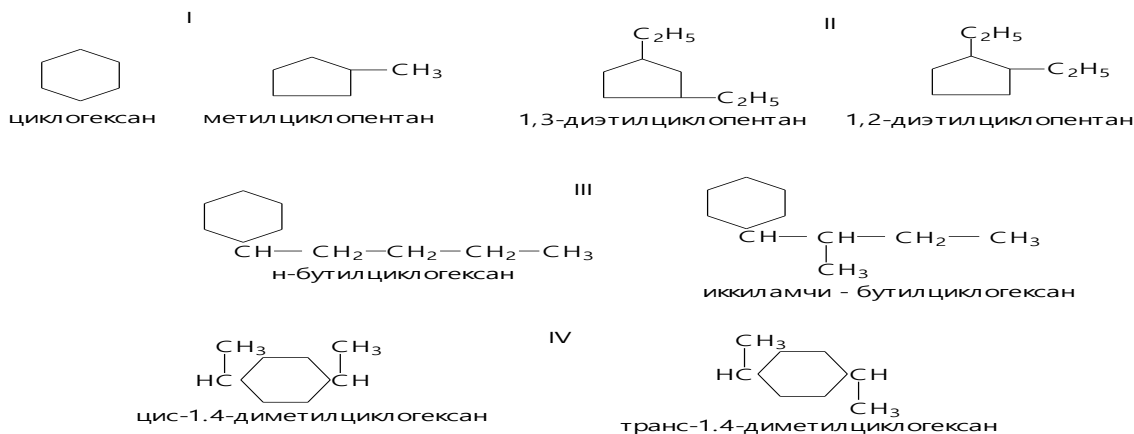
Нефтлар таркибидаги циклоалканлар

Циклоалканлар (нафтенлар, цикланлар) табиий органик моддалар каторида нефтларни алоҳида ўрнини белгилайдилар, уларни нефтдаги масса миқдори 25 % дан 75 % гача ўзгаради.

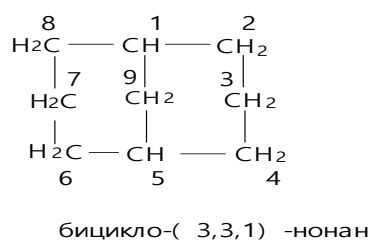
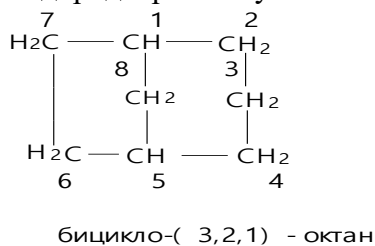
Циклоалканлар барча фракцияларда мавжуд. Уларнинг миқдори одатда фракцияларнинг оғирлашиши билан ортади ва фақатгина юқори ҳароратда қайнайдиган мойли фракцияларда ароматик структураларни миқдори ошиши ҳисобига циклоалканларни миқдори камаяди, бу кўрсаткич нефтга ҳисоблаганда 40-60 % ни, баъзи фракцияларда эса 60-80 % ни ташкил этади.

Беш ва олти аъзоли ҳалқалар энг мустаҳкамдир. Нефтларда асосан циклопентан ва циклогексанларни гомологлари аниқланган; нефтни юқори фракциялари таркибида асосан иккита умумий углерод атомига эга бўлган турли тузилишдаги бициклик ва трициклик углеводородлар (C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}) ҳам мавжуд.

Циклопентан ва циклогексан туридаги углеводородлар яхши ўрганилган бўлиб, уларнинг 150 дан ортиқ гомологлари турли усуллар билан синтез қилинган. Уларни тузилиши хилма-хилдир, чунки улар учун изомерияни тўрт хили ҳосил, яъни халқа изомерияси (I), ўринбосарлар ўрни изомерияси (II), ён занжир изомерияси (III), стереоизомерияси (цис-, транс-, изомерлар) (IV). Масалан, қуйидаги тўрт жуфтликда углеводородлар бир-бирига изомердир:



Бициклик углеводородларнинг тузилиши қуйидагича ифодаланади:



Моноциклик циклоалканлар

Молекуласида бештадан саккизтагача углерод атоми сақлаган моноциклик циклоалканлар асосан 125 °С даги фракцияда учрайди. Бу фракцияда уларни умумий миқдорини баҳолаш учун одатдаги конларни нефтлари текширилган 125 °С даги фракцияни чиқиши 0,8 дан 13,9 % ни ташкил қилади, циклопентан қаторидаги углеводородларни миқдори 14,5 % дан (Сургут нефтида), 53 % гача (Эхабин нефтида) ва циклогексанни миқдори 14 % дан (Сургут нефтида), 36,5 % гача (Боку нефтида) бўлади. Циклопентан қаторидаги углеводородларни таркиби жадвалда келтирилган.

Циклоалканларнинг хоссалари

Циклоалканларнинг қайнаш ҳароратлари молекуласидаги углерод атомларининг сони худди шундай бўлган алкен ва алканларнинг қайнаш ҳароратларидан юқоридир. Бу гуруҳ бирикмаларининг зичлиги н-алканларнинг зичлигидан юқори, аммо аренларни зичлигидан пастдир. Баъзи пайтда бу хосса нефт фракцияларининг таркибини аниқлашда қўлланилади. Ўринбосар – радикалларнинг борлиги углеводородларнинг суюқланиш ҳароратини кескин пасайтиради ва алкилли ўринбосарда углерод атомлари қанча кам бўлса, суюқланиш ҳароратини пасайиш шунча кўпроқ бўлади.

Циклоалканларни физикавий ва кимёвий хоссалари жиҳатидан шартли равишда қуйидаги гуруҳларга бўлиш мумкин: кичик (C_2-C_4), одатдаги (C_5, C_6, C_7), ўртача (C_8-C_{12}) ва катта ҳалқали ($>C_{12}$).

Циклоалканларнинг кимёвий хоссалари Байер кучланиши таъсирида ўзгаради. Нефтларда циклопропан ва циклобутан учрамайди.

Циклоалканларнинг кўпгина кимёвий хоссалари алканларнинг хоссаларини эслатади. Улар ўрин олиш реакцияларига, масалан галогенлар билан киришади, нитрат кислота билан нитроланади. Концентрланган сульфат кислота циклоалканларни (C_5 ва ундан юқори) деярли эритмайди, олеум ва хлорсульфон кислота улар билан реакцияга киришиб, SO_2 ни ажратиб чиқаради.

C_5 ва C_6 циклоалканлар етарли даражада мустақкам, аммо алканлар каби алюминий хлорид ва алюминий бромид таъсирида изомерланади, бунда ҳалқанинг кенгайиши ёки торайиши содир бўлади. Масалан, циклогексан 30-80 °С да метилциклопентанга айланади. Реакция йўналиши чапдан- ўнгга содир бўлмайди, аралашманинг таркиби 75 % циклогексан ва 25 % метилциклопентандан иборат бўлган заҳотиёқ реакция тўхтайдди. Беш- ва олти аъзоли углеродли ҳалқалар кичик ва катта ҳалқаларга қараганда анча осон ҳосил бўлади. Шунинг

учун нефтларда циклогексан ва циклопентаннинг кўпчилик ҳосилалари, циклоалканларнинг қолган ҳосилалари аниқланган, циклоалканларнинг қолган ҳосилалари эса жуда кам учрайди.

Тўйинган углерод атомининг (sp^3 гибридланган) иккита валентлиги орасида нормал бурчак $109^{\circ} 28'$ га тенг, 1885 йилда Байернинг аниқлашича циклоалканларда углерод валентликлари уларнинг нормал йўналишдан чекланади, бу чекланиш туфайли ҳалқада кучланиш пайдо бўлади, молекуланинг энергияси ошади. Циклопропаннинг уч аъзоли ҳалқасида ҳар қайси валентлик нормал йўналишдан $24^{\circ} 44'$ га чекинган, циклобутанда – $9^{\circ} 44'$ га, циклопентанда - $0^{\circ} 44'$ га, циклогександа - $5^{\circ} 16'$ га, аммо циклогексан молекуласи ясси эмас, шу сабабли унда кучланиш йўқ. Турли ҳалқаларнинг барқарорлигини уларнинг ёниш иссиқлигини солиштириш билан кўриш мумкин.

Циклоалканларнинг ёниш иссиқлиги

Циклоалканлар	Ёниш иссиқлиги, кЖд/моль		қолдиқ ёниш иссиқлиги циклогексанга нисбатан, кЖд/моль	
	молеку-ласи	CH ₂ гуруҳи	молеку-ласи	CH ₂ гуруҳи
Циклопентан	3322,80	664,48	27,25	5,45
Циклогексан	3954,62	659,03	0	0
Циклогептан	4639,20	662,80	26,39	3,77
Циклооктан	5312,47	664,06	40,24	5,03
Циклононан	5980,29	664,48	49,05	5,45
Циклодекан	6636,40	663,64	46,10	4,61
Циклопентадекан	9866,55	657,77	-18,90	-1,26
Циклогептадекан	11175,12	657,36	-28,39	-1,67

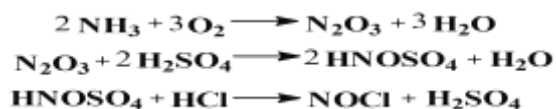
Масалан, анча барқарор бўлган циклогексаннинг CH₂ гуруҳга ҳисоблаганда ёниш иссиқлиги (659,03 кЖ/мол) алифатик углеводородларнинг CH₂ гуруҳининг ёниш иссиқлиги билан деярли бир хилдир. Циклопентан циклогексанга қараганда беқарорроқдир.

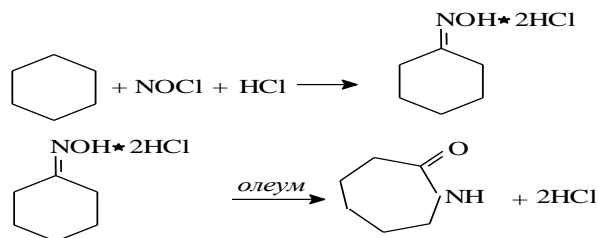
Циклоалканларнинг асосий реакциялари.

Нитрат кислотанинг таъсири. Бирламчи нитробирикмалар ён занжирда метил гуруҳини сақлаган циклоалканлардан ҳосил бўлади. Учламчи углерод атомининг нитроланиш тезлиги иккиламчиникига қараганда юқори бўлади, нафтенларда учламчи углерод атоми билан бир қаторда кўп миқдорда иккиламчи углерод атомлари ҳам бор, шу сабабли одатда иккиламчи ва учламчи нитроҳосилалар ҳосил бўлади.

Циклогексанни нитролаш жараёни нитроциклогексан орқали циклогександан капролактама олиш усулини ишлаб чиқиш саноат аҳамиятига эга бўлди. Циклогексанни суюқ фазада нитролаш юқори босимда, 200 °С ҳароратда ва реакция вақти 7-8 секундда амалга оширилди. Парофазали нитролашда ҳароратни 380-400 °С атрофида, таъсирлашув вақтини 1-2 секунд оралиқда сақлаб турилади. Мононитроциклогексаннинг чиқими 60, дикарбон кислоталарники – 20 % га тенг.

Қуйидаги реакциялар бўйича нитрозилсульфат кислотадан олинган нитрозилхлорид ёрдамида циклогексанни фотонитрозолаш билан капролактама ҳосил қилиш усули ишлаб чиқилган:





Оксидланиш. Амалда капролактамининг ҳаммаси найлон – 6 ни олишга сарфланади. Найлон – 6 найлон – 6,6 билан бир қаторда синтетик толаларни ишлаб чиқаришда қўлланиладиган муҳим полиамидлардан бири ҳисобланади.

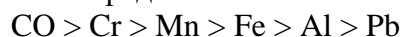
Дастлаб капролактамини ишлаб чиқаришда асосий хом ашё бўлиб фенол қўлланилган. Сўнгра эса хом ашё вазифасини циклогексан эгаллади. Ҳозирги вақтда капролактамин ишлаб чиқаришнинг еттита саноат усули мавжуддир.

Барча усуллардаги биринчи жараён бўлиб циклогексанни кислород билан оксидлаб циклогексанол ва циклогексанонни ҳосил қилиш, иккинчи жараён бу аралашмани адипин кислотагача оксидлаш жараёнидир (9.3.-схема).

Кўрсатилган схема циклогексанни оксидлаш жараёнидаги борадиган барча оралик реакцияларини тўла акс эттирмайди.

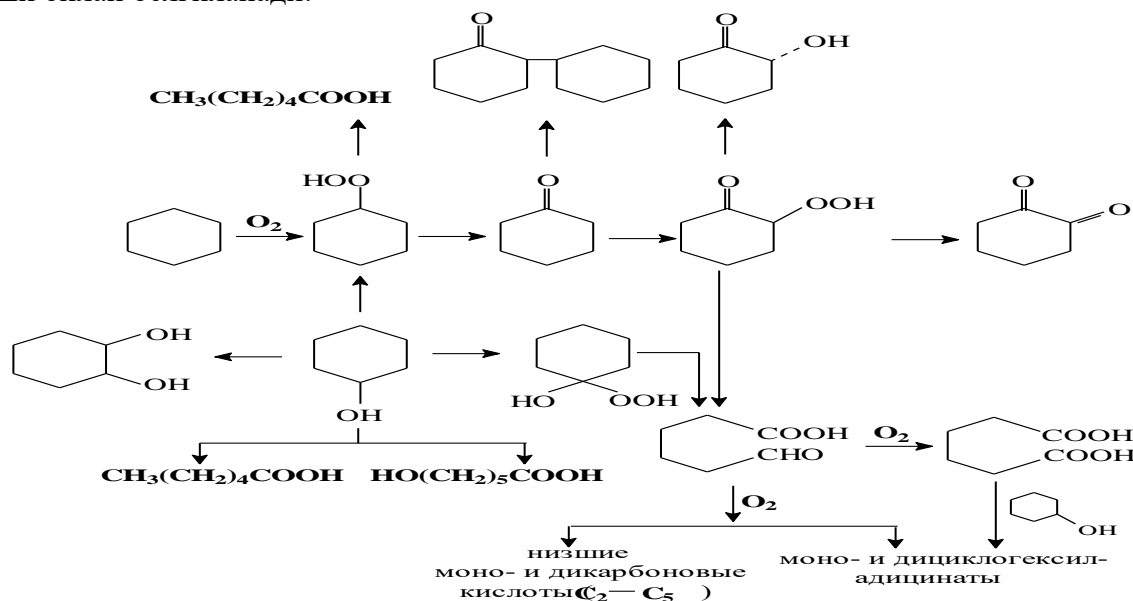
Жараён шароити, тури ва катализаторнинг концентрацияси, циклогександа қўшимчалар бўлиши ва бошқа омиллар таъсирида турли йўллар билан ҳосил бўладиган маҳсулотлар орасидаги миқдорий нисбат сезиларли даражада ўзгариши мумкин.

Циклогексанни оксидлашда ўзгарувчан валентликка эга бўлган металлларнинг каталитик фаоллиги қуйидаги қаторда камайиб боради:

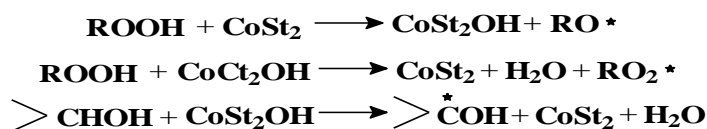


Саноатда асосан катализатор сифатида кобальт ва марганецнинг нафтенатлари, лауринатлари, стеаратлари қўлланилади (CoSt_2 , CoSt_2OH , MnSt_2). Катализатор бу жараёнда учта функцияни бажаради, улар қуйидагилар: занжирларни инициирлаш, уларни узатиш ва маҳсулот таркибини бошқариш.

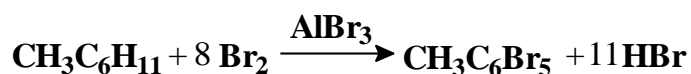
Ўзгарувчан валентли металл тузларининг инициирлаш функцияси катализаторнинг гидропероксид, спирт ёки кетон билан ўзаро таъсири натижасида эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши билан белгиланади:



9.3.-схема. Циклогексанни оксидланиши.



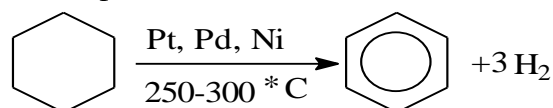
Қайта бромлаш. $AlBr_3$ иштирокида Густавсон-Коновалов усули бўйича қайта бромлаш реакцияси циклоалканларни шу қаторда мураккаб (гибрид) структураларни ҳам аниқлашда қўлланилади. Дастлаб текширилаётган фракциядан алкенлар ва аренлар сульфолаш реакцияси билан ажратиб чиқарилади, сўнгра циклоалкан ва алканларнинг аралашмасига бром таъсир эттирилади.



Барча водород атомларининг бромга алмашилиши содир бўлиб бром алмашган ароматик бирикма ҳосил бўлади.

Ўрин олиш. C_5 ҳалқадан бошлаб циклоалканлар кучланишдан нисбатан ҳоли бўлганлиги учун улардаги $C-C$ боғларнинг реакция қобилияти жуда паст бўлади. Бу бирикмалар хоссалари жиҳатидан алканларга ўхшайди. Аммо ўрин олиш реакциялари, масалан циклопентан ва ҳалқаси катта бўлган циклоалканларни хлорлаш унча қийин кечмайди. Масалан, циклогексанни хлорлаш фақат мононитро ҳосиллага, гексанни хлорлаш эса учта изомер монохлор ҳосилаларга олиб келади.

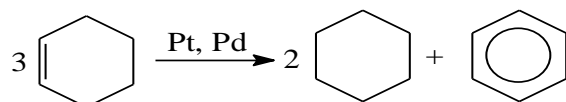
Термик таъсир. Циклопарафинларга термик таъсир кўрсатганда ён занжир ва ҳалқада углерод-углерод боғларининг узилиши билан борадиган реакциялар, деструктив гидрогенлаш ва унчалик кўп бўлмаган даражада ароматлаш реакциялари боради. **Циклоалканларнинг каталитик ўзгаришлари.** 1911 йилда Н.Д. Зелинский циклоалканларни каталитик дегидрогенлаш реакциясини кашф этди:



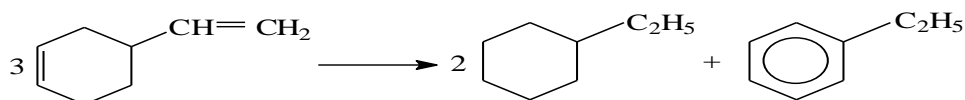
Метилциклогексаннинг дегидрогенлашидан толуол, этилцикло-гександан - этилбензол, диметилциклогександан - ксилол ҳосил бўлади. Метилциклопентан аввал циклогексанга изомерланади. Алкилциклопентанлар ва алкилциклогексанларнинг молекуляр массаси ортиб бориши билан уларни ароматлаш осонлашади.

Шароити ва қўлланиладиган катализаторга қараб куйидаги реакциялар содир бўлади.

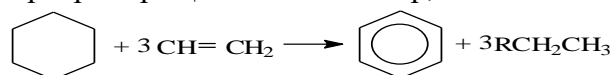
1. Битта модданинг молекулалари орасида водороднинг қайта тақсимланиши:



Реакция хона ҳароратида платинани ёки палладийли катализатор иштирокида иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради. Бу реакциялар циклоалканларни дегидрогенлаш ва аренларни гидрогенлашда муҳим аҳамиятга эга. Масалан, винилциклогексен, этилциклогексан ва этилбензолларнинг аралашмасини ҳосил қилади:

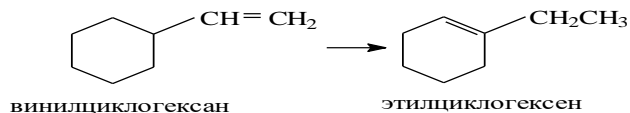


2. Турли моддаларнинг молекулалари орасида водороднинг тақсимланиши. Бу реакцияда бир модда молекулалари водороднинг донорлари бўлса, бошқа модда молекулалари эса акцепторларидир. Циклоалкан донор, алкан ва алкенлар эса акцептор:

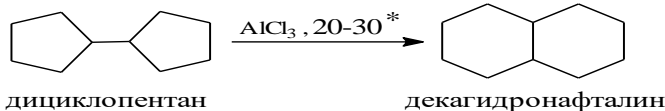


Реакция углерод-углерод боғлари бўйича одатдаги гидрогенлаш катализаторлари бўлган платина, палладий, никель, мис иштирокида тезлашади. Бу реакциялар алюмосиликатларда каталитик крекинг пайтида содир бўлади.

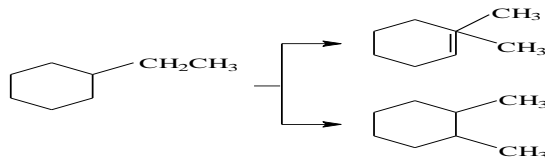
3. Водороднинг ички молекуляр қайта тақсимланиши. Бу реакция изомерланиши натижасида содир бўлади, фақатгина кислота туридаги катализаторларда эмас, балки дегидрогенловчи катализаторларда:



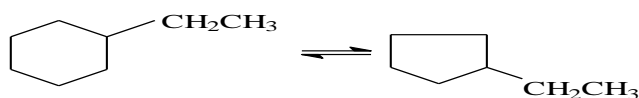
Термокатализда нафтен углеводородларининг изомерланиш реакциялари анча барқарор бўлган изомерларни ҳосил қилиш билан боради:



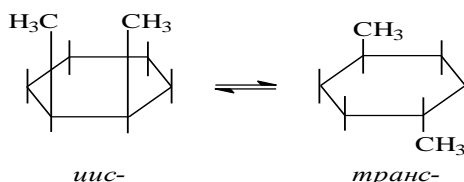
Циклоалканлар изомерланишининг учта тури мавжуд: ҳалқадаги углерод атомларининг сони ўзгармаслиги билан боғлиқ структурали:



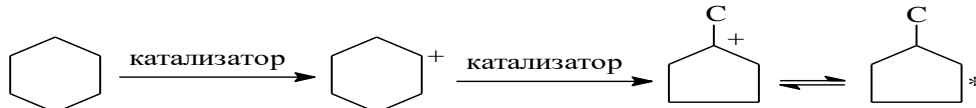
Ҳалқанинг ўзгариши билан боғлиқ структурали:



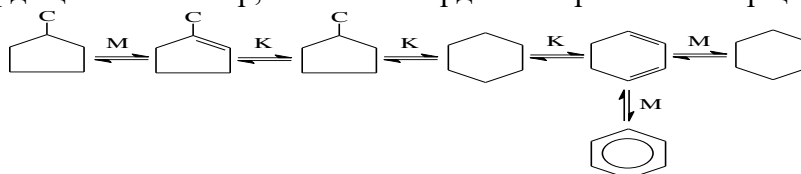
Фазовий геометрик ёки транс-цис- структурали:



Кислотали катализаторлар иштирокида 0-140 °С да циклоалкан-ларнинг изомерланиш жараёни карбокатионларнинг ҳосил бўлиши билан амалга ошади:



Бифункционалли катализаторларда 240-420 °С да гидрогенловчи – дегидрогенловчи металл марказларда циклоалкенлар, кислоталиларда эса карбокатионлар ҳосил бўладилар:

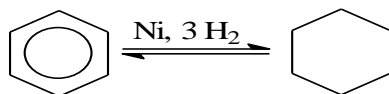


бу ерда М – металл марказлар; К – кислотали марказлар.

Етти аъзоли ва ўн аъзоли ҳалқаларнинг изомерланишидан барқарор тегишли декалинларнинг ҳосил бўлади.

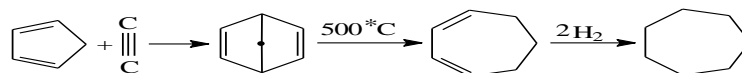
Циклоалканларнинг олиниш усуллари

Циклоалканлар саноатда жуда кенг қўлланилади, аммо бу гуруҳнинг индивидуал бирикмаларини нефтдан ажратиб олиш жараёни жуда мураккаб ва қимматдир, шу сабабли уларни синтетик усуллар билан оладилар:

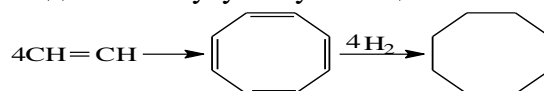


Полиамид толаларини ишлаб чиқариш учун мономерлар синтез қилишда углерод атомларининг сони олтитадан кўп бўлган циклоалканлар (циклопентан, циклооктан, циклододекан) қўлланилади.

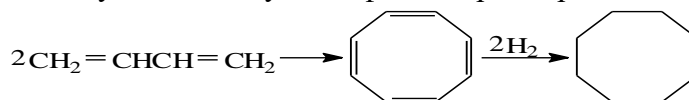
Циклопентанни циклопентадиен ва ацетилендан ҳосил бўлаган бирламчи аддуктни пиролизлаш натижасидаги циклопентадиенни гидрогенлаб синтез қилиш мумкин:



Циклооктанни ацетилендан Реппе усули бўйича циклоолемерлаб олиш мумкин:



Бу мақсад учун 1,3-бутадиенни қўллаш фойдалироқдир:



Циклоалкенларни никелли катализаторда (ташувчи Al_2O_3) 100°C да гидрогенлаш микдорий чиқим билан амалга ошади.

Тетралин ва декалин нафталинни тегишли равишда буғ ва суюқ фазада никели катализатор иштирокида гидрогенлаш билан олинади.

Ўз-ўзини назорат саволлар:

1. Нефтни ҳайдаш усуллари ҳақида нима биласиз?
2. Экстракция усуллари моҳиятини тушунтиринг?
3. Кристаллизация усулидан қачон фойдаланилади?
4. Абсорбция деганда нимани тушунаси?
5. Адсорбция усули уларнинг турлари ҳақида нима биласиз?
6. Ректификация усулидан қачон фойдаланилади?
7. Нефтдан қандай алканлар олинади?
8. Газ ҳолатидаги парафин углеводородларни изоҳланг?
9. Табиий газларни микдори тўғрисида тушунча беринг?
10. Йўлдош газлар деганда нимани тушунаси?
11. Нефт газ конденсати нима дегани?
12. Нефтни енгил фракцияси углеводородларини айтинг?
13. Каттиқ алканлар тўғрисида тушунча беринг?
14. Церезин ва парафинлар тўғрисида нима биласиз?
15. Алканларнинг кимёвий хоссаларини айтинг?
16. Нефт таркибида қандай циклоалклар мавжуд?
17. Моноциклик циклоалканлар ҳақида тушунча беринг?
18. Циклоалканларнинг хоссаларини айтинг?
19. Циклоалканларнинг олиниш усуллари айтинг?

Адабиётлар:

1. Фозилов С.Ф. Сайдахмедов Ш.М. Ҳамидов Б.Н. Мавлонов Б.А. Нефт ва газ кимёси Тошкент - «Муаллиф» – 2013
2. Б.В. Белянин, В.Н.Эрих, Технический анализ нефтепродуктов и газа. 2000. «Химия» 217 С.
3. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1999.
4. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
5. Аскарров М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А. Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
6. О.Я. Нейланд. Органическая химия, - М Высшая школа, 1990.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2000.

8. Fosilov S. F., Mavlonov B.A Jumayev Q.K G'aybullayev S.A., Xamidov B.N «Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili» (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim

5- Маъруза Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар.

Режа:

1. Алкенлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари
2. Алкинлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари
3. Алкадиенлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари
4. Ароматик углеводородлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари

Таянч сўз ва иборалар: Углеводородлар, термик, кокслаш, пиролиз, ацетилен, этилен, винилацетат, алкен, бирикиш, оксидлаш, озонлаш, аммонолиз, акрилонитрил, полимерланиш, лимер, триммер, олигомер, алкилаш.

Нефтдан олинган тўйинмаган углеводородлар ҳақида умумий маълумотлар

Тўйинмаган бирикмалар хом нефтда асосан юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларда жуда кам миқдорда учрайди. Аммо улар нефтни қайта ишлаш жараёнларида ҳосил бўлади ва нефт кимёвий ҳамда асосий органик синтез учун муҳим хом ашё бўлиб ҳисобланади.

Нефтдан тўйинмаган бирикмалар олиш жараёнларининг икки гуруҳи мавжуд: биринчиси бу бирикмалар кўшимча маҳсулот бўлган жараён, иккинчиси бу бирикмаларни максимал ишлаб чиқаришга қаратилган махсус жараён. Биринчи гуруҳга термик ва каталитик крекинг, риформинг ва нефт колдикларини кокслаш жараёнлари киради, уларнинг асосий вазифаси ёқилғи ва нефт коксини ишлаб чиқаришдир. Иккинчи гуруҳга пиролизлаш, паст молекулали алкенларни полимерлаш, алканларни дегидрогенлаш ҳамда металлоорганик катализаторлар иштирокида юқори алкенларни синтез қилиш жараёнлари киради.

Нефт хом ашёсини термик ва термокаталитик қайта ишлаш газларининг ҳажмий таркиби, % :

Компонентлар	Термик крекинг	Кокслаш	Пиролиз	Каталитик крекинг
H ₂	0,4	1-2	10	1,0-1,5
Алканлар				
CH ₄	16-20	20-30	40-45	8-12
C ₂ H ₆	19-20	15-20	6-10	8-10
C ₃ H ₈	25-28	5-10	1-2	10-15
изо-C ₄ H ₁₀	5-7	3-5	1-2	20-25
C ₄ H ₁₀	9-10	10-15	1-2	8-12
Алкенлар				
C ₂ H ₄	2-3	10-15	20-30	2-3
C ₃ H ₆	9-10	20-25	12-15	10-15
C ₄ H ₈	9-10	10-15	1-2	15-20
C ₄ H ₆	1-5	-	3-10	-

Тўйинмаган бирикмаларнинг ҳажмий миқдори суяқ фазали термик крекинг газларида (470-520 °С 2-5 МПа) тахминан 10 % ни, пиролиз газларида (670-900 °С, 0,1 МПа) 30-50 % ни ташкил қилади.

11.1 жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, термик жараёнларнинг алкенлари орасида этилен ва пропиленларнинг миқдори кўпроқ, бутадиен ва бутенлар эса

камроқ миқдорда. Каталитик крекинг газларида бўлган алкенлар асосан пропилен ва бутенлардан таркиб топган.

Нефтни термик ва каталитик қайта ишлаш натижасида ҳосил бўлган суяқ маҳсулотларда ҳам тўйинмаган углеводородлар бўлади. Масалан, суяқ фазали термик крекинг билан олинган бензинда тўйинмаган углеводородларнинг масса миқдори 30-35 %, бу фазали крекинг бензинида 40-45 % , каталитик крекинг бензинида 10 % ни ташкил қилади.

Тўйинмаган углеводородларнинг хоссалари

Физикавий хоссалари. Паст молекулали (C_1-C_4) алкенлар одатдаги шароитда – газлар. C_5-C_{16} таркибли алкенлар – суяқликлар, юқори молекулали алкенлар қаттиқ моддалардир.

Паст молекулали алкенларнинг баъзи бир хоссалари 10.2 жадвалда келтирилган. Критик ҳароратнинг кўрсаткичларидан кўриниб турибдики, этиленни паст ҳарорат ва юқори босим остидагина суяқликка айлантириш мумкин, бошқа алкенларни суяқликка айлантириш учун юқори ҳарорат таъсир этиб сув билан совутиб туриш керак.

11.2-жадвал

Газ ҳолдаги алкенларнинг физикавий хоссалари

Углеводород	$t_{кр}^{\circ}C$	$t_{кай}^{\circ}C$	$P_{кр}$ МПа	Ҳаво билан портловчи ҳажмий концентрацияларнинг чегаралари
Этилен	9,9	-103,7	5,05	3,0-31
Пропилен	91,8	-47,7	4,56	2,2-10,3
1-Бутен	146,2	-6,3	3,97	1,6-9,4
цис-2-Бутен	157,0	3,7	4,10	1,6-9,4
транс-2-Бутен	-	0,9	-	1,6-9,4
Изобутилен	144,7	-7,0	3,95	1,8-9,6

Саноат миқёсида нефтни қайта ишлаш жараёнларида алкенлар- алканлар билан аралашма тарзида ҳосил бўлади. Уларнинг хоссалари сезиларли даражада фарқ қилади, бу эса аралашмаларни ажратишда ҳамда индивидуал моддаларни ажратиш олишда қўлланилади. Нормал тузилишли 1-алкенлар тегишли алканларга қараганда пастроқ қайнаш ҳамда суяқланиш ҳароратига ва юқорироқ зичлик ҳамда синдириш кўрсаткичига эга. Бу пентан ва 1-пентен мисолида 11.2- жадвалда ифодаланган. Тармоқланган алкенлар бошқа изомерларга қараганда юқорироқ қайнаш ҳамда суяқланиш ҳароратига ва юқорироқ зичликка эгадирлар. Алкенларнинг цис- изомерлари транс- изомерларига қараганда юқорироқ ҳарорат билан характерланади.

Ацетилен одатдаги шароитда газ; $-83,8^{\circ}C$, 0,1 МПа да конденсацияланади; критик ҳарорати $35,5^{\circ}C$; критик босими 6,2 МПа. Бошқа газ ҳолдаги углеводородлар каби ацетилен ҳаво ҳамда кислород билан портловчи аралашмаларни ҳосил қилади, бунда аланга тарқалиши концентрацион чегараси жуда кенг- ҳаво: C_2H_2 аралашмасининг ҳажмий нисбати 1:2,0 дан 1:81 гача бўлади.

Ацетиленнинг портловчилиги унинг баъзи металллар (Cu, Ag) билан портловчи моддалар-ацетиленидлар ҳосил бўлиши билан кучаяди.

11.3-жадвал

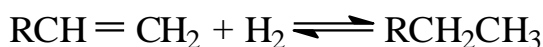
Суяқ алкенларнинг физикавий хоссалари

Углеводород	P , кг/м ³	$t_{кр}^{\circ}C$	$t_{кай}^{\circ}C$
Пентан	626,0	-129	36
1-Пентен	641,0	-165	30
2,3-Диметил-2-бутен	708,8	-75	73
1-Гексан	674,0	-140	63

Ацетилен бошқа асосий техник хоссаси унинг сув ҳамда органик моддаларда эрувчанлиги бўлиб ҳисобланади, бу эса уни олиш, сақлаш ва айниқса суюлтирилган газли аралашмалардан ажратиб олишда ката аҳамиятга эга.

Алкенларнинг кимёвий хоссаси. Алкенлар реакция қобилияти кучли бўлган моддалардир. Қуйида уларнинг асосий реакциялари келтирилган.

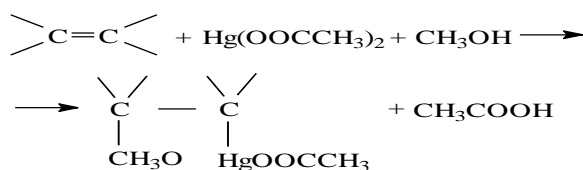
Водородни бирикиши:



Алкенларга водороднинг бирикиши хона ҳароратида майдаланган платина ёки палладий катализатори иштирокида амалга ошади. Реакция аналитик аҳамиятга эга. Аренлар бу шароитда гидрогенлашга дучор бўлмайдилар ваз у йўл билан масалан, крекинг-бензинларда алкенларнинг борлигини аниқлаш мумкин.

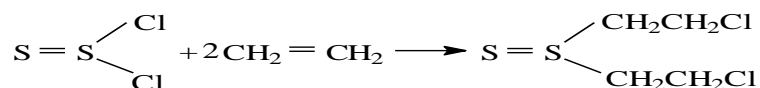
Алкенларнинг симоб (II) – ацетат ва олтингугурт (I) – хлориди билан реакциялари ҳам аналитик аҳамиятга эга.

Симоб ацетат бирикиши:



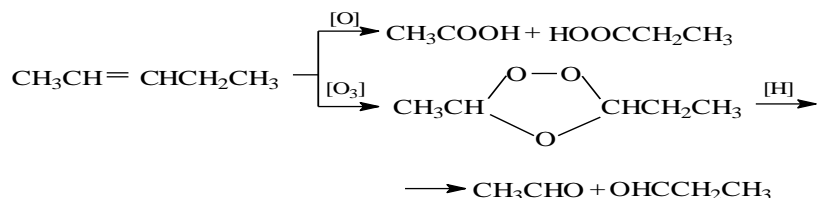
Бу усул алкенларни бошқа углеводородлардан ажратиб тоза ҳолда олишга имкон беради.

Олтингугурт (I) хлоридини бирикиши:

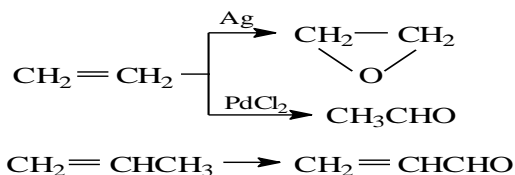


Бу реакция ҳам алкенларни нефт маҳсулотларидан миқдоран ажратиб олишга имкон беради.

Алкенларни оксидлаш ва озонлаш. Бу реакциялар ҳосил бўлаётган маҳсулотларнинг таркибига қараб олефинлардаги қуйи боғнинг ўрнини аниқлашда қўлланилади:



Бундан ташқари этилен оксиди, ацеталдегид ва акролеинли олиш учун бу реакция амалий аҳамиятга эга:



Пропиленнинг аммиак билан аралашмасини оксидлаганда (*оксидловчи аммолиз*) кимёвий толалар ва синтетик каучук олиш учун муҳим мономер бўлган акрилонитрил ҳосил бўлади:

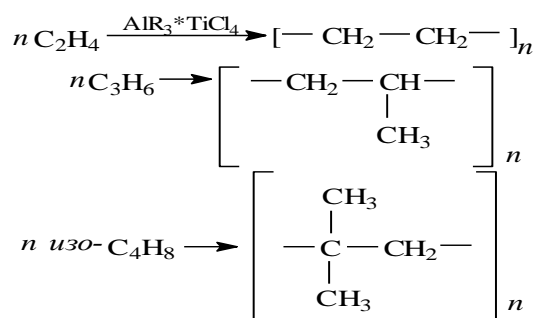


Алкенларни қайта ишлаш саноат жараёнларидан полимерлашиш, дегидрогенлаш, хлорлаш ва гидрохлорлаш, гидратациялаш, алкиллаш, сулфолаш, оксосинтез жараёнларини таъкидлаб ўтиш мумкин.

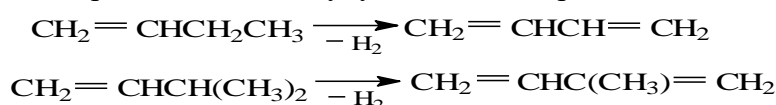
Алкенларни паст молекулали олигомерлар (димер, тример, тетрамерлар) гача полимерлаш реакцияси C₆-C₁₅ алкенларни ҳамда бензиннинг юқори октанли компонентини саноат миқёсида ишлаб чиқариш асосида ётади:



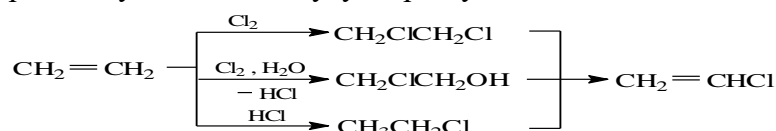
Алкенларни юқори молекуляр полимерларгача полимерланиши муҳим полимер материаллар бўлган полиэтилен, полипропилен ва полиизобутиленларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



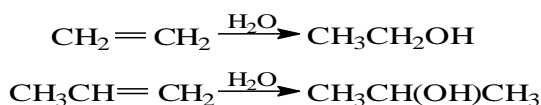
Бутен ва изоамиленларнинг *дегидрогенланиши* дан 1,3-бутадиен ва изопрен ҳосил бўлади, бу моддалар эса синтетик каучук ишлаб чиқаришда асосий мономерлардир:



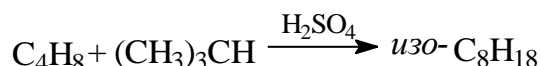
Этилен ва пропиленни *хлорлаш* ва *гидрохлорлаш* баъзи эритувчилар ҳамда оралик маҳсулотларнинг муҳим олиниш усуллари бўлиб ҳисобланади:



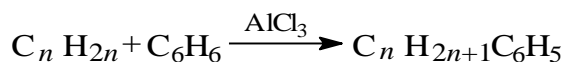
Алкенларни кислотали катализаторлар иштирокида *гидратациялаш* реакцияси спиртларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



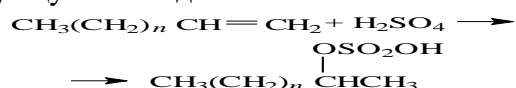
Тармоқланган алканларни алкенлар билан *алкиллаш* натижасида юқори октанли мотор ёқилғиси ҳосил бўлади:



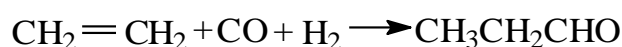
Моноциклик аренларни алкенлар билан алкиллаб алкилбензоллар олинади:



Алкилбензоллар асосий органик синтез саноатининг муҳим хом ашёси бўлиб ҳисобланади. Юқори алкенларга сульфат кислотанинг бирикишидан (*сульфоланиш*) сульфат кислотанинг нордон эфирлари бўлган алкилсульфатлар ҳосил бўлади, улар эса синтетик ювувчи воситалар олиш учун қўлланилади:



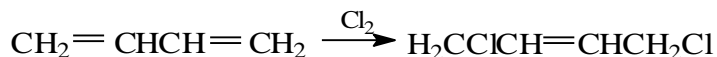
Алкенларни углерод (II) – оксид ва водород билан кобальтти катализатор иштирокида (*оксосинтез*) ўзаро таъсир реакцияси альдегидларни ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга:



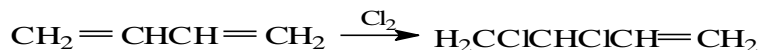
Кейинчалик альдегидлар қайтарилса тегишли бирламчи спиртлар ҳосил бўлади.

Алкадиенларнинг кимёвий хоссалари. Таъсирлашган қўш боғли бирикмаларнинг асосий хусусиятлари бўлиб, уларнинг ажратилган қуйи боғли бирикмаларга қараганда реакция қобилияти кучлилиги ҳисобланади. Иккита таъсирлашган қўшбоғ ўзини худди яхлит

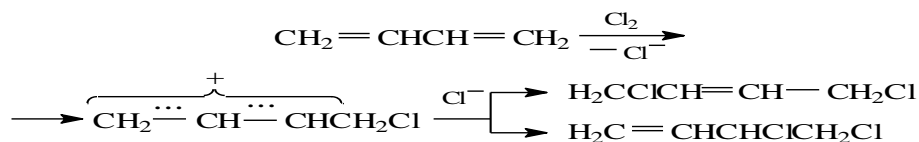
тўйинмаган система каби тутади. Масалан, 1,4-бутадиенни хлорлашда бирикиши 1,4- ҳолатга содир бўлади, 2-3 ҳолатда эса янги қўшбоғ ҳосил бўлади:



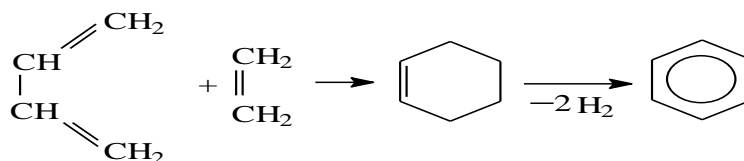
Бутадиеннинг фақатгина кам қисми алкенлар каби реакцияга киришади:



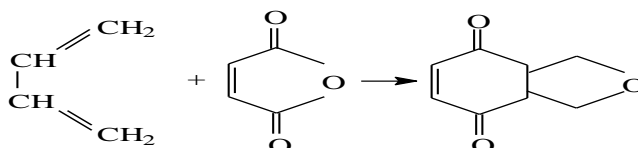
Реакция икки босқичда оралиқ алил ионининг ҳосил бўлиши билан содир бўлади:



Таъсирлашган қўш боғли алкадиенларнинг махсус реакцияси бўлиб *диен синтези* (Дильс-Альдер реакцияси) ҳисобланади. Бу реакция алкенларни термик қайта ишлаганда аренлар ҳосил бўлиш реакцияси асосида ётади деб қаралади:



Нефт маҳсулотларида алкадиенларни миқдорий аниқлаш учун диенларнинг малеин ангидриди билан конденсация реакциясидан фойдаланадилар:



Таъсирлашган қўшбоғли диенларнинг муҳим хусусияти бўлиб уларнинг осон полимерланиши ҳисобланади. Баъзи диенларнинг полимерланишидан жуда узун занжирлар ҳосил бўлади:



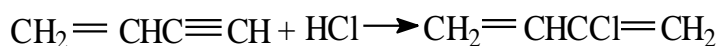
Бу турдаги реакциялар синтетик каучук ишлаб чиқариш асосида ётади. Иккита алкадиен 1,3-бутадиен ва унинг гомологи 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен) кўпроқ саноат аҳамиятига эга.

Алкинларнинг кимёвий хоссалари. Алкинлар юқори реакцион қобилияти туфайли кўпгина реакциялар-полимерланиш, бирикиш, конденсацияланиш ва бошқаларга киришади.

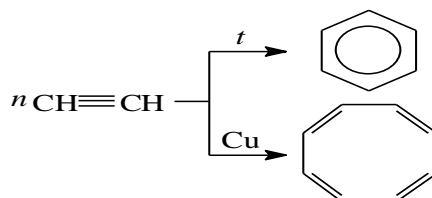
Ацетиленнинг *п о л и м е р л а н и ш и* шароитга қараб турлича кечади. Ацетилен CuCl ва NH_4Cl нинг хлорид кислотадаги эритмасидан 80°C ҳароратда ўтказилса винилацетилен ҳосил бўлади:



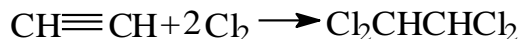
Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга. Винилацетилен HCl ни осон бириктириб олиб хлоропрен (СК мономери)га айланади:



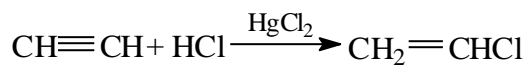
Ацетилен полимерланиб ҳалқали бирикмалар (бензол, циклооктатетраен ва бошқалар)ни ҳосил қилади:



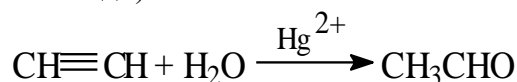
Ацетиленга галогенни бирикмиш реакцияси бир қатор эритувчиларнинг синтез қилишда ишлатилади:



Саноатда ацетиленни гидрохлорлаб пластмасса ишлаб чиқариш учун хом ашё бўлган мономер – винилхлорид олинади:



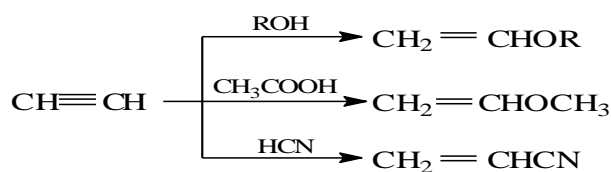
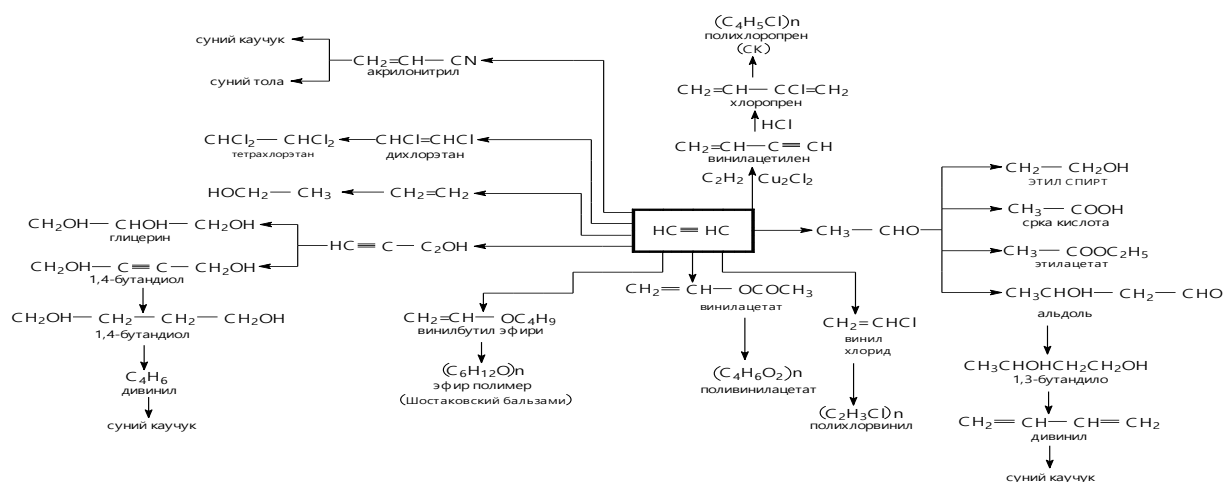
Ацетиленнинг гидратацияси дан ацетальдегид ҳосил бўлади. Реакция икки валентли симоб тузлари катализаторлигида боради (бу реакция М.Г.Кучеров томонидан кашф этилган ва унинг номи билан аталади):



Ацетальдегид сирка кислота, унинг эфирлари ва бошқа қимматли маҳсулотларни олиш учун хом ашё бўлиб ҳисобланади.

Виниллаш реакцияси ацетиленга ҳаракатчан водород атомини сақлаган бирикмаларнинг бирикмиши. Бу реакция винил эфирлари, винилацетат, акрилонитрилларнинг олиниш усули бўлиб ҳисобланади:

Ацетиленни нефт кимёси саноати миқёсида ишлатилаши



Реакция маҳсулотларидаги винил гуруҳи уларга полимерланиш хусусиятини бағишлайди, шунинг учун улар пластмассалар ишлаб чиқаришда мономер сифатида қўлланилади. Оддий винил эфирлари $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, винилацетат $\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$, акрилонитрил $\text{CH}=\text{CHCN}$ лар муҳим аҳамиятга эга.

Карбонилли бирикмалар билан конденсацияси алкиноллар ва гликоларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Шундай йўл билан ацетилен ва формалдегиддан пропаргил спирт ива 1,4-бутиндиол олинади:



Ацетиленни нитрат кислота билан нитролаш уч боғнинг узилиши билан амалга ошади ва тетранитрометан ҳосил бўлади:



Тўйинмаган углеводородларнинг нефт кимёвий синтезда ишлатилиши

Нефт кимёвий саноатида тўртта углеводород: этилен, пропилен, бутадиен ва бензоллар муҳим аҳамиятга эга. Нефткимёвий маҳсулотларининг кўп қисми шу моддалар асосида ишлаб чиқарилади.

Этиленни нефт кимё саноатида ишлатилиши

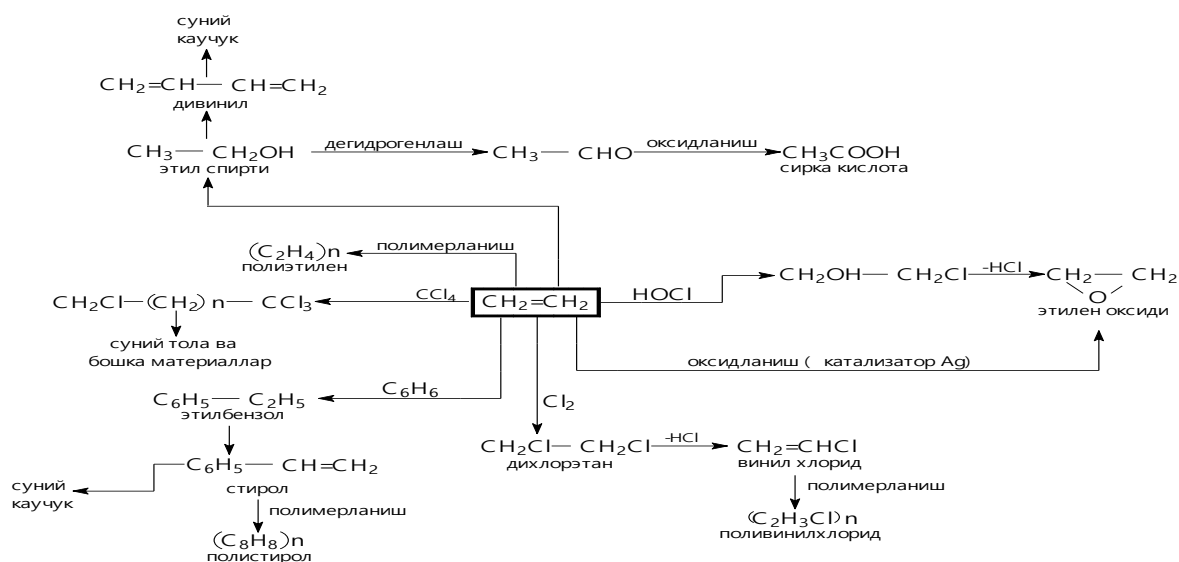
Маҳсулотлар	Истеъмол қилиш, %
Полиэтилен	50,1
Поливинилхлорид ва бошқа этиленни хлорли бирикмалари	18,5
Этилбензол (стирол учун)	8,0
Этиленоксид ва этиленгликол	12,3
Этил спирт Ацетальдегид Винилацетат Пропионли альдегид (ёки кислота) Мустаҳкам маҳсулотлар	11,1

Ишлаб чиқариш ва истеъмол қилиш қўламлари бўйича этилен биринчи ўринни эгаллайди. Этилен ишлаб чиқаришнинг асосий усули – углеводородли хом ашёни пиролизлашдир. 1980 йилда этиленни дунё миқёсида ишлаб чиқариш қуввати йилига 60 млн. тонна, 1995 йилда эса бу кўрсаткич йилига 90 млн. тоннадан юқори бўлди.

Этиленни истеъмол қилишнинг охириги структурасида пластмассалар (полиэтилен, поливинилхлорид, полистрол 60-70 % ни эгаллайди. Этиленнинг энг йирик истеъмолчиси бу полиэтилен ишлаб чиқариш саноатидир. Юқори босимли (кичик зичликли) полиэтиленни радикалли полимерланиш усули билан 200-270 °С ва 100-350 МПа да инициаторлар (кислород, органик, пероксидлар) иштирокида оладилар. Ўрта босимли полиэтиленни оксидли катализаторлар иштирокида 130-170 °С ва 3,5-4,0 МПа да оладилар. Паст босимли (юқори зичликли) полиэтиленни ишлаб чиқаришда Циглернинг металлорганик катализаторларини 75-85 °С ва 0,2-0,5 МПа босимда қўллайдилар.

Этиленнинг кўпгина қисми этилен оксидини ишлаб чиқариш учун сарфланади. Кўпгина ривожланган мамлакатларда этиленни каталитик оксидлаб этилен оксиди олинади. Энг кўп ишлатиладиган катализатор-кумушли ташувчи (ташувчида кумуш). Этилен оксидининг асосий миқдори (58 %) антифриз, полиэфир толалар ва бошқа маҳсулотлар олиш учун қўлланиладиган этиленгликолнинг ишлаб чиқаришда сарфланади. Этилен оксиди молекуляр массаси катта бўлган гликоллар, мураккаб эфирлар, этаноламин ва сирт-фаол моддаларни ишлаб чиқаришда дастлабки материал бўлиб ҳисобланади. Этиленни гидратациялаб бутадиен ишлаб чиқариш учун қўлланиладиган этил спирти олинади. Аммо бу усул бутан ва бутиленлардан бутадиен ҳосил қилиш усулига қараганда тежамлилиги камдир. Этил спиртининг келажакдаги ишлатилиш йўналиши бўлиб оқсилли дармон-дорили концентратларни ишлаб чиқариш ҳисобланади.

Этиленни нефт кимёси саноати миқёсида ишлатилаши



Ҳозирги вақтда пропиленни дунё миқёсида ишлаб чиқариши йилига тахминан 30 млн. тоннани ташкил қилади. Пропиленнинг асосий ишлаб чиқариш усули бу пиролиздир. Пропиленни истеъмол қилиш қўламлари ва ишлатилиш соҳалари тўхтовсиз кенгаяпти. Уни истеъмол қилиш структураси 10.5 жадвалда келтирилган.

11.5- жадвал

Пропиленни истеъмол қилиш структураси.

Маҳсулотлар	Истеъмол қилиш, %
Полипропилен	31,3
Акрилонитрил	15,4
Пропиленоксид ва пропиленгликол	11,8
Изопропилбензол (фенол ва ацетон)	8,4
2-Этилгексанол Изопропил спирт Оксо спиртлар Аллилацетат Глицерин Мустаҳкам	33,1

ҳамда пиролиз маҳсулотларидан олинадиган бутадиеннинг миқдори жуда камдир. Дастлабки углеводородларнинг молекуляр массаси ошиб бориши билан бутадиеннинг чиқиши ошади:

Бутадиенни чиқиши	Унуми %	Бутадиенни чиқиши	Унуми %
Этан	3,0	Енгил бензин	4,7
Пропан	2,9	Бензин	4,9
Бутан	4,4	Газойль	10,6

Пиролиз хом ашёсининг оғирлашиши билан пиролиз жараёнида ҳосил бўладиган бутадиеннинг улуши ошиб боради.

Келажақда бутадиеннинг олинмиш усуллари бўлиб этиленни димерлаш, пропиленни диспропорциялаш (бутилен ва этиленга), бутанни бир босқичли оксидловчи дегидрогенлаш ҳисобланади.

И з о п р е н асосан изопентанни икки босқичли дегидрогенлаш, изобутиленни формальдегид билан конденсациялаш (Принс реакцияси), пиролизнинг C_5 фракциясини комплекс қайта ишлаш, этиленни пропилен билан содимерлаш тҳамда ацетон ва ацетилен асосидаги синтез билан олинади. Юқори алкенлар (C_5 дан юқори) бензиннинг юқори октанли компонентлари бўлиб ҳисобланади ҳамда нефткиёвий синтезда бвувчи моддалар синтез қилиш мақсадида бензолни алкиллаш учун, оксосинтезда хом ашё сифатида қўлланилади.

Аренларнинг турлари, уларнинг нефт ва нефтлар фракцияларидаги миқдори

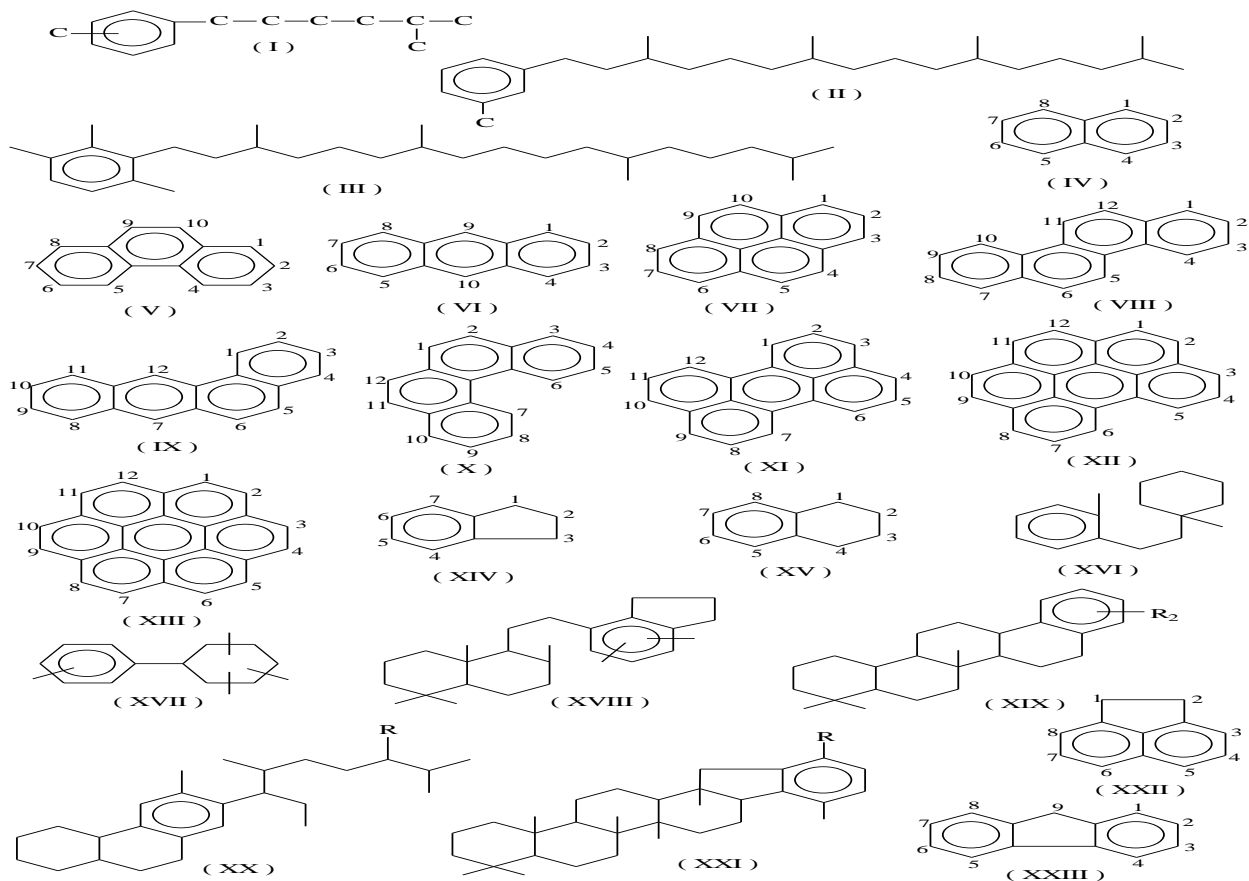
Турли нефтлардаги аренлар миқдори кенг ораликда ўзгаради ва у қоида бўйича 15 дан 50 % ни ташкил этади. Нефтлардан 400 та намунаси таркибини ўрганиш натижасига кўра, аренларнинг ўртача миқдори кам парафинли нефтларда 37,4 % ни, ўртача парафинли нефтларда 30,6 % ни, юқори парафинли нефтларда 20,8 % ни ташкил этади. Қаттиқ углеводородлар миқдори кам парафинли нефтларда 1,0 % дан кам эмас, ўртача парафинли нефтларда 1,0 дан 7,0 % гача, юқори парафинли нефтларда 7,0 % дан ортиқ миқдорини ташкил этади.

Нефтдаги аренлар бензол ва унинг гомологлари, шунингдек би- ва полиҳалқали углеводородлардир. Нефт таркибидаги гибрид углеводородлар ташкил топган фақат ароматик ҳалқали бирикмалар эмас балки занжирли алканлар ва тўйинган ҳалқали бирикмалар учрайди.

Нефт аренларини ўрганиш бошқа синф углеводородларини ўрганишга қараганда анча қулайдир. Кўпчилик индивидуал аренлар нефт фракциялари таркибидан турли усуллар ёрдамида ажратиб олинади. Бу усуллар уларнинг юқори реакцион қобулияти, танлаб адсорбцияланиши, қутбли эритувчиларда эриши, юқори суюқланиш ҳароратини аниқлашга асосланган.

1930-1960 йилларда америкалик олим Ф.Д. Росси ва шогиртларини кўп йиллик изланишлари натижаларига асосан Поика-Сити (АҚШ) нефти бензин фракцияси таркибида 100 тадан ортиқ аренлар борлиги аниқланди ва идентификация қилиниб ажратиб олинди. Бензин фракциясида асосан бензол, толуол ва C_8 , C_9 аренларнинг ҳамма назарий мумкин бўлган изомерлари иштирок этади. Поика-Сити (АҚШ) нефтида аренларнинг нисбати $C_6 : C_7 : C_8 : C_9 = 1 : 3 : 7 : 8$ га тенг.

Турли нефтларнинг бензин фракциясида бензол углеводородлари миқдори қоида бўйича, ҳалқага боғланган ўринбосарлар сони ортиши билан ортади, алкил занжири узунлиги ортиши билан камади. Поика-Сити (АҚШ) нефтида толуол, этилбензол, пропилбензол, бутилбензол миқдори тегишлича 0,51; 0,19; 0,09 ва 0,026 % ни ташкил этади.



Толуол, *m*-ксилол ва псевдокумол (1,2,4-триметилбензол) бензин фракцияси аренлари ҳисобланади. Ҳар хил нефтлар турлари учун индивидуал аренларни миқдорий нисбатлари деярли бир хилдир. Масалан, ҳамма нефтларда учламчи бутилбензол миқдори псевдокумолга нисбатан тахминан 50 мартаба камдир.

Бензолнинг C₁₀ таркибли гомологлари асосан 180-200 °C ҳароратда ҳайдаладиган фракцияда учрайди. Уларнинг ичида тетраметил- ва диметилэтил- ҳосилалар кўп учрайди. Бензол қатори углеводородлари би- ва полиҳалқали аренларга нисбатан юқори фракцияда қайнайдиган – керосин, газоил ҳатто мой фракцияларда кўп миқдорда учрайди. Ўрта ва юқори ҳароратда қайнайдиган нефт фракцияларида учрайдиган типик структурали аренлар молекулалари ва гибрид углеводородлар структураси юқорида келтирилган (I-XXIII). Нефтнинг 230 – 275 °C ҳароратда ҳайдаладиган фракциядаги бензол углеводородлари таҳлили шуни кўрсатдики, асосан (I) тур структурали икки- ёки уч- алмашинган ҳосилалар битта ёки икки метил гуруҳи сақлаган ва узунлиги (6-8 та углерод атоми бўлган) кучсиз тармоқланган алкил занжирли углеводородларни сақлайди. Ўртача фракцияда ҳатто алкил ўринбосарли изопрен структурали II тур бензол ҳосилалари топилди. Бу углеводородлар β-каротин ҳосилалари билан бевосита генетик боғланган.

Бирта бензол ҳалқасини сақлаган гибрид углеводородларга индан (XIV) киради, у ва унинг гомологлари бензин фракциясида оз миқдорда топилган. Керосин фракциясидан эса тетралин (XV) ва унинг метил ҳосиласи ажратиб олинган.

Нефтда кам концентрацияда конденсирланмаган ҳалқали (XVI) ёки (XVII) турдаги фенилциклогексан структурали углеводородлар борлиги аниқланди. Нисбатан юқори ҳароратда қайнайдиган нефт фракцияларида учта (XVIII), тўртта (XIX) ёки бешта тўйинмаган ҳалқали (XXI) гибрид моноароматик углеводородлар топилди, улар гопа қатори углеводородлари билан генетик боғлангандир. Стероид структурали (XX) C₁₉-C₂₀ моноаренлар ҳам идентификация қилинди. Бу ҳамма углеводородлар изопреноид алкил ўринбосарларни сақлаган бензол ҳосилалари бўлиб *реликт* бирикмаларга киради, улар нефтнинг органик келиб чиқишини тасдиқлайди. Аренларнинг концентрацияси организмда жуда кам, улар табиатда дастлабки биологик моддаларнинг углерод склети сезиларсиз

даражада ўзгариши натижасида табиий катализаторлар иштирокида осон ҳосил бўлиши мумкин.

Дастлабки биоорганик молекула тузилишини сақлаган ҳолда нефтнинг биоген табиатини исботлаш, нефт таркибидаги биомаркер – бирикмаларини аниқлаш натижасида амалга оширилди, бу нефт конларини қидиришда катта амалий аҳамиятга эгадир. Ал.А. Петров ва унинг илмий ходимлари Россиянинг 5 та конидан 500 дан ортиқ нефт намунасини анализ қилиб C₁₉-C₃₅ биомаркер таркибли бирикмаларни ўргандилар.

Нефтни керосин фракцияси нафталин (IV) ва унинг гомологлари сақлайди. Метил ҳосила концентрацияси алмашинмаган нафталинга нисбатан юқоридир. Нефтда бифенил гомологлари топилди, уларнинг концентрацияси нафталин қатори углеводородлариникидан пастроқдир.

Газоил фракцияда гибрид углеводородлар аценафтен (XXII), флуорен (XXIII) ва уларнинг гомологлари учрайди. Шунингдек бу фракция уч конденсирланган ҳалқали аренлар - фенантрен (V), антрацен (VI) ва уларнинг алкил ҳосилаларини сақлайди. Нефтда фенантрен ҳосилалари антрацен ҳосилаларига нисбатан кўп миқдорда учрайди, бу тегишли структураларни ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида нисбий тақсимланишига тўғри келади.

Нефтнинг юқори ҳароратда қайнайдиган фракциясида тўртта конденсирланган ҳалқали аренлар – пирен (VII), хризен (VIII), 1,2-бензантрацен (IX), 3,4-бензфенентрен (X) топилди. Гибрид углеводородлар 1-3 та ароматик ва бир нечта тўйинган ҳалқа сақлаши мумкин. Аренларнинг алкил ҳосилалари 5-7 та конденсирланган ароматик ҳалқали: перилен (XI), 1,12-бензперилен (XII), коронен (XIII) идентификацияланганлиги тўғрисида маълумот бор.

Нефтда конденсирланган ҳалқалар сони ортиши билан аренларнинг миқдори камаяди. Россиянинг баъзи турдаги нефтларидаги аренларнинг ўртача миқдори, аренларнинг йиғиндисига нисбатан кетирилган.

Моддалар	фоизи	Моддалар	фоизи
Бензол	67,0	пирен	2,0
Нафталин	18,0	антрацен	1,0
Фенантрен	8,0	бошқа аренлар	1,0
Хризен ва бензфлуорен	3,0		

Нефт қолдиқларида ва юқори ҳароратда қайнайдиган фракциясида конденсирланган аренлардан ташқари циклоалкил ёки фенилалкил фрагментли узун алкил занжирли бирикмалар би- ва кўп ядроли тизимлар иштирок этади.

А.Ф. Добрянский нефтнинг чуқур метаморфизм фракцияси бўйича аренларнинг тақсимланиш тавсифи ва миқдорини бир-бирига боғлиқлигини кўрсатди. У ҳамма нефтларни урта синфга ажратишни таклиф этди:

- 1) нефт, юқори фракцияда конденсирланадиган полициклик аренлар миқдори юқори;
- 2) нефт, ўртача фракцияда (250-450 °C) аренлар миқдори энг кўп;
- 3) енгил метанли нефт, 300 °C гача фракцияда аренлар конденсир-ланади.

Циклоалканлар ва циклоалканаренли нефтлар доимо метаморфизм даражаси ортиши билан алкил ва полиметилен гуруҳларнинг ажралиши натижасида майдалашиб аренлар ва гибрид углеводородларни сақлайди.

Метаморфизм даражаси фақат нефт ёшига боғлиқ бўлмай, унинг жойлашган чуқурлигига ва турини каталитик таъсирига ҳам боғлиқ. Шундай қилиб, жойлашиш чуқурлиги ҳамда соҳадаги аномал юқори ҳарорат ортиши билан моноҳалқали аренлар концентрацияси нефтда ортади.

Нефтнинг катаген ҳосил бўлиш кўрсаткичи сифатида полициклоаренлар баъзи изомерларининг нисбатидан фойдаланилади. α-метил(диметил) алмашинган структуралар нефт кам ҳосил бўлганда, нефтни катаген нуқтаи назаридан β-метил(диметил) алмашинган углеводородлар нисбатан термодинамик барқарордир.

Нефтни ҳосил бўлиш бир неча индекслари таклиф қилинган, улар 2-метил ва 1-метилнафталин, ҳамда турли метилфенантренлар ёки 3-метил- ва 2-метилбифениллар нисбатлари билан тавсифланади.

Аренларнинг хоссалари

Физикавий хоссалари. Арренлар алканлар ва циклоалканларга қараганда сезиларли даражада юқори зичлик ва синдириш кўрсаткичига эга. Арренлар молекуласи куч майдонида буғланиш иссиқлиги нисбати ёки молекула юза майдони ва ҳажми бўйича таъсирлашув эркин энергияси тўйинган углеводородларга қараганда юқорилиги билан тавсифланади. Шунинг учун арренлар кутбли адсорбентларга яхши адсорбцияланади ва кўпчилик кутбли эритувчиларда танлаб эрийди. Нефтда оз миқдорда учрайдиган баъзи арренларнинг физикавий хоссалари 10.1-жадвалда келтирилган.

Аренларнинг физикавий хоссалари

Углеводород	ρ^{20} , кг/м ³	$t_{\text{қайн}}$, °C 0,1 МПа	$t_{\text{қр}}$, °C	n_D^{20}
Бензол	879,0	80,1	5,52	1,5011
Толуол	866,9	110,6	-95,0	1,4969
о-ксилол	880,2	144,4	-25,2	1,5054
м-ксилол	864,2	139,1	-47,9	1,4972
п-ксилол	861,0	138,4	13,3	1,4958
этилбензол	867,0	136,2	-95,0	1,4959
Гемимеллитол (1,2,3-триметилбензол)	894,4	176,1	-25,4	1,5139
Псевдокумол (1,2,4-триметилбензол)	875,8	169,4	-43,8	1,5048
Мезитилен (1,3,5-триметилбензол)	865,2	164,7	-44,7	1,4994
Кумол (изопропилбензол)	861,8	152,4	-96,0	1,4914
Пропилбензол	862,0	159,2	-99,5	1,490
Пренитол (1,2,3,4-тетраметилбензол)	905,2	205,0	-6,2	1,5303
Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол)	-	196,8	79,2	-
Издурол (1,2,3,5-тетраметилбензол)	890,4	198,2	-23,7	1,5130
Бифенил	-	255,6	69,0	-
Нафталин	-	218,0	80,3	-
Фенантрен	-	340,1	99,2	-
Антрацен	-	342,3	216,0	-

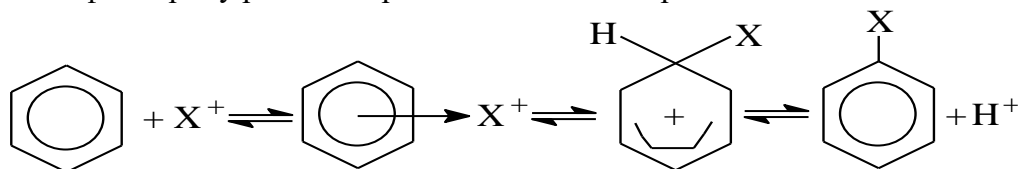
Полифторсақлаган алифатик ва алициклик бирикмалар бундан мустасно бўлиб, ароматик углеводородларга нисбатан тўйинган углеводородларда яхши эрийди. Бу гуруҳ эритувчилар бошқа кутбли бирикмалардан фарқ қилиб, нафақат арренлар, балки тўйинган углеводородларга солиштирилганда молекуланинг кичик куч майдони билан тавсифланади. Бирикмаларнинг ўзаро эрувчанлиги, қоида бўйича қанчалик юқори бўлса, улар молекуласининг куч майдони фарқланиши шунчалик кам бўлади. Агар кристалланиш (суюқланиш) ҳарорати қанчалик юқори бўлса, молекулалар шунчалик симметрик бўлади ва кристалл панжарада зич жойлашади. Шундай қилиб, ксилол изомерларидан-*n*-ксилол нисбатан симметрик бўлиб, у бошқа изомерларга нисбатан юқори кристалланиш ҳароратига, дурол эса-бошқа ассиметрик тетраметилбензолларга нисбатан юқори суяқланиш ҳароратига эга. Симметрик бензол молекуласига бирта метил гуруҳи киритилса, унинг кристалланиш ҳарорати 100 °C га камаяди. Антрацен турдаги чизиксимон аннелирланган бензол ҳалқали конденсирланган арренлар фенантрен турдаги ангуляр изомерларга нисбатан сезиларли даражада юқори суяқланиш ҳароратига эга.

Аренларнинг изомерларида қайнаш ҳарорати сезиларсиз даражада фарқ қилиди. Юқори дипол моментига эга қатор алкил гуруҳли изомерлар қайнаш ҳарорати куйидаги қатор бўйича амалга ошади (*o*-ксилол, гемимеллитол, пренитол).

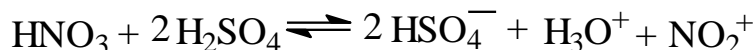
Метил гуруҳлар сони ортиши билан алкилбензоллар қовушқоқлиги ва зичлиги ортади, қовушқоқлик индекси эса камайди. Бир хил углерод атомларига эга бўлган бензолнинг полиметил ҳосилалари зичлиги алкилбензолларга нисбатан юқоридир, бу уларда молекулалараро таъсир юқорилиги билан тушунтирилади.

Аренлар юқори детонация барқарорлиги – юқори октан сонини намоён қилади. Арренларнинг молекуляр массаси ортиши уларнинг детонация барқарорлигига кам таъсир этади. Мета – ва пара- ҳолатдаги метил гуруҳи миқдори октан сони ортишига, орто - ҳолатдагиси эса камайишига олиб келади. Арренлар кичик цетан сонини қиймати, алангаланиш ёмонлиги билан тавсифланади. 1-метилнафталиннинг цетан сони нолга тенг. Шунинг учун тез юрадиган дизелларда арренлар миқдори юқори бўлган ёқилғи қўлланилмайди. Нефтдаги гетероатомли бирикмаларнинг π -комплекслар ҳосил қилиши ёки молекулаларнинг ўзига хос таъсирлашувидан бир-бири билан ассоциаланиши натижасида арренлар водород боғларини ҳосил қилиш қобилиятига эга. Полиҳалқали арренлар игнасимон ёки юпқа қаватли структурали элементлар ҳосил қилиш қобилияти мавжуд. Ҳосил бўлган устмолекуляр тузилиш изотроп массадан катта тартиблилиги, зичлиги ва эритувчиларда кам эриши билан фарқ қилади.

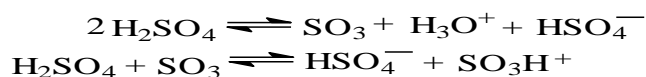
Кимёвий хоссалари. Арренлар учун электрофил алмашиниш реакциялари: нитролаш, сульфолаш, галогенлаш, Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш ва ациллаш, нитрозирлаш ва бошқалар тавсифлидир. Бу реакцияларнинг механизми бир хил:



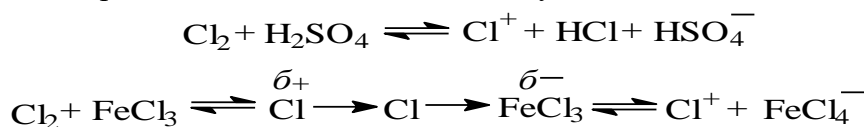
Электрофил алмашиниш кислотали – асосли реакция бўлиб, унда ҳужум килувчи электрофил заррача X^+ қайта тикланади. Нитролаш реакциясида нитрат ва сульфат кислота таъсирлашувидан ҳосил бўлган нитроний катиони электрофил ҳисобланади:



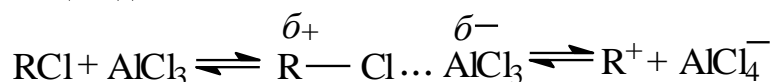
Сульфолашда концентранган сульфат кислота ионланишидан ҳосил бўлган SO_3 электрофил реагент, олтингугурт атоми ёки SO_3H^+ электрофил ҳисобланади.



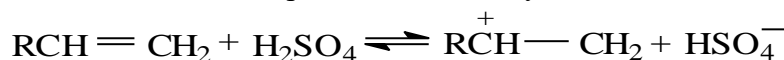
Галогенлашда кучли кислоталар ёки Льюис кислоталари (FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 ва ҳ.к.) иштирокида мусбат зарядланган галоген иони ҳосил бўлади:



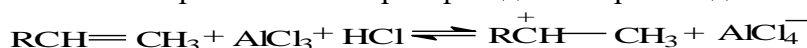
Фридель-Крафтс бўйича алкиллашда Льюис кислоталари катализатор сифатида иштирок этади, карбкатион ионланиши натижасида дастлаб алкилгалогенидлар кутбланган комплексларни ҳосил қилади:



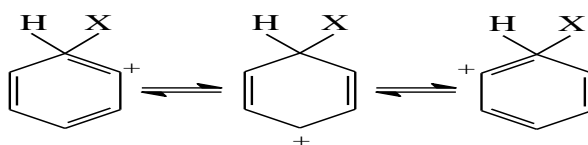
Алкенларни алкиллашда ҳам карбкатион ҳосил бўлади:



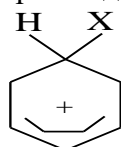
Ёки апротон кислоталар сокатализатор сифатида иштирок этади:



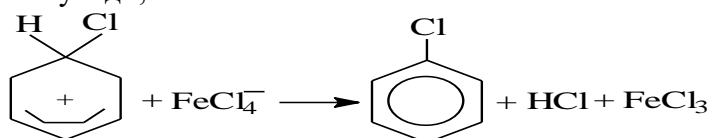
Юқорида кўрсатилган электрофил X^+ тезда ароматик бирикма молекуласи билан π -комплексни, сўнгра улар изомерланиб бир неча барқарор σ -комплексни ҳосил қилади. σ -комплексда электрофил реагент молекула билан ковалент боғ орқали боғланган. Натижада ароматик ҳалқада тўлиқ мусбат заряд вужудга келади. Бунда углерод атомларидан бири sp^2 гибридланиш ҳолатидан sp^3 гибридланиш ҳолатига ўтади:



Бензолон иони тузилишини шартли равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

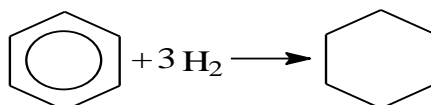


Реакциянинг охириги босқичи σ -комплексдан протон ажралиб чиқиши билан алмашинган арен молекуласи ҳосил бўлади, масалан:



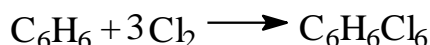
Швед кимёғари Л. Меландер электрофил алмашиниш реакцияси механизмини ўрганишда изотоп усулини қўллади. Нишонланган дейтрий ва третийли бирикмаларда ҳам алмашиниш реакцияси водород сақлаган аналоглари билан бир хил тезликда боради, бу кўпчилик реакциялар учун хос бўлиб (сульфоланиш реакциясидан ташқари), унда изотоп кинетик эффект сезиларли даражада кузатилмайди. Углерод-дейтерий ва углерод-третий боғлари узилиш энергияси, C-H боғи энергиясига қараганда юқорилигини ҳисобга олган ҳолда, хулоса қилиш мумкинки, электрофил алмашиниш реакциясининг охириги босқичи протон ажралиши белгиланган чегара эмас. Тегишлича, нисбатан секин босқич, ҳал этувчи босқич оралиқ бирикманинг ҳосил бўлиш босқичи ҳисобланади. Маълумки, π -комплекс ҳосил бўлиши-тез жараён, шундай қилиб энг секин борадиган босқич π -комплекснинг σ -комплексга изомерланишидир.

Аренлар учун бирикиш реакцияси уларнинг тўйинмаганлик даражаси юқори бўлишига қарамадан кам тавсифлидир. Бензол, масалан, алкенларнинг гидрогенланиш шароитида водородни бириктирмайди. Бензол никель катализаторлари иштирокида босим остида гидрогенланиб циклогексанга айланади.

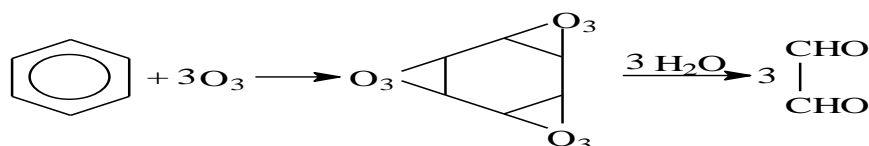


Бензол, циклогексен ва стиролнинг нисбий гидрогенланиш тезлиги тегишлича 1, 150 ва 900 га тенг.

Бензолга галогенлар бирикиш реакцияси эркин радикалли механизмда суяқ фазада фотохимёвий усул ёки инициаторлар иштирокида боради:



Бензол озонни бириктириш қобилиятига эга бўлиб, ҳосил бўлган триозонит сув таъсирида парчаланганда глиоксаль ҳосил бўлади:

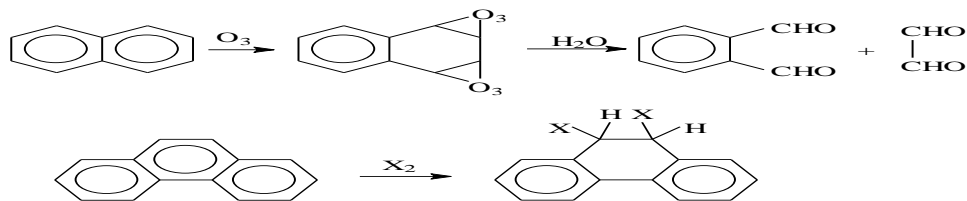


Нафталин ва полиҳалқали углеводородлар – фенантрен, антрацен, хризен, пирен ва бензол Хюккел қоидасига бўйсунди, боғланмаган молекуляр орбиталларда $(4n+2)\pi$

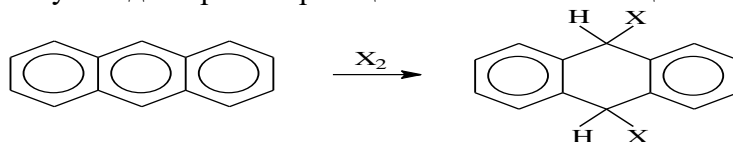
электронларни сақлайди. Бу углеводородларнинг молекулалари текис бўлиб, улар учун юқори кучланганлик энергия қиймати ва аренларнинг комплекс хоссалари тавсифлидир. Гоҳида бу углеводородларнинг ҳаммаси бензол каби электрофил алмашилиш реакциясига осон киришади.

Ҳамма конденсирланган аренлар юқори ёки қуйи даражада тўйинмаган бирикмаларга яқинлашади. Нафталин бензолга нисбатан етарли даражада кам барқарор ва юқори реакцион қобилиятлидир. Бензол молекуласида ҳамма углерод-углерод боғлари тенг қийматли, нафталин молекуласи ва полихалқали аренларда боғлар тенг қийматли эмас.

Нафталин молекуласида 1-2, 3-4, 5-6 ва 7-8 боғлар юқори тартиблироқ, тўйинмаганроқ ва 2-3, 6-7 боғларга нисбатан узунлиги камроқдир. Фенантрен молекуласида 9-10 боғи учун кўпроқ электрон зичлигига эга бўлиб, у қўшбоғ тавсифига яқинлашади. Табиийки бирикиш реакцияси бензолга қараганда катта тезликда боради:



Антрацен молекуласида бирикиш реакцияси 9 ва 10 мезо - ҳолат ҳисобига боради:



Бирикиш реакцияси йўналишида кучланиш энергияси камайиши қуйидагича: $352 - 151 \cdot 2 = 50$ кДж/мол, қачонки антрацен ва бензол молекулалари кучланиш энергияси тегишлича 352 ва 151 кДж/молга тенгдир.

Фенантрен ва антрацен молекулаларидаги 9-10 ҳолатга Дильс-Альдер реакцияси бўйича бирикиши амалга ошади, бу нефт фракциясидан фенантрен ва антрацен гомологлари ажратиш учун ишлатилади.

Нефт кимёвий синтезида аренларнинг қўлланилиши

Аренлардан бензол, толуол, ксилоллар айниқса кўп тоннали нефткимёвий маҳсулотларга киради. Аренлар саноатининг жаҳон миқёсидаги динамикаси шундан далолат берадики уларни ишлаб чиқариш доимий ортиб бормоқда.

Аренларни ишлаб чиқаришнинг жаҳон миқёсидаги ҳажми, млн.т.

Аренлар	1981 й	1985 й	1995 й
Бензол	16,5	18,5	26,7
Толуол	7,8	8,7	12,8
Ксилоллар	9,5	10,6	15,3
Аренлар йиғиндиси	33,8	37,8	54,8

1986 йил бошларида бензол ишлаб чиқариш саноати жаҳон миқёсидаги қуввати 25 млн.т/й тенг бўлди. 1990 йилда Россияда аренлар саноати ҳажми минг т/й: бензол- 2187, толуол -1123, ксилоллар – 1185 ишлаб чиқарилди.

АҚШ ва Россиядаги аренлар саноати асосий жараёнларига нефтни бензин фракцияси каталитик реформинги хизмат қилади, Ғарбий Европа давлатларида кўпчилик аренлар суюқ маҳсулотларни пиролиз қилиб олинади. Аренларни олишда алканлар C_3-C_5 дегидроциклизацияланиши истиқболли усул ҳисобланади.

Бензолни ишлатишнинг асосий йўналишлари 10.1- схемада келтирилган. Бензолни йирик истеъмолчиси этилбензолдан стирол олиш саноатидир, этилбензол эса бензолни этилен билан алкиллаб олинади. Бензолнинг 20 % га яқини фенол саноати учун ишлатилади, фенолни

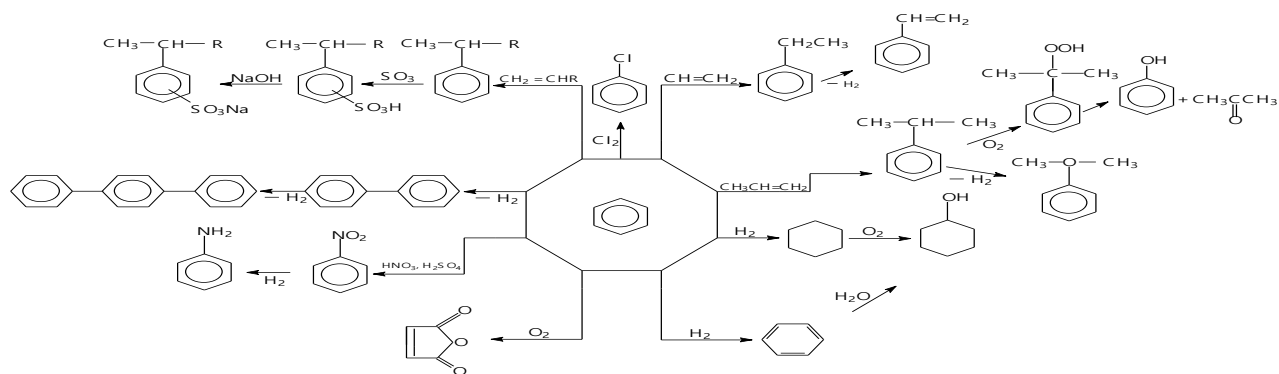
олиш кумол усулда амалга оширилади. Тахминан 15 % бензол циклогексан саноати учун сарфланади, ундан капролактан ва адипин кислотаси олинади. Рутений катализаторлари иштирокида бензолни бир босқичда гидрогенлаб олинган циклогексан асосида капролактан саноати истиқболли ҳисобланади.

Бензолни оксидлашни давом эттириб малеин ангидрид олинади. Бу усулнинг қулайлиги бутанни оксидлагандагига қараганда маҳсулотни аралашмалардан тозалаш оддийдир.

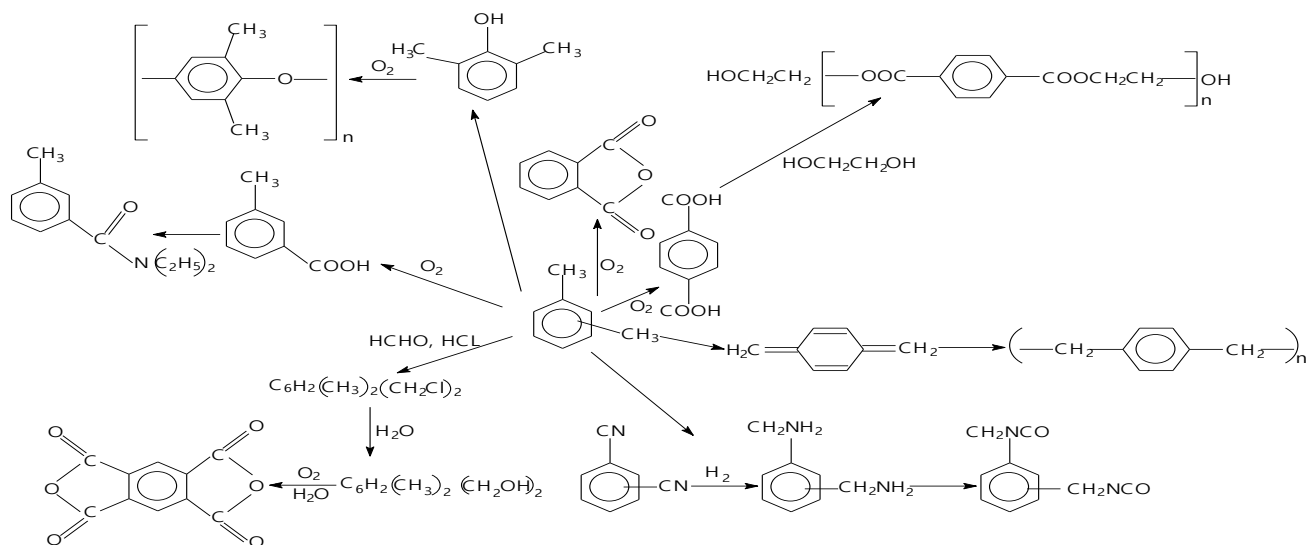
Анилин ҳозирги вақтгача асосан бензолни нитролаб, сўнгра нитрбензолни буғ фазада гидрогенлаб олинади. Анилин фенолни аммолиз қилиб олиниши ҳам мумкин. Анилинга талаб ортиши натижасида уни полиуретан ғовак пластлар саноати учун хом ашё сифатида ишлатишга имкон берди.

Бензолни буғ фазада каталитик гидрогенлаб (Cu ва Co катализатори иштирокида) бифенил ва *n*-терфенил олинади, уларни юқори ҳароратда иссиқлик ташувчилар сифатида ишлатилади.

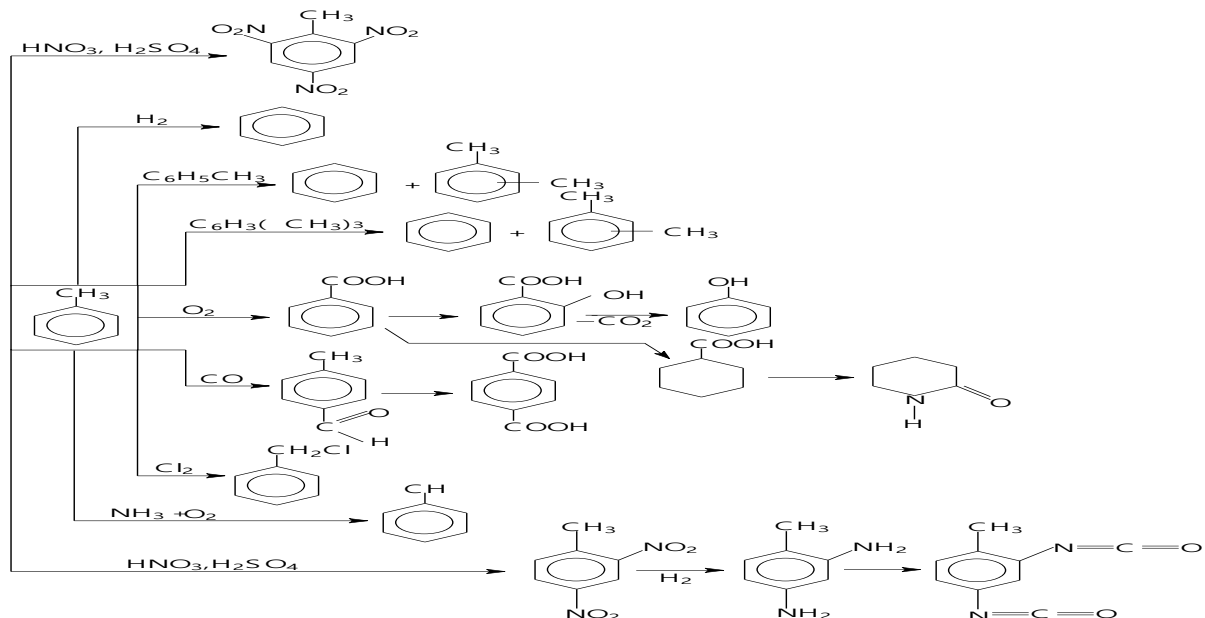
Нефт кимё саноатида толуолни ишлатишнинг асосий йўналишлари 10.1 - схемада келтирилган. Ишлаб чиқариладиган толуолнинг 15 % га яқини углерод бўлмаган органик бирикмаларни синтези учун хом ашё сифатида ишлатилади. Толуолнинг маълум қисми бензол ва ксилолларни гидродеалкиллаш, метил гуруҳни диспропорционирлаш ёки аренлар C₉ иштирокида трансалкиллашда ишлатилади. Толуол эритувчи ва бензинга юқори октанли қўшимча сифатида кенг қўлланилади.



10.1-схема. Нефтикимё саноатида бензолни ишлатиши соҳалари



10.2-схема. Нефтикимё саноатида ксилолни ишлатиши соҳалари



Нефтикимё саноатида толуолни ишлатилиш соҳалари

Толуол асосида углеродсиз синтезларнинг муҳим йўналишларидан бири 2,4,6-тринитротолуол саноати ҳисобланади, ундан портловчи моддалар олинади. Шунингдек, бензой кислотаси саноати ва сўнгра циклогексан карбон кислотага нитрозил сульфат кислота таъсир қилдириб капролактама олинади. Бензой кислотани мис (II)-тузлари иштирокида оксидлаб салицил кислота ва уни декарбосиллаб охирида фенол олинади (10.3-схема).

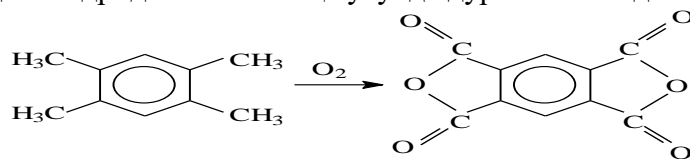
p-толуол альдегид толуолни борфторводород кислота иштирокида карбониллаб олинади, сўнгра альдегидни оксидлаб терефтал кислотаси олинади. Толуолни хлорлаб бензилхлорид олинади, уни оксидловчилар иштирокида аммонолиз қилинганда бензонитрил синтез қилинади. Толуолни нитролаб 2,4-динитротолуол, ундан эса толуилендиизоцианат полиуретан саноати учун мономер ишлаб чиқарилади.

Ксилолларнинг 16,0 % га яқини бензинга юқори октанли компонент ва 17,0 % эритувчи сифатида ишлатилади, 67,0 % эса индивидуал изомерларга ажратилади. *o*-Ксилолнинг деярли ҳаммаси фтал ангидрид саноатида ишлатилади, фтал ангидриднинг 75,0 % *o*-ксилолдан ва 25,0 % нафталинни оксидлаб олинади (9.2-схема).

n-Ксилол катта қисми терефтал кислотаси ва этиленгликолдан полиэтилентерефталат олишда, ундан лавсан ишлаб чиқаришда ишлатилади. *n*-Ксилолдан *n*-ксилилен ва ундан 220 °С ҳароратга чидамли полимер поликсилилен олинади.

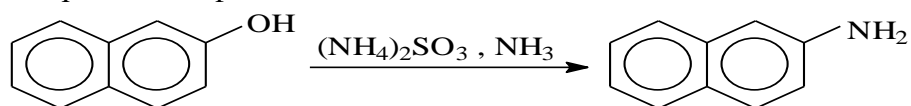
m-Ксилол асосан *o*- ва *n*-изомерларга изомерланади. *m*-Ксилолни оксидловчилар иштирокида аммонолиз қилиб изофталонитрил, сўнгра *m*-ксилилендиамин, унинг асосида *m*-ксилилендиизоцианат ва полиуретанлар олинади. *m*-Ксилолни оксидлаб *m*-толуол кислотаси ва ундан репеллент сифатида ишлатиладиган *N,N*-диэтил-*m*-толуамид олинади. *m*-Ксилолдан 2,6-ксиленол, ундан-ҳароратга барқарор полимер поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид олинади. Ксилолларни хлорметиллаб, ҳамда хлорметилланган ҳосилани гидролизлаб сўнгра оксидлаб пиромеллит диангидрид ва ундан юқори ҳароратга барқарор полимер олинади.

Пиромеллит диангидрид асосан бошқа усулда дуролни оксидлаб олинади:



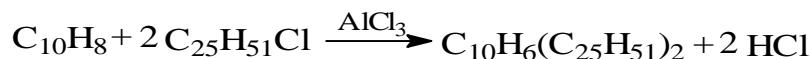
Аренлардан C₉ кенг қўлланилмоқда. Псевдокумолни оксидлаб ҳароратга барқарор пластмасса сааноати учун ишлатиладиган тримелит ангидрид олинади. Шунингдек псевдокумол асосида бўёқлар ва витамин Е синтез қилинади. Мезитиленни оксидлаб тримезин кислотаси ва унинг асосида полимер материаллар ишлаб чиқарилади. Мезитиленни нитролаб, сўнгра нитроҳосилани қайтариб бўёқ саноати учун ярим маҳсулот мезидин синтез қилинади.

Нафталин фтал ангидрид, инсектицидлар, 1- ва 2-нафтоллар саноати учун хом ашё сифатида ишлатилади. Нафталинни ишқор билан суюқлантириб 1- ва 2-нафталинсульфокислота олинади. 2-нафтолни сульфитлар ва аммоний бисульфитнинг сувли эритмасида қиздириб 2-нафтиламин олинади.



Нафтол ва аминосульфокислоталар азобўёқлар саноатида қўлланилади.

Нафталинни хлоралканлар билан алкиллаб кўндирмалар «парафлю» олинади, улар қотиш ҳароратини пасайтириш учун сурков мойларига қўшилади.

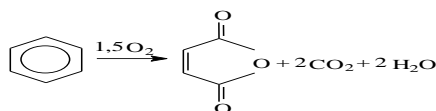


Нафталиннинг 2,6-диалкил ҳосиласини оксидлаб полимер толалар саноати учун ишлатиладиган нафталин 2,6-дикарбон кислота синтез қилинади. Алкил нафталинларга кислотали катализаторлар (масалан, чумоли кислотаси) иштирокида формальдегид таъсир эттириб термопластик қатрон ҳосил қилинади.

Ҳозирги замон нефт кимёсида углеводород хом аёшни оксидлаб қайта ишлов бериш жараёнлари: пиролиз, полимерлаш, гидрогенлаш муҳим ўрин эгаллайди.

Аренларни оксидлаш. Кислород сақлаган ароматик бирикмаларни олиш учун буғ фаза ва суюқ фаза оксидланиш жараёнлардан фойдаланилади.

Бензолнинг оксидланиши. Бензол оксидланиб малеин ангидрид ҳосил қилиши стационар катализаторлар иштирокида буғ фазада амалга оширилди. Бу жараёнда бензол : ҳаво массавий нисбатини кенг ораликда 5 дан 300 гача ўзгартирилиши мумкин. Реактор ҳарорати катализатор турига боғлиқ ҳолда 250-600 °С ораликда ушлаб турилади. Ванадий оксиди катализатори ишлатилганда қулай ҳарорат 300-400 °С, молебден оксидида эса 425-475 °С, босим 0,5 дан 1,0 МПа ташкил этди. Бензол буғини реакцион муҳитда бўлиш вақти 0,01 дан 5,0 сек га тенг.



Бензол бир бирига боғлиқ бўлмаган икки усулда оксидланади: а) малеин ангидридгача оксидланиши; б) CO₂ ва H₂O гача тўлиқ оксидланиши. Малеин ангидрид ҳосил бўлиш конверсияси 57-63 % ни ташкил этди. Саноат миқёсида бензолни буғ фазада катализатор ишти-рокисиз оксидлаб фенол олиш жараёни ишлаб чиқилди (600 - 800 °С, 0,05-0,02 МПа), бунда фенол чиқими 50,0 % га тенг.

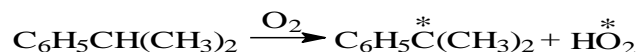
Изопропилбензол (кумол)ни оксидлаб фенол ва ацетон олиш. Г.П. Сергеев, Б.Д. Куржалов, Р.Ю. Удрис кумол усули бўйича оксидланишни амалга оширишни ишлаб чиқдилар.

Кумол усулининг асосий босқичлари – кумолни гидропероксид ҳосил қилиб оксидланиши ва гидропероксиднинг кислотали парчаланишидан иборатдир. Оксидланиш икки усулда амалга оширилади:

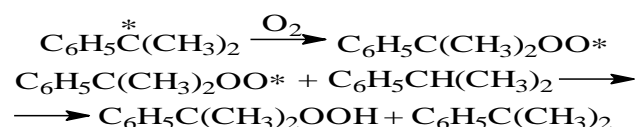
1) сувли ишқорли эмульсияда 130 °С ҳарорат ва 0,5 – 1 МПа ҳаво кислороди иштирокида 25 % конверциягача амалга оширилади;

2) оксидланиш ўзгарувчан валентли металлларнинг тузлари (нафтенатлар, резинатлар) ёки мис катализатори (насадка кўринишида) ва ҳаво кислороди иштирокида 120 °С ҳароратда суюқ фазада амалга оширилади. Кумолни суюқ фазада оксидлаш асосан нисбатан мустаҳкам учламчи углерод-водород боғ ҳисобига боради. Бензол ҳалқасининг α-ҳолатидаги учламчи боғи сезиларли даражада кучсизланади (тахминан 310 кДж/моль), шунинг учун оксидланиш жараёни гидропероксид бўйича юқори танланган паст ҳароратда боради. Кумол гидропероксиди 70-80 °С ҳароратда барқарор бўлиб, углеводороднинг оксидланиш реакцияси қуйидаги схема бўйича тармоқланмаган занжир механизмида амалга ошади:

Занжирни инициирлаш



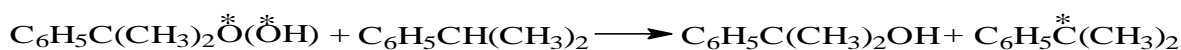
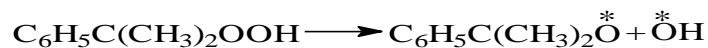
Занжирнинг ўсиши



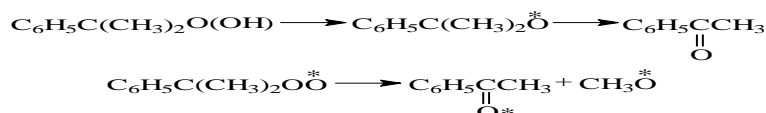
Занжирни узулиши



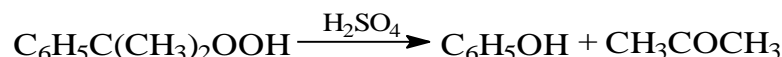
Нисбатан юқори ҳароратда кумолнинг оксидланиш реакцияси тармоқланган занжирли механизм бўйича амалга ошади.



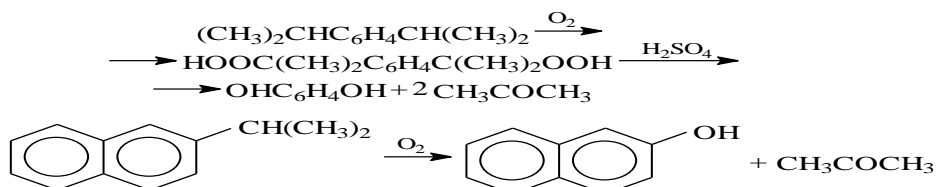
Оксидланиш маҳсулотлари ичида ацетофенон борлиги аниқланди. У гидропероксидларнинг, шунингдек бевосита пероксид радикал-ларининг парчаланишидан ҳосил бўлади:



Сувли ишқорли эмульсия муҳитида кумол оксидланиши катта тезликда боради ва гидропероксид бўйича танланувчанлиги юқоридир. Сўнгра кумол гидропероксид кислотали парчаланиб фенол ва ацетонни ҳосил қилади:



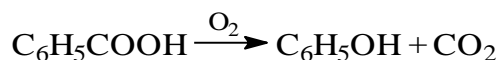
Бензолнинг бошқа гомологлари алкилнафталинлар кумолга ўхшаб оксидланиб, гидропероксидларни ҳосил қилади. Масалан, *n* – цимол оксидланиши оралик маҳсулот *n* – цимол гидропероксиди парчаланиш босқичи орқали *n* -крезол олинади. *n*-диизопропилбензол оксидланганда гидрохинон, β – изопропил нафталин оксидланганда эса тегишлича β – нафтол ҳосил бўлади.



Нафталиннинг каталитик оксидланиши (V_2O_5) буг фазада борганда фтал ангидрид олинади. У алкид ва полиэфир қатрон саноатида, поливинилхлорид учун платификатор ва бўёқлар синтези учун ишлатилади.

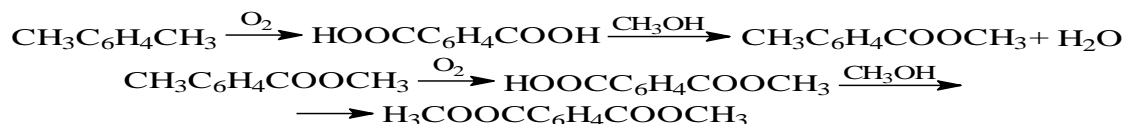
Толуолнинг оксидланиши. Капролактама саноатида қизиқарли усуллардан бири толуолнинг оксидланиши ҳисобланади. Толуолнинг суяқ фазада каталитик оксидланиши (кобальт ёки марганец органик тузлари) 150-170 °C ва 1 МПада борганда бензой кислотаси ҳосил бўлади. Толуолни оксидлаш кобальт ацетат иштирокида 70-90 °C ҳароратда кислороднинг сирка кислотасидаги эритмасида олиб бориш модификацияланган усул ҳисобланади. Бензой кислота чиқими 85-90 % га тенг. Сўнгра бензой кислотаси нодир металллар катализаторлигида суяқ фазада гидрирланади. Ҳосил бўлган циклогексан карбон кислотаси нитразил сульфат кислота (NO)HSO₄ билан ишлов берилади ва капролактама олинади.

Бензой кислотани 220-250 °C да декарбоксиллаб фенол олиш усули ишлаб чиқилган: фенол чиқими 85 % га тенг.

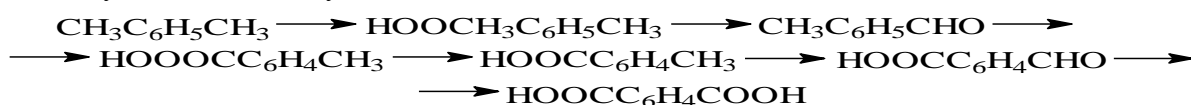


Этилбензолни оксидлаш. Этилбензолни суюқ фазада марганец ацетат иштирокида ҳавода оксидлашни юқори чиқимда ацетафенон олиш учун ишлатиш мумкин. Бу стирол олишнинг саноат усулини бир босқичи ҳисобланади.

Ксилолларнинг оксидланиши. Ксилол п-оксидланиши терефтал кислота олиш учун ишлатилади. Бу полиэтилентерефталат саноатида катта қизиқиш уйғотади. Терефтал кислотанинг бир неча олиниш усуллари маълум. Шу усуллардан бири п-ксилолни кобальт ёки марганец тузлари иштирокида 140-150 °С ҳароратда ва босим остида каталитик оксидлашга асосланган. Реакция радикалли-занжирли механизмда боради, ҳосил бўладиган п-толуил кислотаси метил спирти билан этерефикацияланади ва оксидланади:



п-ксилолнинг терефтал кислотасига бир босқичли оксидланиш жараёни ишлаб чиқилган, унинг схемаси қуйидагича:



п-ксилолни оксидланиш жараёни монокарбон кислота муҳитида катализатор – оралик ўтиш металл тузлари (Co, Mn) иштирокида ва бром сақлаган қўшимча промотор иштирокида олиб борилади.

п-ксилолнинг оксидланиши сирка кислота муҳитида 195 - 205 °С ва 1,5 МПа гача босимда олиб борилди. Киририлган промотор ва катализатор миқдори 0,45 % масс. га тенг. Терефтал кислотанинг чиқими 94-95 % га етади ва унинг тозалиги 99 % га тенг. п-ксилолнинг терефтал кислотасигача оксидланиши бром сақлаган қўшимчалар ишлатилмаган ҳолда кобальт катализаторлари ва фаоллаштирувчилар – ацетальдегид, паральдегид, метилэтилкетон иштирокида олиб бориш модификацияланган усул ҳисобланади. Бунда терефтал кислота чиқими 97-98 % га тенг.

м-ксилолни оксидлаш 160 °С ҳароратда ва 1,5-2 МПа босимда марганецацетат ва кобальт бромид иштирокида олиб борилганда изофтал кислотаси ҳосил бўлди. Жараён сирка кислотаси эритмасида олиб борилди. о-ксилолни оксидлаш натижасида фтал ангидрид ҳосил қилинди.

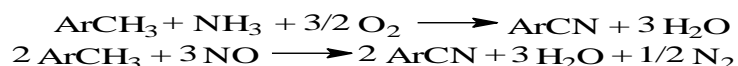
3- ва 4-метилбензолларнинг оксидланиши. Пседокумол, мезити-лен, гемимеллитол оксидланганда бензол трикарбон кислота ҳосил бўлади. Дурол, изодурол ва перинитол оксидланганда тетракарбон ароматик кислотани олиш мумкин.

Кўрсатилган мақсад учун саноатда асосан псевдокумол, дурол ва мезитилен ишлатилади. Псевдокумолдан тримеллит кислотаси (I), дуролдан эса пиромеллит кислотаси (II) олинади.



Бу кислоталар пластификаторлар, ҳароратга барқарор полимерлар, қўндирмалар, эпоксид қатронлар, бўёқлар учун хом ашё сифатида ишлатилади.

Аренларнинг аммиак иштирокида оксидланиши. Арренларнинг аммиак иштирокида оксидланиши буг фазада 400-550 °С ҳароратда амалга оширилади, бунда ароматик нитриллар ҳосил бўлади:



Пропиленни аммиак иштирокида оксидлаб акрилонитрил олиш реакцияси катта амалий қизиқиш касб этади, маҳсулот чиқими 53-84 % га тенг бўлиб, у ишлатиладиган катализатор (Bi, P, Mo, Si, F, V, Fe, Ni, Mn, Sb, Te, Sn, Cl, Cu, W) турига боғлиқдир.

Мавзунини мустақамлаш учун назорат саволлар

1. Тўйинмаган углеводородлар тўғрисида нима биласиз?

2. Саноат миқёсида нефтни қайта ишлаш жараёнларида алкенлар- алканлар билан аралашмалар нима учун ҳосил бўлади?
3. Газ ҳолдаги алкенларнинг физикавий хоссаларини айтинг?
4. Суюқ алкенларнинг физикавий хоссаларини изоҳланг?
5. Алкенларни кимёвий хоссаларини тушунтиринг?
6. Диен синтези деганда нимани тушунасиз?
7. Алкинларни кимёвий хоссалари тўғрисида тушунча беринг?
8. Виниллаш деганда нимани тушунасиз?
9. Тўйинмаган углеводородларни нефт кимёвий синтезда ишлатилишини тушунтиринг?
10. Принс реакциясини тушунтиринг?

Фойдаланадиган адабиётлар

1. Фозилов С.Ф. Сайдахмедов Ш.М. Ҳамидов Б.Н. Мавлонов Б.А. Нефт ва газ кимёси Тошкент - «Муаллиф» – 2013
2. Б.В. Белянин, В.Н.Эрих, Технический анализ нефтепродуктов и газа. 2000. «Химия» 217 С.
3. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1999.
4. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
5. Аскарлов М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А. Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
6. О.Я. Нейланд. Органическая химия, - М Высшая школа, 1990.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2000.
8. Fosilov S. F., Mavlonov B.A Jumayev Q.K G'aybullayev S.A., Xamidov B.N «Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili» (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim

6-Маъруза Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар.

Режа:

1. Кислород сақлаган гетероатомли бирикмалар
2. Азот сақлаган гетероатомли бирикмалар
3. Олтингугурт сақлаган гетероатомли бирикмалар

Таянч сўз ва иборалар: Тиофанлар, тиофенлар, олтингугурт сақловчи, пиролиз, ацетилен, этилен, винилацетат, алкен, бирикиш, оксидлаш, озонлаш, аммонолиз, акрилонитрил, полимерланиш, лимер, триммер, олигомер, алкилаш.

Гетероатомли бирикмалари ҳақида умумий маълумотлар

Барча нефтларда углеводородлар билан бир қаторда олтингугурт, кислород ва азот каби гетероатомларини сақлаган бирикмаларнинг ҳам маълум миқдори мавжуд. Бу элементларнинг миқдори нефтнинг ёши ва келиб чиқишига боғлиқ бўлади.

Олтингугуртнинг миқдори 0,02 дан 7,0 % гача бўлиши мумкин, бу эса тахминан 0,2-70 % олтингугуртли бирикмаларнинг миқдорига тўғри келади. Кам олтингугуртли нефтларга масалан Марковск кони (Иркутск вилояти) нефтида- 0,004 % олтингугурт, Сурахан нефтида- 0,13 %, Балахан нефтида- 0,19 %, олтингугуртли ва кўп олтингугуртлиларга Арлан нефтида- 3,04 %, Уч-қизил -5-7 %, Тело конининг нефтларида- 7,3 %, Этцель- 9,6 % ва Роузл-Пойнт нефт кўринишларида- 14 % олтингугуртни ташкил этади.

Нефтда кислороднинг миқдори 0,05 дан 3,6 % гача. Бу тахминан 0,5-40 % кислород сақлаган бирикмаларга тўғри келади. Айниқса Боку нефтларида кислородга бой: Сурахан нефтида- 0,52 %, Балахан нефтида – 0,42 %, Осинов (Россиянинг Пермь вилояти) кони нефтида – 0,72 % мавжуд.

Нефтлардаги азотнинг миқдори 1,7 % дан ошмайди. МДХ нефтларида азотнинг миқдори 0,01 дан (Марков нефти) 0,4 % гача (Ягер нефтида). Республикамиздаги Уч-қизил нефтида – 0,82 % ни ташкил этади.

Нефт фракциялари бўйича гетероатомларнинг тақсимланиши бир меъёрда эмас. Асосан уларнинг энг кўп қисми оғир фракцияларда, айниқса смолали асфальтенли қолдиқда тўпланган. Нефтнинг турига қараб 400-450 °С дан юқори бўлган ҳароратда ҳайдаладиган фракцияларда тўлиқ гетероатомли бирикмалардан таркиб топган бўлиши мумкин. Смолали асфальтенли бирикмаларнинг миқдори ёш нефтларда юқорироқдир, шунинг учун одатда уларда гетероатомли бирикмаларнинг миқдори кўпроқдир.

Нефт фракциялари бўйича гетероатомларнинг тақсимланиши бир меъёрда эмас. Асосан уларнинг энг кўп қисми оғир фракцияларда, айниқса смолали асфальтенли қолдиқда тўпланган. Нефтнинг турига қараб 400-450 °С дан юқори бўлган ҳароратда ҳайдаладиган фракцияларда тўлиқ гетероатомли бирикмалардан таркиб топган бўлиши мумкин. Смолали асфальтенли бирикмаларнинг миқдори ёш нефтларда юқорироқдир, шунинг учун одатда уларда гетероатомли бирикмаларнинг миқдори кўпроқдир.

Бирта кон нефтларнинг элементли ва гуруҳли таркиби ҳамда физикавий ва кимёвий хоссалари нефт ётган жой ва унинг чуқурлигига қараб анча фарқ қилади. Масалан, девон давридаги қатламларга таалуқли бўлган Ромашкин конидаги нефтларнинг зичлиги 0,8620 ва олтингугурт миқдори 1,61 %, қачонким ўша коннинг ўзидаги, аммо ёшроқ карбон давридаги қатламларда жойлашган нефтларнинг зичлиги 0,8909 ва олтингугуртнинг миқдори 3,5 %. Худди шу ҳодисани Бавлин кони нефтларида ҳам кузатиш мумкин, девон давридагиларда эса 1,4 % олтингугурт, карбон давридагиларда эса – 2,8 %. Усть-балиқ нефтидаги олтингугуртнинг миқдори қазиб олиш шароитига қараб 1,40 дан 2,06 % гача, Шарқий Сибирдаги Марковск кони нефтида эса 0,004 дан 0,89 % гача бўлган чегараларда ўзгаради.

Нефтнинг минерал компонентларига металл ва кислоталар билан ҳосил қилинган тузлар, металл комплекслари ҳамда коллоид-диспергирланган маъданли (минерал) моддалар

киради. Бу моддалар таркибига кирувчи элементлар одатда микроэлементлар деб аталади ва уларнинг миқдори 10^{-8} дан 10^{-2} % ўзгаради.

Нефтнинг кислород сақлаган бирикмалари

Нефтлардаги кислород сақлаган бирикмалар жуда кам ҳолларда 10 % дан кўп бўлади. Нефтнинг бу компонентларига кислоталар, феноллар, кетонлар, эфирлар ва лактонлар баъзида эса ангидридлар ва фуранли бирикмалар киради. Уларни нефтнинг айнан шу фракциядаги углеводородларнинг углерод скелети структурасига тўғри келадиган турли синф бирикмаларига киритадилар.

Нефт фракцияларидаги кислороднинг миқдори уларнинг қайнаш ҳароратлари ошиши билан ошади. А. Ф. Добрянскийнинг аниқлашича кислороднинг 90-95 % миқдори смолалар ва асфальтенларга тўғри келади.

Бестужевни таъкидлашича нефтнинг кислород сақловчи бирикмаларида нормал тузилишга эга бўлган $C_1 - C_{24}$ кислоталар, изо тузилишга эга бўлган $C_4 - C_7$ алифатик кислоталар (1-,3- метил ҳосилалари ва 1-этил ҳосилалари), $C_{11} - C_{15}$ изопреноид кислоталар, циклопентанкарбон кислоталар ва уларнинг моно-, ди- ва учметил ҳосилалари гомологлари, циклогексанкарбон кислота ва унинг моно- ва триметил ҳосилалари гомологлари, ҳамда турли циклопентилсирка кислоталар ва циклопентилпропион кислоталар, $C_8 - C_{15}$ икки асосли алифатик ва ароматик кислоталар, $C_3 - C_6$ алифатик ва $C_{13} - C_{15}$ циклик кетонлар, ҳамма (уч) крезоллардан иборат, турли ксиленоллар ва β - нафтол ҳамда бошқа мураккаброк тузилишли бирикмалардан иборат феноллар мавжуддир.

Нефтдаги кислород сақлаган бирикмаларнинг миқдори унинг геологик ёши билан ҳамда сиғадиган жинс характери билан чамбарчас боғлиқ. Турли нефтларни таҳлил қилиш натижасида олинган маълумотларни умумлаштирганда шу нарса аниқландики, кислороднинг ўртача миқдори (фоизда) палеозой қатламларида 0,23 дан коллекторнинг терриген (қумли) жинслари учун кайнозой қатламларида 0,40 гача ошади. Карбонатли жинслар билан боғлиқ бўлган нефтларда кислороднинг миқдори нефтнинг ёшини ошиши билан камаяди, лекин унинг миқдори терриген жинсларникидан кўра кўпроқ бўлади (палеозой қатламларида 0,31 %).

Нефтнинг энг кўп тарқалган кислород сақлаган бирикмалари бўлиб нордон хоссаларга эга бўлган кислота ва феноллар ҳисобланади ва улар нефт ёки унинг фракцияларидан ишқор ёрдамида ажратиш олиниши мумкин. Уларнинг умумий миқдори кислота сони, яъни 1г нефт маҳсулотини титрлаш учун сарфланган КОН нинг миллиграмлар миқдори билан баҳоланади. Барча кислород сақланган бирикмаларда бўлгани каби нордон хоссали моддаларнинг миқдори нефт конлари ёши ва чуқурлиги ошиши билан камаяди.

Кислота ва фенолларни аналитик йўл билан ажратиш қийинлиги боис ҳозирги вақтгача нефтларда уларнинг нисбати тўғрисида аниқ бир нарса дейиш қийин. Агар илгари кислоталарнинг миқдори фенолларникидан кўпроқ бўлади деган фикр тўғри дейилган бўлган ҳозирги вақтда эса бу фикр фақат палеозой (эски) нефтлари учун тўғридир деган қарорга келдилар.

Бу нефтлардаги кислоталарнинг миқдори (нордон маҳсулотларга ҳисоблаганда) 52 дан 80 % гача, фенолларники эса 20 дан 48 % гача бўлган ораликда бўлади. Мезозой (ўртача ёшдаги) нефтларида кислоталарнинг миқдори 58 % дан кўп бўлмайди, кўпроқ 48 % дан кам бўлади, канозой (ёш) нефтларда 30-32 % дан кўп бўлмайди.

Нейтрал кислородли бирикмаларнинг миқдори айниқса, нефтнинг (қолдиқли) оғир қисми, тўғрисидаги маълумотлар ҳам аниқ эмас, чунки уларнинг ажратишнинг аниқ усуллари ҳали мукамал топилмаган.

Нефт кислоталари. Нефтнинг кислород сақлаган бирикмалари-дан энг ўрганилган синфи- нефт кислоталаридир. «Нефт кислоталари» атамаси (термини) нефт таркибига кирувчи барча алифатик, алициклик (нафтенли), ароматик, гибрид (аралаш тузилишли углеводород радикалларида эга) кислоталарни ўз ичига олади. Бензинли фракцияларда фақат алифатик кислоталар учрайди, чунки оддий алициклик ва ароматик кислоталар 200°C дан юқори ҳароратда қайнайди. Бу кислоталар асосан нормал ёки кам тармоқланган (ён занжирда бирта

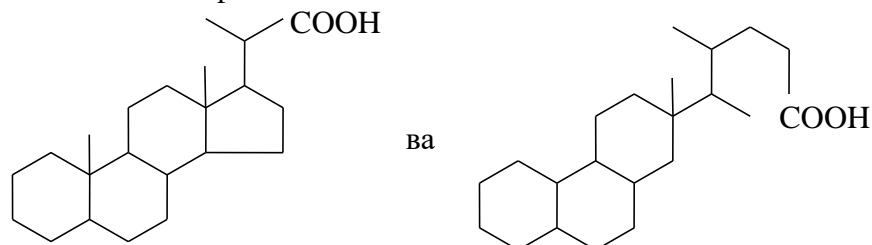
метил гуруҳини сақлаган) тузилишга эга. Алифатик кислоталар юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларда ҳам аниқланган. Ҳозирги вақтда нефтлардан занжирида 25 та углерод атомигача бўлган нормал тузилишли барча кислоталар ажратиб олинган. Нефт фракцияларининг қайнаш ҳарорати ошиши билан уларда асосий занжирида иккита ва ундан ортиқ метил гуруҳларини сақлаган тармоқланган тузилишли алифатик кислоталар пайдо бўлади.

Алициклик кислоталар нафтен асосли нефтлар учун айниқса хосдир. Уларнинг миқдори турли нефтларда 0,03 дан 3,0 % гача ўзгаради.

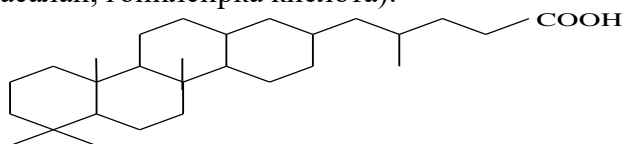
Нафтен кислоталар 1874 йилда керосинли фракцияларнинг ишқор билан тозаланганда Эйхлер томонидан аниқланган. Узоқ вақт давомида «нафтен кислоталар» атамаси «нефт кислоталари» атамасига тенглаштирилар эди. Буни маълум даражада қуйидагича тушунтириш мумкин: илгари нефтни унча чуқур бўлмаган жойлардан қазиб олар эдилар ва улар асосан нафтен асосли ёш нефтлар бўлиб, бу нефтлар таркибидаги нафтен кислоталарнинг улуши нефтдаги бўлган барча кислоталарнинг умумий миқдоридан 90-95 % ни ташкил қилар эди.

Нефтларда молекуласида 1-дан 5-гача полиметилен ҳалқаларни сақлаган нафтен кислоталар аниқланган. Моно- ва бициклонафтен кислоталар асосан циклопентан ва циклогексан ҳалқаларидан тузилган. Карбоксил гуруҳи бевосита ҳалқанинг углерод атомида жойлашган ёки ундан бир ёки бир нечта метилен гуруҳлари билан ажратилган бўлиши мумкин. Полиметилен ҳалқаси биртадан ўртача метил ўринбосарларига эга бўлиши мумкин, бунда кўп ҳолларда ҳалқанинг бирта углерод атоми иккита метил ўринбосарлари сақлаши мумкин (*гем*-алмашиниш).

Полициклонафтен кислоталарда барча ҳалқалар яхлит системага туташган ҳамда ҳалқалар асосан олти аъзоли деб ҳисоблайдилар. Туташмаган полиметил ҳалқали кислоталар тўғрисида маълумотлар мавжуд эмас. Трициклик нафтен кислоталар нефтдаги миқдори жиҳатидан моно- ва бицикликларга қараганда анча кам бўлиб, нефтга ҳисобланганда уларнинг миқдори 0,05 % дан кам эмас. Тетрациклик нафтен кислоталарнинг миқдори камроқ, яъни 0,033 % ташкил қилади ва улар учун стероид структура хосдир. Охириги вақтда қуйидаги турдаги бир нечта кислота идентификацияланган:



Пентациклик кислоталардан бирортаси яқка (индивидуал) тарзда ажратиб олинмаган. Уларнинг тузилиши битумга ўхшаган жинслардан ажратиб олинган кислоталарнинг тузилишига ўхшайди (масалан, гопилсирка кислота):



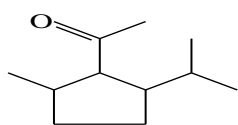
Бундан ташқари нефтнинг асфальт-смолали қисми алфальтоген кислоталарни сақлайди, бу бирикмалар таркибида кислороддан ташқари олтингугурт ва (ёки) азот атомлари бор. Бу молекулаларнинг тузилиши ҳали тўлиқ аниқланмаган.

Нефт феноллари. Нефт феноллариининг миқдори нефтда анча кўп бўлишига қарамасдан улар жуда кам ўрганилган. Асосан паст молекулали (C_6 - C_9) феноллар маълумдир. Масалан, Фарбий Сибир нефтларида фенол, крезол ва ксиленоллар тарқалишининг қуйидаги қонунияти кузатилади: фенолларнинг концентрацияси қуйидаги қаторда $C_6 < C_7 < C_8 < C_9$ ошади. Крезоллар орасида орто-изомер, ксиленолларда эса – 2,4 ва 2,5 – диметилфенолларнинг миқдори кўпроқдир.

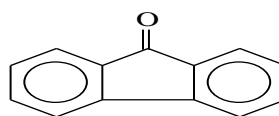
Нефтнинг юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларида молекуласида 6 гача туташган ҳалқаларни сақлаган феноллар мавжуд, аммо уларнинг тузилиши ҳали аниқланмаган. Фараз қилишларича полициклик феноллар алкил ўринбосарли тўйинган ҳалқаларни сақлайдилар.

Феноллар молекуласида ароматик ҳалқалар сонининг ошиши билан алкил ўринбосарларнинг сони камаяди.

Нейтрал бирикмалар. Бу бирикмалар жуда кам ўрганилган ва улар тўғрисида мавжуд бўлган маълумотлар систематик характерга эга эмас. Бу бирикмаларнинг маълум синфларидан бири бўлиб, кетонлар ҳисобланади. Калифорния нефтнинг бензинли фракциясидан 6 та индивидуал кетонлар ажратиб олинган, улар қуйидагилар: ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- ва этилизопропилкетон. Баъзи нефтларда кетонлар алифатик нейтрал кислород сақлаган бирикмаларнинг асосий қисмини ташкил қиладилар. Нефтнинг ўрта ва юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларида ацетилизопропилметилциклопентан ва флуоренон туридаги ҳалқали кетонлари аниқланган:

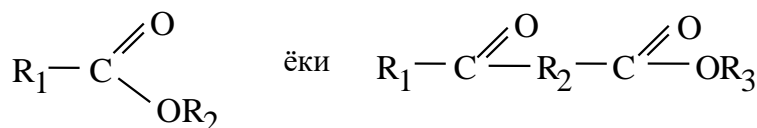


ацетилизопропил-
метилциклопентан

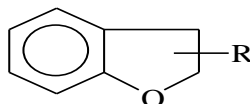


флуоренон

Нефтнинг нейрал кислород сақлаган бирикмаларига мураккаб ва оддий эфирлар ҳам киради. Мураккаб эфирларнинг кўпчилиги юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларда ёки нефт қолдиқларида сақланади. Уларнинг кўпчилиги ароматик бирикмалардир, баъзида улар ички эфирлар- лактонлар тарзида намоён бўлади. Мавжуд бўлган маълумотларга кўра Калифорния нефтида қуйидаги турга мансуб бўлган тўйинган эфирлар аниқланган:



Кўпчилик тадқиқотчиларнинг фикрига кўра, оддий эфирлар фуран структураси туридаги ҳалқали характерга эга:



Ғарбий Сибир нефтида ди- ва трибензофуранлар ҳамда динафтен ҳосилалар аниқланган.

Нефтнинг барча кислородли бирикмаларидан фақатгина нафтен кислоталар, аниқроғи уларнинг тузлари нафтенатлар саноат аҳамиятига эга. XX асрнинг бошидаёқ нефтнинг керосинли ва дизелли фракцияларни ишқор билан тозаланганда бу моддаларни кўп тоннали маҳсулот сифатида олишни бошланди. Нафтен кислоталарнинг кўпгина тузлари кристалланмайди, улар малҳамга ўхшаган бўлиб, коллоид структурага эга. Нафтен кислоталар (техник номи асидол) ва уларнинг миқдорий металллар билан ҳосил қилган тузлари («милонафт») яхши сирт фаол хоссалари туфайли кўпдан бери ювувчи ва тозаловчи воситалар сифатида ишлатилади.

Нафтен кислоталарнинг натрийли ва калийли тузлари эмульсион мойларни олишда эмульгаторлар ва нефтни сувсизлантиришда деэмульгаторлар сифатида хизмат қилади. Кальций ва алюминий нафтенатлари консистентли сурковларни олишда қуюқлаштирувчи, кальций ва рух тузлари эса мотор мойларига дисперцияловчи қўндирмалар бўлиб ҳисобланади. Қўрғошин, кобальт ва марганец нафтенатлари лак-бўёқ саноатида сиккативлар (олифнинг полимерланишини тезлаштирувчи) бўлиб хизмат қилади. Мис тузлари ёғоч ва тўқилган матоларни бактериологик парчаланишдан ҳимоя қилади. Алюминий тузларининг скипидардаги эритмаси локлар сифатида қўлланилади.

Нефт ва нефт маҳсулотларини олтингугурт сақлаган бирикмалари

Олтингурт нефт ва нефт маҳсулотларида энг кўп тарқалган гетероэлементдир. Унинг нефтдаги миқдори 0,01 % дан 14 % гача бўлган ораликда ўзгаради. Охирги ҳолда нефтнинг деярли ҳамма бирикмалари олтингуртли бўлади. Карбонатли жинсларга тўғри келадиган нефтлар олтингурт сақлаган бирикмаларга анча бойдир. Терриген (қумли) қатламларнинг нефтларида олтингурт сақлаган бирикмаларнинг миқдори 2-3 марта камдир, 1500-2000 м чуқурликда, яъни асосий нефт ҳосил бўлиш зонаси («нефтли дераза»)да жойлашган нефтларда уларнинг миқдори максимумни ташкил қилади.

Нефтнинг кислород сақлаган бирикмалари каби олтингурт сақлаганлари ҳам фракцияларда бир текисда тақсимланмаган. Одатда уларнинг миқдори қайнаш ҳарорати ошиши билан ошади. Аммо нефтнинг асосан асфальт-смолали қисмида бошқа гетероэлементлардан фарқли ўлароқ дистиллятли фракцияларда олтингурт кўп миқдорда учрайди.

Нефт таркибида олтингурт куйидаги кўринишда; эритилган элементар олтингурт, водород сульфид, меркаптанлар, сульфидлар, дисульфидлар ва тиофеннинг ҳосилалари шаклида ҳамда бир вақтнинг ўзида олтингурт, кислород, азот атомларини ҳар хил нисбатларда сақлаган мураккаб моддалар шаклида ҳам учрайди.

Нефтнинг олтингурт сақлаган бирикмаларини ўрганиш ва уларнинг нефт таркибида мавжудлиги тўғрисида куйидаги олимлар Р. Д. Оболенцев, С.Г.Гусинская, Е.Н.Караулова, Г.Д.Гальперн ва бошқалар шунингдек, чет олимлардан К.И.Джонсон, Д. Сид, Г.В. Дрешел, Г.И.Колеман ва К.И.Томсонлар ўзларининг катта ҳиссаларини қўшдилар.

Элементар олтингурт эриган ҳолдагина (0,0001-0,1 % гача) оҳактошли қатламлар билан боғлиқ бўлган нефтларда мавжуд. Водород сульфид нефтларда тез-тез учраб туради, айниқса қадимги қатламларга тенглаштирилган нефтларда.

Унинг миқдорини аниқлашда шу нарсага эътибор бериш керакки, нефтни 100 °С дан юқори ҳароратда қиздирилганда водород сульфидни фақатгина барқарор бўлмаган олтингурт сақлаган бирикмаларнинг парчаланиши ҳисобига олиш мумкин. Элементар олтингурт ва водород сульфид нефтнинг бевосита олтингурт сақлаган бирикмалари бўлиб ҳисобланмайди ва итоат қилувчи характерга эга.

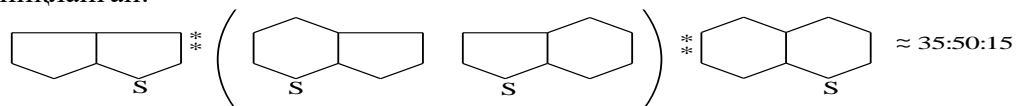
Меркаптанларнинг (тиоллар, тиоспиртлар) борлигига қараб нефтлар меркаптанли ва меркаптансизларга бўлинади. Дастлабки нефтлар метанли нефтлар бўлиб, оҳактошли коллекторлар билан боғланган, иккинчилари эса терриген коллекторларда жойлашган. Меркаптанлар асосан нефтнинг енгил фракцияларида тўпланган, у ерда уларнинг миқдори фракциянинг барча олтингурт сақлаган бирикмаларининг умумий миқдоридан 40-50 % дан 70-75 % гача бўлган миқдорни ташкил этади. Фракциянинг қайнаш ҳарорати ошиши билан уларнинг миқдори кескин камаяди, 300 °С дан юқори бўлган ҳароратда қайнайдиган фракцияда эса улар деярли йўқ. Ҳозирги вақтда молекуласида 1 дан 8 тагача углерод атомларини сақлаган 50 тадан ортиқ турли меркаптанлар ажратиб олинган. Улардан 40 дан ортиқ алкилтиоллар, 6 циклоалкилтиоллар ва тиофенолдир. Алкилтиоллар тузилишининг қизиқ хусусияти шундан иборатки, кўпгина ҳолларда SH- гуруҳ иккиламчи ва учламчи углерод атомида ва жуда кам ҳолларда молекуланинг бирламчи углерод атомида жойлашган бўлади. Барча меркаптанлар, айниқса куйи гомологлари, ўткир ноҳуш ҳидга эга.

Сульфидлар (тиоэфирлар) нефтнинг ўрта дистиллятли фракцияларда кенг тарқалган, у ерда улар барча олтингурт сақлаган бирикмаларнинг деярли ярмидан кўпини ташкил этади. Оғир газойлли фракцияларда уларнинг миқдори ароматик олтингурт сақлаган бирикмаларнинг пайдо бўлиши сабабли анча камаяди. Нефт сульфидларини икки гуруҳга бўладилар: очиқ занжирда олтингурт атомини сақлаган бирикмалар (диалкилсульфид ёки тиаалканлар) ва полиметилен ҳалқада олтингурт атомини сақлаган ҳалқали сульфидлар (тиоцикланлар). Диалкилсульфидлар одатда метан асосли нефтларда, ҳалқалилари эса- нафтен асосли ва нафтен-ароматик турдаги нефтларда учрайди. Диалкилсульфидлар (R₁-S-R₂) нефтнинг бензинли ва керосинли фракцияларида аниқланган, у ерда улар сульфидларнинг асосий массасини ташкил қилиши мумкин. Фракциянинг қайнаш ҳарорати ошиши билан уларнинг миқдори камаяди, 300 °С дан юқори бўлган ҳароратда улар деярли йўқ. Г.Д.Гальпернинг аниқлашича, углерод атомининг сони учтадан кўп бўлган углеводород фрагментларида бирламчи углеродга қараганда иккиламчи углерод атоми билан олтингурт

атомининг боғланиши кўпроқ кузатилади. Шунинг учун тиаалканларда олтингугурт атомига нисбатан α – ҳолатда бўлган ўринбосарли изомерлар кўпчиликти ташкил қилади. 50 дан ортик тиаалканлар ажратиб олинган, шу жумладан барча мумкин бўлган C_2-C_6 изомерлари ҳам.

Алкилциклоалкилсульфид ва алкиларилсульфидлар тўғрисида маълумотлар ҳозирча кўп эмас, уларнинг баъзи бировлари Америка нефтлари маълум миқдорда борлиги аниқланган.

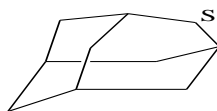
Кўпчилик нефтларда тиациклар ўртача фракциялар сульфидларининг асосий қисмини ташкил қилади. Олтингугурт атомини сақлаган ҳалқа ўзида еттитагача ҳалқани ўз ичига олган туташган ҳалқали углеводород системаси таркибига кириши мумкин. Олтингугурт сақлаган ҳалқалар 60-70 % га тиациклопентанлар ва 30-40 % га тиациклогексанлардан таркиб топган. Олтингугурт сақлаган билан туташган тўйинган углеводородли ҳалқалар беш- ва олти аъзоли бўлиши мумкин. Масалан, Америка нефтларида бициклик структураларнинг қуйидаги нисбати аниқланган:



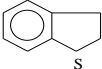
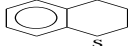
Ҳалқада олтингугурт атомини сақлаган би- ва полициклик бирикмаларда олтингугурт атоми кўшни ҳалқага нисбатан α -ҳолатда жойлашган бўлади. Олтингугурт атомини ўз ичига олган туташган нафтен структуралардан ташқари нефтларда кўприкчали тузилишли олтингугурт сақлаган полициклик бирикмалар аниқланган, масалан тиациклар туридаги ҳамда тиаадамтан туридаги бирикмалар:



Аммо нефтнинг ўрта фракцияларида кўп тарқалган бициклик бирикмалар қуйидаги турдаги алкилалмашган структуралар тарзида бўлади:

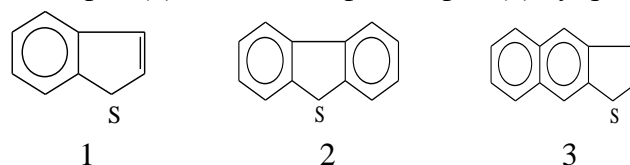


Нефт фракцияларининг қайнаш ҳарорати ошиши билан тиациклар молекуларининг мураккаблашиши туташган ҳалқали системада ҳалқалар сонининг ошиши ҳисобига, камдан-кам ҳолатларда алкил ўринбосарлари узунлигининг ошиши ҳисобига содир бўлади.

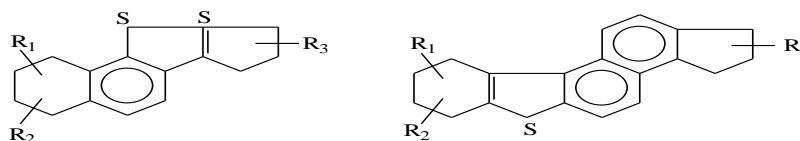
Нефтларда камроқ миқдорда ароматик ҳалқани ўз ичига олган би- ва полициклик бирикмалар бўлади. Бу тиандан  ва тиатетралин  нинг ҳосилаларидир. Уларнинг улушига тиацикларнинг 10 % дан кам миқдори тўғри келади.

Д и с у л ь ф и д л а р меркаптанизм нефтларнинг енгил ва ўрта фракцияларида учрайди, у ерда уларнинг миқдори бу фракциядаги бўлган барча олтингугуртли бирикмаларнинг умумий миқдоридан 7-15 % ни ташкил қилади. Хоссалари жиҳатидан улар сульфидларга ўхшайди.

Т и о ф е н ва унинг ҳосилалари нефтнинг ўртача ва юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларида бўлади, бу фракцияларда уларнинг миқдори барча олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг 45-84 % ни ташкил қилади. Ҳозирги вақтда асосан ҳар хил алкилтиофенлар, бинобарин 2-, 3-метил, 2-, 3-этил ва онда-сонда 2 *n*- ва 2-изопропилтиофенлар идентификацияланган. Диалмашганларидан 2,3-, 2,4-, 2,5- ва 3,4-диметилтиофенлар учрайди. Три ва тетра алмашинган тиофенлар турли хил метил-этил ҳосилалар ҳолида бўлади. Циклоалкилтиофенлар анча кам учрайди. Одатда улар тиофен билан туташган бирта баъзида иккита полиметилен ҳалқасини ўз таркибда сақлайди. Уларга қараганда арилтиофенлар: бензотиофен (1), дибензотиофен (2), баъзида нафтотиофен (3) кўпроқ тарқалган.

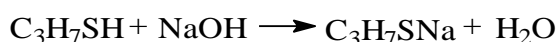


Тиофен ҳалқасини ўз ичига олган тетра- ва пентациклик системалар нефтнинг оғир ва қолдиқли фракциялари учун хосдир. Бу системалар ароматик ҳалқадан ташқари нафтени халқалар ва алкилли ўринбосарларни сақлайди. Аммо буларнинг биронтаси индивидуал ҳолда ажратиб олинмаган, шунинг учун уларнинг фақат қуйидаги тахминий тузилиши келтирилган:



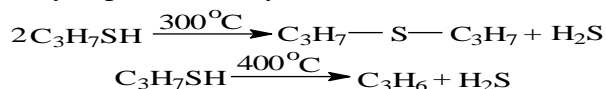
Бу ерда: R_1 ва R_2 — H_2 ёки CH_3 R_3 — алкил $C_4 - C_{12}$

Меркаптанлар кучсиз кислотали хоссаларга эга, шу сабабли улар оғир металлларнинг оксидлари ёки ишқорий металлларнинг гидрооксидлари билан ўзаро таъсирлашиб меркаптидларни ҳосил қилади:

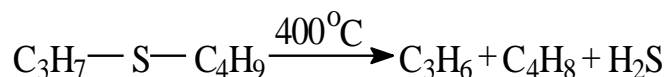


Шу хоссасига асосланиб меркаптанлар нефт фракцияларидан ажратиб олинади. Меркаптанларнинг молекуляр массаси ошиши билан меркаптидларнинг гидролизга мойиллиги ошади ва меркаптанларни ажратиб олиш қийинлашади. Фараз қилишларича нефтларда юқори молекуляр меркаптанларнинг йўқлигини уларни ажратиб олишнинг қийинлиги билан тушунтирилади.

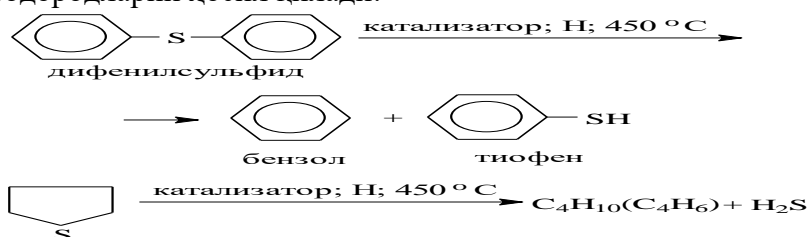
Меркаптанлар термик жиҳатдан беқарордир, айниқса юқори молекуляр гомологлари. Улар $100^\circ C$ дан паст бўлган ҳароратда парчаланиши мумкин. Қуйи меркаптанлар $300^\circ C$ гача қиздирилганда сульфид ва водород сульфидга парчаланаяди, ундан юқори ҳароратда эса тегишли алкен ва водород сульфид ҳосил бўлади:



Бу мисолдан кўриниб турибдики, сульфидлар термик жиҳатдан барқарорроқдир, $400^\circ C$ гача қиздирилганда диалкилсульфидлар парчаланиб водород сульфид ва тегишли алкенларни ҳосил қилади:

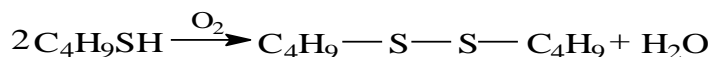


Ҳалқали ва ароматик сульфидлар термик жиҳатдан барқарор-роқдир. $400-450^\circ C$ гача қиздирилганда улар парчаланаяди. Бундай сульфидлар алюмосиликатлар- каталитик крекинг катализаторлари иштирокида қиздирилса, улар парчаланиб водород сульфид, меркаптанлар ва тегишли углеводородларни ҳосил қилади:

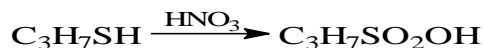


Тиофенлар кимёвий жиҳатдан унча фаол эмас ва термик жиҳатдан барқарор, бу ҳолни эҳтимол, пиролизли смолаларда ва ҳатто нефт коксиди олтингугуртнинг борлиги билан тушунтирса бўлар.

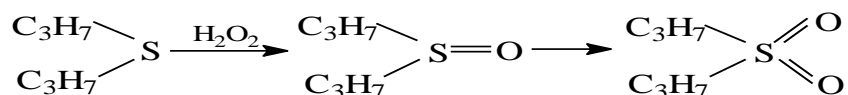
Меркаптанлар ва сульфидлар оддий шароитда оксидланади. Оксидланишда шароитида меркаптанларда дисульфидлар ҳосил бўлади:



Кучли оксидловчи (HNO_3) билан оксидлаш сульфокислота-ларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



Сульфидлар кучли оксидловчилар билан оксидланса бирин-кетин сульфоксидлар ва сульфонлар ҳосил бўлади:



Қуйи меркаптанлардан ташқари нефтнинг барча олтингугурт сақлаган бирикмалари кимёвий нейтрал ва хоссалари жиҳатидан нефт аренларига жуда яқиндир. Лаборатория ва саноатда мавжуд бўлган ажратиш усуллари: сульфолаш, адсорбцион хроматография, экстракция, комплекс ҳосил қилиш ёрдамида ажратиш, рефтификациялаш ва бошқалар самарадорлиги паст ва саноатда қўллаш учун ярамайди. Шунинг учун нефт фракцияларидан олтингугуртли бирикмаларни йўқотиш учун гидрогенлаш қўлланилади.

Шундай қилиб, нефтнинг барча олтингугурт сақлаган бирикмалари водород сульфидгача гидрогенланиб йўқотилади, ваҳоланки уларнинг кўпчилиги қимматбаҳо маҳсулотлардир. Масалан, меркаптанлар-каучукларнинг полимерланиш тезлигини меъёрлаштира-ди ҳамда оксидлашга қарши қўндирмалар учун хом ашёдир.

Сульфидлар бўёқлар синтезида компонентлар бўлиб хизмат қилади, уларнинг оксидланиш маҳсулотлари бўлган сульфоксид, сульфон ва сульфокислоталар металлларнинг эритувчилари ва аренларнинг экстрагентлари сифатида қўлланилади. Бундан ташқари, сульфидлар ва сульфоксидлар- металллар коррозиясининг самарали ингибиторларидир, мойлар учун оксидланишига қарши ва тирналишига қарши қўндирмалар, флотореагентлар, сирт-фол моддалар, инсектицидлар, гербицидлар ва фунгицидлар бўлиб ҳисобланади. Тиофеннинг ҳосилалари дорилар, ўсимликлар учун стимуляторларни синтез қилишда, юқори диэлектрик хоссаларга эга бўлган полимер материалларни ишлаб чиқаришда ва бошқалар қўлланилади.

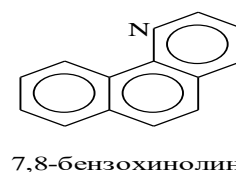
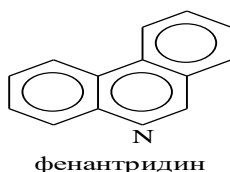
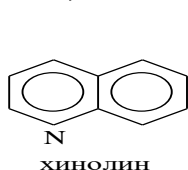
Нефтларда азот сақлаган бирикмалар

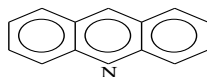
Нефтларда азотнинг миқдори камдан-кам ҳолларда 1 % дан ошади. Нефтлар қанча чуқур жойлашган бўлса, шунча унинг миқдори кам бўлади ва бу нефтларни ўз ичига олган жинсларнинг характериға жуда кам боғлиқ бўлади. Азотли бирикмалар юқори ҳароратда қайнайдиған фракцияларда ва айниқса оғир қолдиқларда мужассам бўлган. Одатда нефтнинг азот сақлаган бирикмаларни иккита катта гуруҳға бўладилар: азотли асослар ва нейтрал азотли бирикмалар. Нефтлардаги азотли асосларнинг улуши анча кенг чегарада ўзгаради. Камьяновнинг маълумотларига кўра уларнинг нефтдаги миқдори берилган нефтни барча азотли бирикмалардан ҳисоблаганда қуйидагича бўлади: АҚШ ва Яқин Шарқда 25-34 %, Белоруссияникида – 10-40 %, Сахалинникида – 30-48 %, Фарғонаникида – 21-58 %.

Азотли асослар минерал кислоталар билан жуда осон ажратиб олинади, шу сабабли улар анча ўрганилган. Ҳозирги вақтда нефтлар ва уларнинг фракцияларидан 50 дан ортиқ индивидуал азотли асослар ажратиб олинган. Булар моно-, ди- ва триметилпиридинлар ёки метилхинолинлар ҳамда уларнинг ҳосилалари бўлиб уларда метил ўринбосари билан бир қаторда этил-, пропил-, бутил-, циклопентил- ва бошқа ўринбосарлар бор. Қизиғи шундаки, барча аниқланган ди-, три- ва тетраалкилхинолинларда ўринбосарлар 2-, 3-, 4- ва 8-ҳолатларда жойлашган, аммо 2- ва 3- ҳолатларда фақат метил ўринбосарлари учрайди.

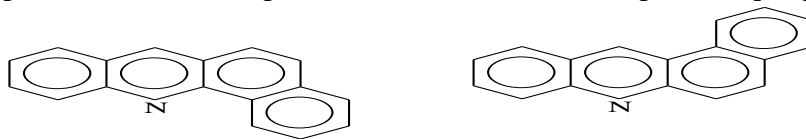
Анилин гомологлари унча кўп учрамайди. Масалан, Арлан нефтнинг дизелли фракциясида 34 % моно- ва диметиланилинлар аниқланган.

Ҳалқаланиш даражасига қараб азотли асослар пиридиннинг ароматик гомологлари бўлиб ҳисобланади, масалан:



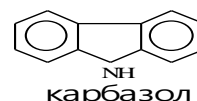
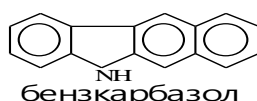
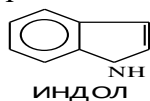


Акридин туридаги структура жуда кам учрайди. Калифорния нефтида аниқланган пиридиннинг тетрациклик ҳосилалари асосан 1,2- ва 3,4-бензакридинлардир:



Сахалин нефтида пиридиннинг соф гомологларидан ташқари циклопентан ҳалқаси билан туташган пиридин ва хинолиннинг ҳосилалари аниқланган. Одатда нафтенли ҳалқа бир ёки иккита метил ва бирта узун алкил (C_4-C_{10} атоми) ўринбосарларни сақлайди.

Нефтнинг нейтрал азот сақлаган бирикмалари пирролнинг арил ҳосилалари ва кислота амидлари ҳолида бўлади. Аниқлашларича нефтнинг дистиллятли фракцияларидаги нейтрал азот сақлаган бирикмаларнинг асосий қисми индолнинг алкил ҳосилаларидан карбазол ва бензкарбазолдан таркиб топган.



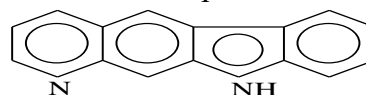
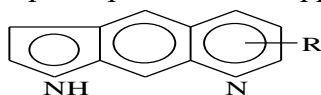
Нефтда пирролнинг ўзи ва унинг алкилалмашиланлари борлиги тўғрисида аниқ исботлар йўқ.

Нефт фракцияларининг қайнаш ҳарорати ошиши билан улардаги нейтрал азот сақлаган бирикмаларнинг миқдори ошади, асослиларники эса камаяди. М.А.Бестужев маълумотига кўра баъзи нефт фракциялари бўйича азот сақлаган бирикмаларнинг таксимланиши келтирилган.

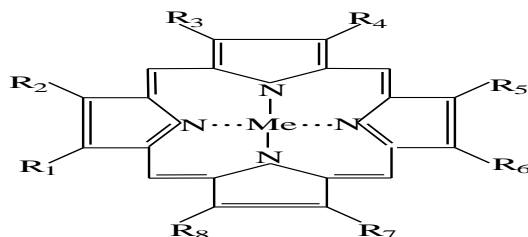
Нефт фракцияларида азот сақлаган бирикмаларнинг таксимланиши

Фракциялар	Азотнинг миқдори, %	Фракциялар бўйича ҳисобланган азотнинг умумий миқдори, %			
		Пиридин ва хинолин асосидаги	лар амид	пиррол-лар	карбазоллар
Хом нефт	0,64	31	5	9	5
300-350 °С	0,04	100	0	0	0
300-350 °С	0,15	53	7	13	27
300-350 °С	0,49	33	4	12	49
Қолдиқ юқори 500 °С	1,03	34	2	8	55

Газойлли фракцияларнинг кислотали экстрактларида молекула-сида иккита азот атомини сақлаган бирикмалар аниқланган. Одатда улардан биртаси асосли функцияни бажарса, иккинчиси нейтралдир, масалан, пирроло- ёки карбазолхинолинлар:



Азот сақлаган бирикмаларнинг диққатга сазовор тури бу нефт порфиринларидир. Улар ҳозирги вақтда анча мукамал ўрганилган. Уларнинг молекуласида 4 та пиррол ҳалқаси бўлиб, улар нефтларда ванадил VO^{2+} ёки Ni билан комплекс ҳосил қилган ҳолда учрайди. Нефтда порфиринли комплекслар қуйидаги турдаги мономолекулали бирикмалар тарзида бўлади:



Бу бирикмалар $R_1 \dots R_8$ алкилли ўринбосарлари билан фарқ қиладилар. Бошқа турдаги порфиринлар ҳам учраши мумкин. Бу порфиринларнинг чеккасида пиррол ҳалқалари билан туташган ароматик ёки алициклик ҳалқани сақлайди.

Молекуласининг тузилишига қараб порфиринлар хлорофил-линга ўхшайди. Хлорофиллин порфиринли комплекс бўлиб, хлорофил таркибига киради, бу эса уни реликт структура деб ҳисоблашга имкон беради.

Нефтнинг порфиринли комплекслари каталитик фаолликка эга. Фараз қилишларича улар нефтнинг генезиси жараёнида водородни диспропорцияланиши реакцияларида маълум роль ўйнайди.

Нефтдан порфиринлар ацетонитрил, пиридин, диметиль-формаид ва шунга ўхшаш кубли эритувчилар билан экстракциялаб осон олинади.

Нефтнинг азот сақлаган бирикмалари яна бир тури кислота амидлари ва аминокислоталарнинг бошқа ҳосилаларидир. Бу бирикмалар кўпгина нефтларда аниқланган, аммо индивидуал амидларни ажратиб олишга ҳали эришилмаган. Ҳисоблашларича кислота амидлари ароматик ва лактам ҳалқаларидан тузилган ҳалқали структурага эга. Кислота амидларини ўрганиш нефт генезиси нуктаи-назардан диққатга сазовордир, чунки ҳайвон ва ўсимликлар аминокислоталарининг ўзгариши маҳсулотларининг тузилишини билиб туриб тирик организмларнинг органик моддаларни нефтга айланиш йўлини тасаввур қилиш мумкин. Нефтнинг азот сақлаган бирикмалари саноатда қўлланилмайди.

Адабиётлар

1. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1999.
2. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
3. Аскарлов М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А. Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
4. О.Я. Нейланд. Органическая химия, - М Высшая школа, 1990.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2000.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1-мавзу: Нефть таркибидаги алканлар циклоалканлар (4 соат).

Режа:

1. Алканлар номенклатураси ва изомерияси.
2. Алканларнинг олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
3. Циклоалканлар номенклатураси ва изомерияси
4. Циклоалканлар олиниши ва физик-кимёвий хоссалари

Машғулотнинг дидактик таъминоти:

- жиҳозлар ва ускуналар: синф тахтаси, магнитлар, тарқатма материаллар, маркер ва фломастерлар, ўқув қўлланмалари ва ш. к.

- видео-аудио ускуналар: проектор, тасвирий слайдлар ва ш.к.

- компьютер ва мультимедиа воситалар.

Амалий топшириқлар:

1-гурӯх: Нефтни ташкил этувчи кимёвий компонентларининг энг оддий вакиллари ва уларни изоструктураларини тахлил қилиб беринг.

2-гурӯх: Нефтни ташкил этувчи кимёвий компонентларининг энг оддий вакиллари ва уларни кимёвий хоссаларини тахлил қилиб беринг

3-гурӯх: Нефт таркибидаги циклик бири кмаларни ва уларни хоссаларини тахлил қилиб беринг.

4-гурӯх: Нефтни ташкил этувчи циклик бирикмаларни ва уларни структураларини ва физик-кимёвий хоссаларини тахлил қилиб беринг.

2-мавзу: Нефтнинг элементли кимёвий таркиби (4 соат).

Режа:

1. Нефт таркибидаги ноорганик элементлар
2. Нефтнинг элемент таркибини аниқлаш
3. Нефтнинг гуруҳий кимёвий таркиби

Нефть— углеводородлар асосидаги кимёвий бирикмаларнинг жуда катта миқдордаги аралашмасидир, у бошланғич органик бирикмадан, жуда кўп факторлар таъсири остида, ўзи жойлашган теварак-атроф билан ўзаро узоқ таъсирлашув оқибатида ҳосил бўлган (II бобга қаранг).

Нефтнинг тўлиқ кимёвий таркиби қандай эканлигини айтиб бериш, яъни идентификациялашни имконияти йўқдир, шунинг учун уни икки усул билан – элементли кимёвий таркиб ва гуруҳий кимёвий таркиб билан ифодалаш мумкин.

Элементли кимёвий таркиб – нефть таркибига кирган кимёвий элементларни масса улушларда ёки фоизларда ифодаланган миқдорий таркибидир.

Нефть таркибидаги кимёвий элементларнинг сони жуда кўпдир, бироқ уларнинг асосийлари қуйидагилардир: углерод, водород, олтингугурт, азот, кислород, металллар.

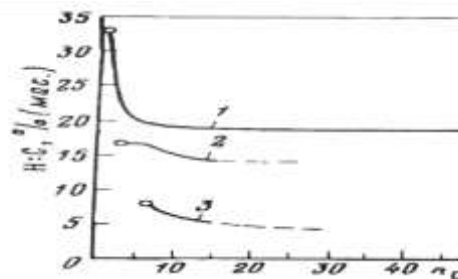
Углерод. Углерод турли нефтларда 83% дан 87% (масс.) гача мавжуддир; нефть қанчалик оғир (зичлиги ва фракцион таркиби бўйича) бўлса, унинг миқдори шунчалик юқоридир. Углерод нефтнинг ҳамма кимёвий бирикмаларини таркибига киради.

Водород. Водород нефтларнинг 11÷14% (масс.) ини ташкил қилади. Нефть таркиби оғирлашиши билан ушбу катталиқ камаяди (водород бўйича). Углерод каби водород ҳам нефтни ҳамма кимёвий бирикмаларининг таркибий қисмидир.

Водород ва углерод нефтнинг асосий ёнувчи элементларидир (иссиқлик энергиясини ташувчи). Ёниш иссиқлиги билан фарқланадилар, у водород учун 133 Мж/кг (267 Мж/моль) га яқин, углерод учун эса 33 Мж/кг (394 Мж/моль). Шунга қараб нефтни ёниш хусусиятларини водород ва углерод миқдорларининг нисбатларини (Н:С) фоиз орқали характерлаш қабул қилинган.

Углеводородлардаги Н:С нисбатининг максимал қиймати метанда (33%) бўлиб, ушбу нисбат молекуладаги углерод атомлари сонини ортиши билан камаяди. 5.1-расмда тўйинган (алканлар, нафтенлар) ва тўйинмаган (аренлар) углеводородлар қаторлари учун Н:С нисбатини ўзгариш эгри чизиқлари келтирилган. Улар бир гомолитик қаторда (айниқса, алканлар учун) ушбу нисбат фақат углерод атомлари 10÷12 тагача бўлган углеводородлар учун кўп ўзгаради, кейин эса у кам ўзгаради. Н:С нисбатини қийматларининг фарқи турли гуруҳ углеводородлари учун кўпроқ ва шунга кўра уларни нефть ёки унинг айрим фракцияларидаги нисбатларига боғлиқ ҳолда Н:С– қиймат турлича бўлади.

Нефтлар учун унинг ўртача қиймати 13÷15%, бензин фракциялари учун– 17÷18%, оғир фракциялар (>500°C) учун– 10÷12% ни ташкил қилади.



1-расм. Водород: углерод нисбатининг молекулалардаги углерод атомлари сони n_c га боғлиқлиги 1- алканлар; 2-нафтенлар; 3-аренлар

Н:С нисбат, ёниш, газификация, гидрогенизация, кокслаш ва бошқа жараёнларни ҳисоблашда нефть ва унинг фракцияларини аҳамиятли кимёвий характеристикаларидандир.

Олтингугурт. Олтингугурт– олтингугурт сақловчи гетероатомли бирикмаларнинг кўпсонли гуруҳлари таркибига киради. Нефтлар олтингугурт миқдори бўйича кучли фарқланадилар, кам олтингугуртли нефтларда у 0,02% дан 0,5% гача, юқори олтингугуртлиларда эса – 1,5 дан 6,0% гача бўлади.

Олтингургурт бир ва ўша нефтнинг фракцияларида ҳам турлича тарқалган. Унинг миқдори, қайнаш ҳарорати 100÷150⁰С оралиғида минимумли экстремал боғланиш бўйича ўзгаради. Нефтнинг юқори қайнаш фракцияларида (>400⁰С) олтингургурт, қуйи қайнайдиғанларга нисбатан анчагина кўпроқ мавжуддир.

Олтингургурт– нефтнинг ножоиз элементларидан биридир, чунки у углеводородлар билан коррозия– фаол бирикмалар, ёнганда эса оксидлар ва улар орқали атмосферани заҳарли, ифлословчи сульфат кислота ҳосил қилади. Шунинг учун олтингургуртнинг мавжудлиги– ҳамма нефтларни уч синфга кам олтингургуртли, олтингургуртли ва юқори олтингургуртли гуруҳларга бўлинади.

Азот. Нефтларда азот олтингургуртга нисбатан камроқ миқдорларда 0,01÷0,6% (масс.) ва фақат айрим ҳоллардагина 1,5% (масс.) мавжуд. Азот углеводородлар билан турли хусусиятга эга бўлган ҳар хил гуруҳ азот сақловчи бирикмалар ҳосил қилади ва нефтнинг 400⁰С дан юқорида қайновчи оғир фракцияларида асосан тўпланади.

Худди олтингургурт каби азот ўзининг нефтни қайта ишлашда қўлланиладиган катализаторларга заҳарли таъсири ва ёқилғилар ёнганда азот оксидларини ҳосил қилиш сабабли, нефтнинг номақбул қўшимчаси таркибига киради.

Кислород. Кислород нефтларда карбон ва нафтен кислоталар ҳамда феноллардек нордон бирикмалар гуруҳлари каби учрайди. Кислороднинг нефтлардаги умумий миқдори 0,05% дан 0,8% гача бўлиб, айрим ҳоллардагина 3,0% гача етиши мумкин. Азот каби кислород ҳам нефтнинг оғир фракцияларида йиғилади ва унинг миқдори фракция оғирлашиши билан ортиб боради.

Кислородли бирикмаларни нефтда мавжудлигининг номақбуллиги– унинг бирикмаларини юқори коррозия фаоллиги билан белгиланганлигидир.

Металлар. Металлар– углеводородлар билан жуда кенг гетероэлементлар гуруҳ бўлмиш мураккаб бирикмаларни ҳосил қилади. Нефтлардаги металларни миқдори кўп эмас ва жуда кам ҳолларда 0,05% (масс.) (500 мг/кг) дан ошади. Турли нефть конларида 30 га яқин металлар кузатилиб, уларнинг ичида ванадий, никель, темир, рух, мис, алюминийлар бор. 1-жадвалда нефтлардаги металлар миқдори ҳақида кенг маълумотлар келтирилган.

Металлар 450⁰С ва ундан юқорида қайновчи фракцияларининг юқори молекуляр бирикмалари таркибига киради. Ушбу бирикмалар термокаталитик деструкция қилинганда металлар ажралиб, улар катализатор ғовакликларида қатлам ҳосил қилади ва катализаторни дезактивлайди, катализаторлар регенерация қилинганда эса, уларга яна салбий таъсир этувчи оксид бирикмаларни ҳосил қилади.

1-жадвал

Нефтдаги металлар миқдори, мг/кг

Элемент	Тури	Қийматлар чегараси		Элемент	Тури	Қийматлар чегараси	
		мин.	макс.			мин.	макс.
Ванадий	5-50*	0,01	1200**	Магний	0,3-1,0	0,001	10
Никель	3-25	0,01	150	Алюминий	0,1-2,0	0,01	8
Темир	1-5	0,4	60	Титан	0,1-0,2	0,0001	5
Натрий	0,1-9,0	0,1	38	Рух	0,01-2,0	0,001	4
Симоб	0,05	0,01	29	Хром	0,001-0,3	0,0001	3
Кобальт	0,001-01	0,0001	13	Қалай	0,1-0,3	-	2
Мис	0,2-1,0	0,01	12	Қўрғошин	0,001-0,1	-	2
Кальций	1-3	0,001	10				

Энг маълум нефтларнинг таркиби 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Нефтинг элемент таркиби

Нефтлар	Зичлик, кг/м ³	Миқдори, % (масс.)					Металлар, мг/кг	
Туймазин	856	85,55	12,70	1,44	0,14	0,15	18	7
Арлан	892	84,42	12,15	3,04	0,33	0,06	150	49
Ромашкин	891	84,33	11,93	3,50	0,20	0,04	-	-
Муханов	840	85,08	13,31	1,30	0,09	0,21	-	-
Жирнов	888	86,10	13,44	0,23	0,06	0,17	-	-
Сурахан	896	86,70	12,50	0,20	0,14	0,26	-	-
Долин	848	84,40	14,50	0,20	0,18	0,72	4	-
Уст-Балиқ	870	85,37	12,69	1,53	0,19	0,22	120	-
Самотлор	843	86,23	12,70	0,63	0,10	0,25	18	-
Марков	780	83,60	16,12	0,04	0,01	0,23	-	-

Нефтинг элемент таркибини аниқлаш

Нефтни қайта ишлаш жараёнини тўғри танлаш, материал балансини ҳисоблаш учун унинг элемент таркибини билиш керак.

Нефтинг элемент таркибини тажрибада аниқлаш– унинг аниқ миқдорини ёқиб, ёниш маҳсулотлари (кул) таркибини кимёвий ёки спектрал таҳлил қилишга асосланган.

Нефть таркибида олтингугуртли, азотли ва кислородли бирикмаларнинг, бўлиши махсус тозалаш қурилмалари куришни тақозо қилади. Шунинг учун нефтни таркибида олтингугуртли, азотли ва кислородли бирикмаларини қанча эканлигини билиш керак.

Олтингугурт, азот ва кислород нефтда 3÷4% массани ташкил қилади, лекин буларнинг ҳар бир масса бирлигига 15÷20% (масс.) углеводород радикаллари тўғри келади. Углеводород қисмига эса нефтни умумий оғирлигининг 40÷50% массаси тўғри келади.

Водород ва углеродни элемент таҳлили, нефть ва нефть маҳсулотларининг органик қисмини кислород ёрдамида қолдиқсиз ёқилади (CO₂ ва H₂O) аниқланади.

Нефть маҳсулотлардаги олтингугурт миқдори лампа усули ёки кварц трубкада ёндириш усули билан аниқланади.

Лампа усулида нефть маҳсулоти махсус лампаларда тутунсиз аланга ҳосил қилиб ёндирилади. Ёнишдан ҳосил бўлган SO₂ газни абсорберда содани (Na₂CO₃) 10% ли эритмасида юттирилади ва ортиқча сода хлорид кислота билан титрланади. SO₂ ни боғлашга кетган соданинг миқдори топилиб, олтингугурт миқдори аниқланади.

Кварц трубкада ёқиш усули, лампа усулидан кам фарқ қилади. Фақат ҳосил бўлган SO₂ газни H₂O₂ билан SO₃ гача оксидланади ва SO₃ содали эритмага юттирилиб, титрлаб, олтингугурт миқдори топилади. Ўрта ва оғир нефть маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт калориметрик бомбада ёқиш усули билан аниқланади. Босим остида кислород (O₂) берилиб ёқилади. Бунинг учун калориметрик бомбага 10 см³ сув қуйилиб, нефть маҳсулоти ёқилгандан сўнг бомбани ичидаги маҳсулотлар ювиб олиб қайнатилади, у ерга CO₂ ни ҳайдаб, сўнгра сувли BaCl₂ га солинади. Чўкмага тушган BaSO₄ ажратиб олиб, ювилиб қурилади ва унинг оғирлиги бўйича олтингугурт миқдори аниқланади.

Нефть ва нефть маҳсулотларидаги азот миқдори Къелдаль усули билан аниқланади. Бу усулда нефть маҳсулотлари концентранган H₂SO₄ билан оксидланади, ҳосил бўлган (NH₄)₂SO₄ ишқор билан ишланиб, ҳосил бўлган NH₃ кислота эритмаси билан титрлаб аниқланади.

3-мавзу: Нефть таркибидаги гетероатомли брикмалар (2 соат).

Режа:

1. Кислород сақлаган гетероатомли брикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
2. Азот сақлаган гетероатомли брикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
3. Олтингургурт сақлаган гетероатомли брикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.

Ҳамма нефтларда углеводородлар билан бир қаторда жуда кўп миқдорда олтингургурт, кислород ва азотли брикмалар бор. Бу элементларни миқдори нефтни ёшига ва пайдо бўлиш даврига боғлиқ. Нефтда олтингургурт миқдори 0,02-7,0% бўлиши мумкин кам олтингургуртли нефтларда 0,004-0,13% бўлади. Ўзбекистондаги нефтлар кам олтингургуртли нефтларга киради. Чет элда чиқариладиган нефтларда, масалан: Этселда – 9,6%, Рауэл Поинтда – 14% олтингургурт бўлади.

Кислородли брикмалар нефтда 0,05-3,6% гача бўлади. Бу кислородли брикмаларни 0,5-4,0% газойлга тўғри келади.

Гетероатомли брикмалар нефть фракцияларида бир хилда тарқалмаган. Уларни кўп қисми оғир фракцияларда йиғилган, айниқса смолали – асфалтенли фракцияларда кўп. Нефтни турларига қараб 400 – 450⁰С дан юқори температурада ҳайдаладиган фракциялар бутунлай гетероатомлардан ташкил топган бўлади. Янги ҳосил бўлган нефтларда смолали – асфалтенли фракция кўп бўлганлиги учун гетероатомли углеводородлар уларда кўп бўлади.

Нефтдаги минерал компонентларга, ундаги тузлар ва улар билан ҳосил бўлган металл комплекслари, коллоид ҳолидаги майда заррачали минерал моддалар киради. Бу моддаларнинг таркибига кирувчи элементларни микроэлементлар дейилади ва уларни миқдори 0,02-0,03% массагача бўлади (40 ва ундан кўп элементлар бор). Бу элементларни нефтни ёқишдан ҳосил бўлган кулини таҳлил қилиб топилади. Уларни нефтдаги миқдори 0,001(2·10⁻³)% дан 0,0000001 (5·10⁻⁷)% гача бўлади.

НЕФТДАГИ КИСЛОТАЛАР. Нефтдаги кислородли брикмаларни энг кўп ўрганилган синфи – бу нефть кислоталаридир. Нефть кислоталарига – алифатик, алициклик (нафтенли), ароматик, гибрид кислоталар киради. Бензин фракцияларида алифатик кислоталар мавжуд, чунки энг содда алициклик ва ароматик кислоталар 200⁰С дан юқорида қайнайди.

Ҳозирги вақтда нефтлардан нормал тузилишга эга бўлган 25 атомгача углеродли бўлган ҳамма кислоталар ажратиб олинган. Нефть фракцияларни қайнаш температураси ортиб бориши билан улар тармоқланган тузилишга эга бўлган ва асосий занжирда икки ва ундан ортиқ метил группаси бўлган алифатик кислоталар пайдо бўлади.

4-мавзу: Нефт ва нефт маҳсулотларининг термик ва каталитик ўзгаришлари (2соат).

Режа:

1. Нефт ва нефт маҳсулотларининг термик ўзгаришлари (крекинг, висбрекинг, пиролиз)
2. Нефт ва нефт маҳсулотларининг каталитик ўзгаришлари (каталитик крекинг, каталитик риформинг, гидрогенизацион жараёнлар)
3. Нефт ва нефт маҳсулотларининг терموкаталитик ўзгаришлари.

Аренлар, асосан бензол, толуол, ксилоллар кўп тоннали нефткимё маҳсулотларига киради. Дунё микёсида шу моддаларни ишлаб чиқариш тўхтовсиз ўсиб бормоқда, чунки уларга талаб катта.

АҚШ ва МДХ давлатларида аренлар асосан бензин фракцияларни риформинг қилиб олинади. Ғарбий Европа давлатларида аренлар пиролиз маҳсулотларидан ажратиб олинади.

Бензолни асосий қисми стирол олиш учун ишлатилади 20% бензол фенол олиш учун, 15% бензол циклогексан (капролактама олишда) ва адипин кислота олиш учун ишлатилади.

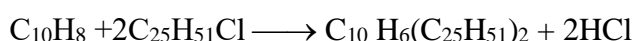
Толуол эритувчи ва бензин учун юқори октанли компонент сифатида ишлатилади.

16% ксилоллар бензинга қўшилади, яъни юқори октанли компонент сифатида, 17% эритувчилар сифатида ва 67% алоҳида изомерларга ажратиблиб ишлатилади.

О – ксилолни деярли барчаси фтален ангидрид олиш учун ишлатилади.

М – ксилол, асосан о – ва п – изомерларга айлантирилади. Оксидланиб - аммонийлаш жараёнини қўллаб М- ксилолдан изофталонитрил, М –ксилолендинамин, М – ксилолендиизоционат ва шулар асосида полиуретан олинади (Медицина саноатида ишлатилади).

Нафталинни алкиллаш усули билан «парафлоу» сурков мойларни қотиш температурасини пасайтирадиган депрессор олинади.



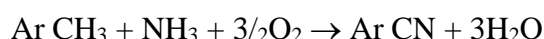
АРЕНЛАРНИ ОКСИДЛАШ

Кислородли ароматик бирикмаларни олиш учун буғ фазада ёки суюқ фазада оксидлаш усули қўлланилади.

1. Ванадий оксид катализаторини V_2O_5 қўлланганда, $T = 300 - 400^\circ\text{C}$
2. Мо – оксид катализаторини (MoO_3) қўлланганда, $T = 425 - 475^\circ\text{C}$.

Аренларни оксидлаб аммонийлаш.

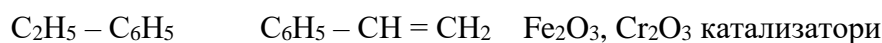
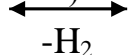
Аммонийлаш жараёни $400 - 500^\circ\text{C}$ буғ фазасида олиб борилади.



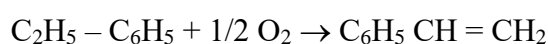
ёки

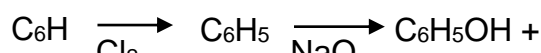
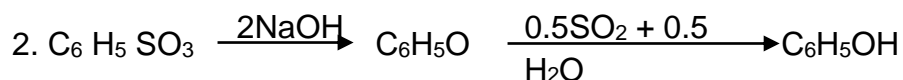
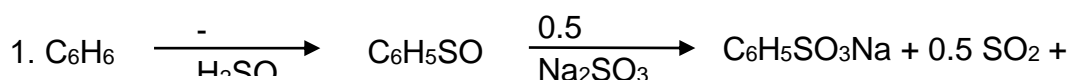


Стирол (винилбензол) олиш

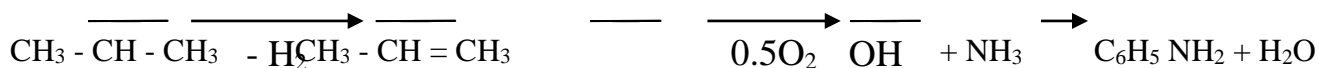
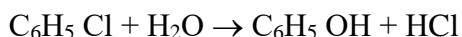
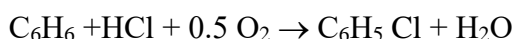


иштирокида, $600 - 630^\circ\text{C}$ да

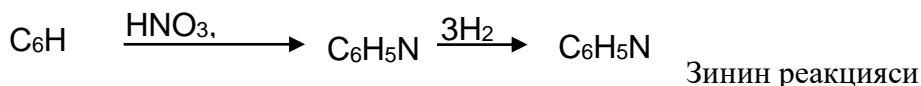




ёки Рашиг усули билан олинади.



Кулол метилстирол фенол анилин
(пробилбензол)



Олтингургурт нефть ва нефть маҳсулотларида энг кўп тарқалган гетероэлементдир. Унинг нефтдаги миқдори 0,01 – 14% гача бўлади. Олтингургуртли бирикмаларни миқдори нефт фракцияларида хар хил бўлади. Юқори температурада қайнайдиган фракцияларда кўп бўлади, яъни оғир фракцияларда.

Нефтда олтингургуртли бирикмалар эриган элементар олтингургурт, водород сульфид меркаптан, сульфид, дисульфид, тиофенни ҳосилалари ҳолида ва яна кислород, азотли мураккаб бирикмалар ҳолида учрайди.

Енгил фракцияларда асосан меркаптан учрайди. Унинг миқдори енгил фракцияларда, умумий олтингургуртли бирикмаларни 40 – 75% ни ташкил қилади.

Сульфидлар (тиоэфирлар) асосан ўрта фракцияларда бўлади. Оғир газоиль фракцияларда сульфидларнинг миқдори биров камайиб, ароматик олтингургуртли бирикмалар кўпаяди. Сульфидлар 2 группага бўлинади: олтингургурт атомини очик занжирда ушлаб турувчи (диалкилсульфид ёки тиоалканлар) ва халқали сульфидлар: уларда олтингургурт полиметилен ҳалқага бириккан бўлади.

Бензиндаги олтингургурт миқдорини 0,033% масс.дан 0,15% масс. гача кўпайиши моторнинг қувватини 10,5% га камайтиради, шу билан бирга ёқилғи сарфини 12% оширади, двигателларни капитал таъмирлаш 2 марта ошади. Булар ҳаммаси кўшимча ҳаражатни сарфлашга олиб келади, худди шундай дизел ёқилғини ишлатганда ҳам. Моддий зарардан ташқари атроф муҳитни экологик жиҳатдан зарарли газлар чиқиши натижасида табиатга, ўсимлик ва хайвонот дунёсига катта зарар етказилади, айниқса инсон саломатлиги учун

хавфли газлар чиқади, шунинг учун S ли бирикмали бензин (дизель ёқилғиси) ва бошқалардан тозалаш амалга оширилмоқда.

Меркаптанлар

Алифатик бирикмалар $\text{SHC}_n\text{H}_{2n+1}$ $\text{C}_1 - \text{C}_8$

Циклик бирикмалар $\text{SHC}_n\text{H}_{2n-1}$ C_5

Сульфидлар

Алифатик бирикмалар $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}$ $\text{C}_2 - \text{C}_8$

Циклик бирикмалар $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$ $\text{C}_4 - \text{C}_{14}$

Тиоадманатан бирикмалар $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{S}$ C_9

Ароматик бирикмалар $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{S}$ C_{10}

Тиоиндан бирикмалар $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{S}$ $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$

Дисульфидлар

Алифатик бирикмалар $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_2$ $\text{C}_2 - \text{C}_4$

$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{S}_2$ C_8

Тиофенлар

$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{S}_2$ $\text{C}_4 - \text{C}_9$

Циклоалкантиофенлар

$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{S}$ $\text{C}_7 - \text{C}_8$

ва бошқа S ли бирикмалар $\text{C}_7 - \text{C}_{14}$

900°C

$2\text{C}_4\text{H}_9\text{SH} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{SC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{S}$

меркаптанлар дибутил сульфид

900°C

$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$

0

$2\text{C}_3\text{H}_7\text{SH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{SSC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ оксидланиш

HNO_3 дисульфид

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{OH}$ сульфо кислота

Меркаптанларнинг тиол группаси SH кучсиз кислоталик хусусиятига эга бўлганлиги учун оғир металл оксидлари билан ёки ишқорлар билан меркаптидлар ҳосил қилади.

$2\text{C}_3\text{H}_7\text{SH} + \text{HgO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{SHgSC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{SNa} + \text{H}_2\text{O}$

Меркаптанларнинг молекуляр массаси оғир бўлса, у енгил гидролизга учрайди, аммо ишқор билан ажратиб олиш қийинлашади.

Сульфидлар ва тиоэфирлар нефтларнинг ўрта дистиллятларида кўпроқ бўлиб, улар олтингугуртли бирикмаларни 50 – 70% ташкил этади.