

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ**  
**ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАЎБАР 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**

**“НЕФТЬ-ГАЗ КИМЁ САНОАТИ ТЕХНОЛОГИЯСИ”**

**йўналиши**

**“НЕФТЬ ВА ГАЗ КИМЁСИ”**

**модулидан**

**ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА**

**Тошкент -2019**

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ**  
**ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАЎБАР КАДРЛАРИНИ  
ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРИНИГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ  
ТАШКИЛ ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ПЕДАГОГ КАДРЛАРИНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРИНИГ  
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

**“НЕФТЬ-ГАЗ КИМЁ САНОАТИ ТЕХНОЛОГИЯСИ”**

**йўналиши**

**« НЕФТЬ ВА ГАЗ КИМЁСИ »**

**модули бўйича**

**ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА**

**ТОШКЕНТ – 2019**

Мазкур ўқув-услугий мажмуа Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2019 йил 2 ноябр 1023 -сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув режа ва дастур асосида тайёрланди.

**Тузувчи:** Р.Р. Ҳайитов – ЎзР ФА Умумий ва нооргник кимё институти “Кимёвий технология ва СФМ” лабораторияси катта илмий ходими, к.ф.н.

**Такризчи:** К.Г. Каримов – ТКТИ “Нефть ва газни қайта ишлаш кимёвий технологияси” кафедраси доценти, к.ф.н

Ўқув-услугий мажмуа Тошкент давлат техника университети Кенгашининг 2019 йил 24 сентябрдаги 1-сонли қарори билан фойдаланишга тавсия қилинган.

## МУНДАРИЖА

I.	Ишчи дастури.....	5
II.	Модулни ўқитишда фойдаланиладиган интерфаол таълим методлари .....	12
III.	Назарий материаллари .....	14
IV.	Амалий машғулот материаллари.....	60
V.	Кейслар банки .....	87
VI.	Мустақил таълим мавзулари.....	89
VII.	Глоссарий .....	90
VIII.	Адабиётлар рўйхати .....	94

# І. ИШЧИ ДАСТУРИ

## Кириш

Дастур Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015-йил 12 июндаги “Олий таълим муассасаларининг раҳбар ва педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ПФ-4732-сон Фармонидаги устувор йўналишлар мазмунидан келиб чиққан ҳолда тузилган бўлиб, у замонавий талаблар асосида қайта тайёрлаш ва малака ошириш жараёнларининг мазмунини такомиллаштириш ҳамда олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касбий компетентлигини мунтазам ошириб боришни мақсад қилади. Дастур мазмуни олий таълимнинг норматив-ҳуқуқий асослари ва қонунчилик нормалари, илғор таълим технологиялари ва педагогик маҳорат, таълим жараёнларида ахборот-коммуникация технологияларини қўллаш, амалий хорижий тил, тизимли таҳлил ва қарор қабул қилиш асослари, махсус фанлар негизида илмий ва амалий тадқиқотлар, технологик тараққиёт ва ўқув жараёнини ташкил этишнинг замонавий услублари бўйича сўнгги ютуқлар, педагогнинг касбий компетентлиги ва креативлиги, глобал Интернет тармоғи, мультимедиа тизимлари ва масофадан ўқитиш усулларини ўзлаштириш бўйича янги билим, кўникма ва малакаларини шакллантиришни назарда тўтади.

## 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 қуйидаги 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.

## **Модулни ташкил этиш ва ўтказиш бўйича тавсиялар**

«Нефть ва газ кимёси» модули маъруза ва амалий машғулотлар шаклида олиб борилади.

Модулни ўқитиш жараёнида таълимнинг замонавий методлари, педагогик технологиялар ва ахборот-коммуникация технологиялари қўлланилиши назарда тутилган:

- маъруза дарсларида замонавий компьютер технологиялари ёрдамида презентацион ва электрон-дидактик технологиялардан ҳамда маърузанинг интерфаол шаклларидан;
- ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, экспресс-сўровлар, тест сўровлари, «Кичик гуруҳларда ишлаш», «Инсерт», «Кейс стади» ва бошқа интерактив таълим усуллари қўллаш назарда тутилади.

## **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 алманиш	Кўчма		
1.	Нефть ва нефт маҳсулотларининг элемент ва гуруҳ таркиби	4	2	2				
2.	Нефть маҳсулотларини ташкил этувчи углеводородлар ва уларни ёқилғилар сифатига таъсири	8	8	2			6	
3.	Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар	2	2	2				
4.	Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар	2	2	2				
5.	Нефть ва нефть маҳсулотларининг айрим физик-кимёвий хоссалари	4	4		4			
6.	Нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик хоссалари	2	2		4			
7.	Нефть ва нефть маҳсулотларининг оғирлик, ҳажмий ва молли таркиби	2	2		2			
<b>Ҳаммаси</b>		<b>24</b>	<b>24</b>	<b>8</b>	<b>10</b>		<b>6</b>	

**МОДУЛ БИРЛИГИНИНГ МАЗМУНИ**

**3.1. Назарий машғулот мазмуни**

**1-мавзу: Нефть ва нефт маҳсулотларининг элемент ва гуруҳ 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 (харакатланувчи ва харакатсиз фазалар) ажаратиш ва таҳлил қилиш.

## **2-мавзу Нефть маҳсулотларини ташкил этувчи углеводородлар ва уларни ёқилғилар сифатига таъсири.**

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.

## **3-мавзу Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар.**

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.

## **4-мавзу Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар**

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 машғулот мазмуни**

## **1-мавзу: Нефть ва нефть маҳсулотларининг айрим физик-кимёвий хоссалари (4 соат).**

Нефть ва нефть маҳсулотларининг нисбий зичлиги, молекуляр оғирлиги, тўйинган буг босими ва қовушқоқлигини ғисоблаб топиш

## **2-мавзу: Нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик хоссалари (4 соат).**

Нефтни қайта ишлаш заводларининг қурилма, аппаратларини технологик ҳисоблашда нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик сиғими, буғланиш иссиқлиги ва конденсация, энтальпия (иссиқлик сақлаш), ёниш иссиқлиги каби иссиқлик хоссаларини аниқлаш

## **3-мавзу: Нефть ва нефть маҳсулотларининг оғирлик, ҳажмий ва молли таркиби (2- соат).**

Нефть ва нефть маҳсулотлари аралашмаларининг массавий оғирлиги, масса улушини ва моль улушини ҳисоблаб топиш

### **Таълимни ташкил этиш шакллари**

Таълимни ташкил этиш шакллари аниқ ўқув материали мазмуни устида ишлаётганда ўқитувчини тингловчилар билан ўзаро ҳаракатини тартиблаштиришни, йўлга қўйишни, тизимга келтиришни назарда тўтади.

Модулни ўқитиш жараёнида қуйидаги таълимнинг ташкил этиш шаклларидан фойдаланилади:

- маъруза;
- амалий машғулот;
- мустақил таълим.

Ўқув ишини ташкил этиш усулига кўра:

- жамоавий;
- гуруҳли (кичик гуруҳларда, жуфтликда);
- яқка тартибда.

**Жамоавий ишлаш** – Бунда ўқитувчи гуруҳларнинг билиш фаолиятига раҳбарлик қилиб, ўқув мақсадига эришиш учун ўзи белгилайдиган дидактик ва тарбиявий вазифаларга эришиш учун хилма-хил методлардан фойдаланади.

**Гуруҳларда ишлаш** – бу ўқув топшириғини ҳамкорликда бажариш учун ташкил этилган, ўқув жараёнида кичик гуруҳларда ишлашда (2 тадан – 8 тагача иштирокчи) фаол роль ўйнайдиган иштирокчиларга қаратилган таълимни ташкил этиш шаклидир. Ўқитиш методига кўра гуруҳни кичик

гуруҳларга, жуфтликларга ва гуруҳларора шаклга бўлиш мумкин. *Бир турдаги гуруҳли иш* ўқув гуруҳлари учун бир турдаги топшириқ бажаришни назарда тўтади. *Табақалашган гуруҳли иш* гуруҳларда турли топшириқларни бажаришни назарда тўтади.

**Якка тартибдаги шаклда** - ҳар бир таълим олувчига алоҳида- алоҳида мустақил вазифалар берилади, вазифанинг бажарилиши назорат қилинади.

### **Баҳолаш мезонлари**

<b>№</b>	<b>Баҳолаш турлари</b>	<b>балл</b>	<b>Максимал балл</b>
1	Тест	1,5	2,5
2	Мустақил иш	1,0	

## **II.МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ**

### **Маърузанинг интерфаол шакллари**

**Муаммоли маъруза** - Янги билимлар қўйилган савол, масала, ҳолатнинг муаммолилиги орқали берилади. Бунда тингловчининг ўқитувчи билан биргаликдаги билиш жараёни илмий изланишга яқинлашди. Педагогик вазифа: янги ўқув ахборотининг мазмунини очиш, муаммони қўйиш ва уни ечимини топишни ташкил қилиш, ҳозирги замон нуқтаи назарларини таҳлил қилиш.

**Маъруза машғулотда муҳокама учун тавсия этиладиган муаммоли саволлар.**

1. Республикамизда материалшунослик соҳасида эришилган энг сўнгги ютуқлар ҳақида нималар дея оласиз?
2. Металл материалларни таҳлил қилишда қайси хориж тажрибалари ҳозирги кунда илғор ҳисобланмоқда? Нима учун?
3. Республикада соҳани янада ривожлантиришда қайси хорижий мамлакатлар тажрибасидан фойдаланиш кўпроқ самара беради?

**Маслаҳат маъруза** - Турли сценарийлар ёрдамида ўтиши мумкин. Масалан, 1) «Савол-жавоб» - маърузачи томонидан бутун кўрс бўйича ёки алоҳида бўлим бўйича саволларга жавоб берилади. 2) «Савол-жавоб-дискуссия» - изланишга имкон беради. Педагогик вазифаси: янги ўқув маълумотни ўзлаштиришга қаратилган.

**Маслаҳат маърузани ўқув жараёнига татбиқ этишда** “Полимер материаллар ва композитлар” мавзуси тингловчиларга олдиндан мустақил ўзлаштириш учун берилади ва мавзуга оид саволлар тузиб келиш вазифаси топширилади. Машғулотда маърузани мустақил ўзлаштирган тингловчилар ўзларини қизиқтирган саволлар билан мурожаат қиладилар, ўз фикр-мулоҳазаларини баён этадилар ва янги материални ўзлаштирадилар.

### **Инсерт методи**

Мазкур метод тингловчиларда янги ахборотлар тизимини қабул қилиш ва билимларни ўзлаштирилишини енгиллаштириш мақсадида қўлланилади, шунингдек, бу метод тингловчилар учун хотира машқи вазифасини ҳам ўтайди

## Матнни белгилаш тизими

(v) - мен билган нарсани тасдиқлайди.

(+) – янги маълумот.

(-) – мен билган нарсага зид.

(?) – мени ўйлантирди. Бу борада менга қўшимча маълумот зарур.

## Методнинг ўқув жараёнига татбиқ этилиши

### Инсерт жадвали

Тушунчалар	V	+	-	?
<i>Кристалланиш тушунчаси</i>				
<i>Металл объектлари</i>				
<i>Кристалланиш қонуниятлари</i>				
<i>Кристалланиш жараёнининг кинетикаси</i>				
<i>Кристалланиш жараёнининг механикаси</i>				
<i>Металл структураси</i>				

“Кичик гуруҳларда ишлаш” методи - Ушбу метод таълим олувчиларни фаоллаштириш мақсадида уларни кичик гуруҳларга ажратган ҳолда ўқув материални ўрганиш ёки берилган топшириқни бошқаришга қаратилган. Метод қўлланилганда таълим олувчи кичик гуруҳларда ишлаб, ўз фикрларини ифода этиши, бир-биридан ўрганиши, турли нуктаи-назарларни инобатга олиш имконига эга бўлади. Тренер томонидан вақт белгиланади. Таълим берувчи томонидан бир вақтнинг ўзида барча таълим олувчиларни мавзуга жалб эта олади ва баҳолайди. Амалий машғулотларни ўзлаштириш даврида “Кичик гуруҳларда ишлаш” методидан фойдаланилади. Гуруҳни кичик гуруҳларга ажратиб, мавзу юзасидан топшириқлар берилади. Гуруҳлар белгиланган вақт оралиғида топшириқни бажарадилар ва қоғозга ёзадилар. Белгиланган вақт тугагандан сўнг, бажарилган вазифалар гуруҳ вакили томонидан тақдимот қилинади.. Ҳар бир тақдимотчи таълим берувчи ва тингловчилар томонидан баҳоланиб борилади. Тингловчилар баҳолаш мезонлари билан амалий

машғулот бошлангунга қадар таништирилади ва баҳолаш варақалари тарқатилади. Барча тақдимотдан сўнг муҳокама бўлиб ўтади. Муҳокамада бажарилган вазифалар тўлдирилади ва хулоса қилинади.

### **Методнинг ўқув жараёнига татбиқ этилиши:**

Гуруҳдан 3 та кичик гуруҳ шакллантирилади ва қуйидаги амалий топшириқларни бажариш топшириғи берилади:

**1-гуруҳ:** Бринел усулидан фойдаланиб материалларни қаттиқлигини синаб кўринг. Афзаллик ва камчиликларини қиёсий таҳлил қилинг.

**2-гуруҳ:** Виккерс усулидан фойдаланиб материалларни қаттиқлигини синаб кўринг. Афзаллик ва камчиликларини қиёсий таҳлил қилинг.

**3-гуруҳ:** Роквелл усулидан фойдаланиб материалларни қаттиқлигини синаб кўринг. Афзаллик ва камчиликларини қиёсий таҳлил қилинг.

### **Гуруҳлар фаолиятини баҳолаш мезонлари.**

Мезонлари	баллар			
	2	3	4	5
Мазмуни				
Гуруҳнинг фаол иштироки				
Белгиланган вақтга риоя этилганлиги				
Тақдимоти				

Баҳолаш меъёрлари:

Юқори балл-20 балл

18-20 баллгача -“АЪЛЮ” ;

15-17 баллгача -“ЯХШИ” ;

12 - 14 баллгача -“ҚОНИҚАРЛИ”;

12 дан паст балл - “ҚОНИҚАРСИЗ”

### III. НАЗАРИЙ МАТЕРИАЛЛАР

#### 1 – Мавзу: Нефть маҳсулотларни элемент ва гуруҳ таркиби

##### Режа:

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

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

##### 1. Кимёвий, физикавий – кимёвий, аралаш ва физик усуллар.

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.

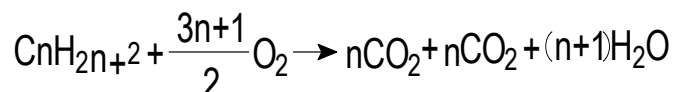
2. Физик – кимёвий усул, бу усулга экстракция, адсорбция киради. Масалан: аренларни  $SO_2$  газ билан диметилсульфат ва анилин билан экстракция қилиш . шу углеводородларни силикагелда адсорбциялаш.

3. Аралаш усулда барча усуллар биргаликда қўлланилади.

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

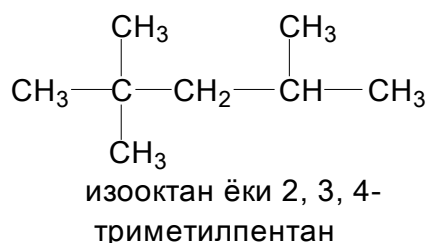
### 1.2. Бензинларни кимёвий таркиби.

**Бензин.** Ички ёнув двигател цилиндрида бензин ёнаётганда, мураккаб кимёвий жараён содир бўлади. Идеал шароитда ёнилғи бутунлай ёниб куйидаги 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 ёқилгининг 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:



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*- гептаннинг 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 ошириш мумкин. Бундай бензин этилланган бензин деб аталади.



Бензиннинг октан сонини ошириш мақсадида у изомерланади, яъни бензиндаги тармоқланган занжирли бирикмалар миқдори оширилади. Бу жараён р и ф о р м и н г дейилади, уни амалга ошириш учун бензин хона хароратида ёки юқорида хароратда катализатор устидан ўтказилади. Одатда, катализатор сифатида алюмоплатинали катализаторлар ишлатилади.

### **1.3. Керосинларни кимёвий таркиби.**

**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.

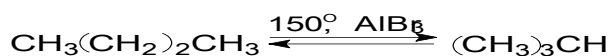
Керосиннинг туташини камайтириш учун таркибидаги ароматик углеводородлар миқдори камайтирилади. Тўйинмаган бирикмаларни йўқотиш мақсадида керосин сульфат кислота, водород фторид кабилар билан ишланади. Керосинни турли хил катализаторлар иштирокида крекингга учратиб бензин ва газсимон алкан ҳамда алкенлар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

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

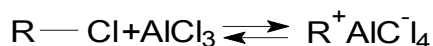
**Сурков мойлари.** Нефтни ҳайдаш жараёнида қолган юқори молекулали қовушқоқ суюқлик сурков мойлари сифатида ишлатилади. Сурков мойлари ҳам бегона моддалардан тозаланади. Сурков мойига хлорэтил эфир, фенол ва суюқ сульфат ангидрид каби эритувчилар таъсир эттирилганда таркибидаги ароматик углеводородлар 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 тармоқланган углеводородлар миқдорини ошириш вақтида катализаторлар ишлатилади. Бу хил каталитик реакцияларда молекуласида углерод

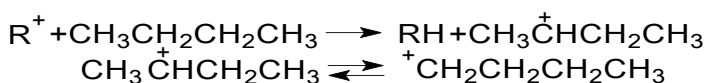
катиони бор оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Масалан, 100 °C ва ундан юқори ҳароратда алюминий галлоид катализатори иштирокида бутан изомерлари ўртасида тезда мувозанат вужудга келади:



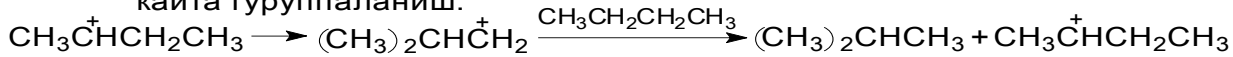
Тоза алюминий бромид бу реакцияга катализаторлик қила олмайди, унинг катализаторлик таъсири фақат оз миқдорда алкилгалогенид, спирт ёки алкен ва сув аралашмаси қўшилгандагина кучаяди. Демак қўшимча моддалар катализатор билан реакцияга киришиб, углерод катионларини ҳосил қилади ва бу катионлар занжирсимон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



H нинг утиши;



кайта гуруппаланиш:



занжирнинг узилиши;



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 крекиглаб 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.

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

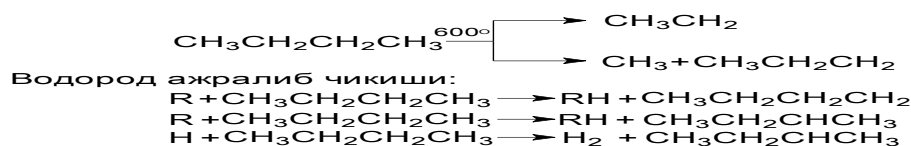
Нефт фракциялари	Ҳосил бўлган бензин миқдори %
Сольвинг нефт	-
Керосин	15
Газойль	16
Қолдиқ	18
Оғир дистиллят	22

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

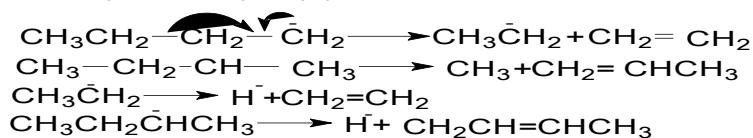
Мойсимон оғир углеводородлар термик крекинг қилинганда C—C боғлар узилиши ҳисобига турли моддалар ҳосил бўлади. Бу жараёни *n*-бутан пиролизи мисолида кўриб чиқайлик. 600 °Cда *n*-бутандан ҳосил бўладиган эркин метил ва этил радикаллар *n*-бутандан водород атомини тортиб олиб занжирсимон реакцияни бошлаб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

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

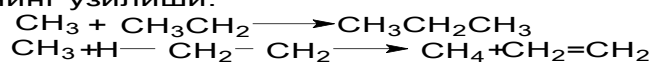
Эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши (ташаббусланиш):



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 содалаштирилган холда кўриб чиқдик, холос.

### **Ўз-ўзини назорат саволлар:**

1. Нефтинг кимёвий таркиби ва у хақида қисқача маълумот бюринг?
2. Газнинг кимёвий таркиби ва ундан олинадиган моддалар хақида тушунча беринг?
3. Газдан полимер моддаларни олинисх реакцияни ёзинг?
4. Кимёвий толалар ва уларни олинисх усуллари тўғрисида маълумот беринг?
5. Синтез-газ нима ва у нима учун ишлатилади?
6. Нефтни қайта ишлашдан олинадиган махсулотлардан халқ хўжалигида фойдаланиши хақида маълумот беринг?
7. Рефаол ёқилғилар хақида маълумот беринг?
8. Нефт ва нефт махсулотларини қайта ишлашнинг кимёвий усулларини изоҳланг?

### **2- мавзу: Нефть махсулотларини ташкил этувчи углеводородлар ва уларни ёқилғилар сифатига таъсири.**

#### **Режа:**

1. Нефть таркибини таҳлил қилиш ва компонентларга ажратиш усуллари.
2. Нефт ва йўлдош газлардаги алканларнинг миқдори
3. Нефт таркибидаги газсимон алканлар
4. Нефт таркибидаги суюқ ва қаттиқ алканлар
5. Нефт циклоалканлари

#### **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, суюқлик, изомер, ҳарорат, алмашинган, тузилиш, алифатик, ўринбосарлар. Циклоалкан, стереоизомерия, нафтен паспорти, хроматография, масс-спектрометрия, термодинамика, экваториал ориентацияси, модел углеводородлар, Ковач индекси, ретификацион калонка, Дильс-Альдер реакцияси.

## 2.1. Нефт таркибини таҳлил қилиш ва компонентларга ажратиш усуллари.

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 қуйидагилардир.

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

### Нефтни ҳайдаш ва ректификация

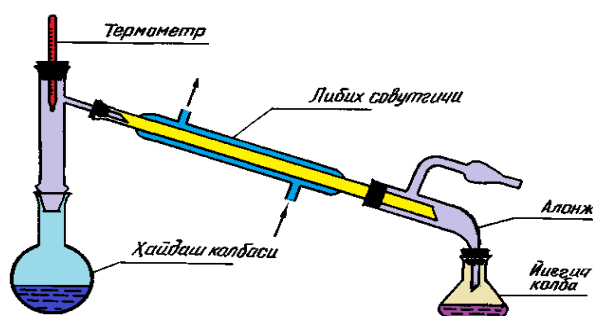
Нефт маҳсулотларини ҳайдаш усули билан тозалаш, уларнинг қайнаш ҳароратидаги фарққа асослангандир. Ҳайдаш усулида бир-бирида аралашадиган суяқ моддаларни ёки суяқ нефт маҳсулотларни қаттиқ моддалардан (уларнинг эритмаларида) ажратилади.

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 ажратишда 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 ажратиб олинади. Аввал паст ҳароратда

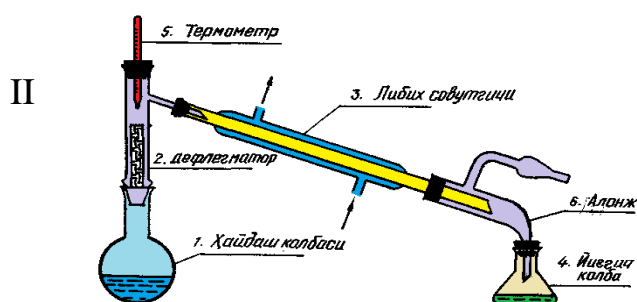


қайнайдиган модда ажратиб, кейин юқори ҳароратда қайнайдиган модда ҳайдашда ёки қаттиқ модда ажралиб кристалланиб қолади.

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

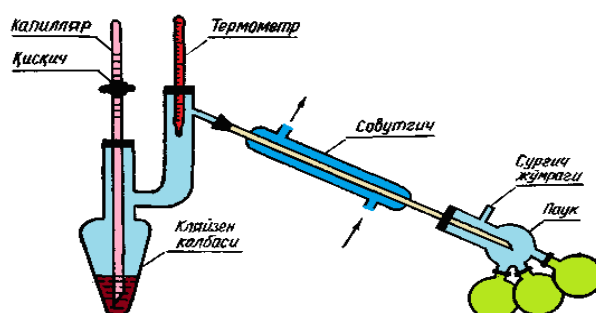
### Дефлектор билан ҳайдаш усули



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. Бунини енгиллаштириш ва вақтни тежаш учун дефлекторлар ишлатилади. Кўтариладиган модда буғлари дефлекторларда совуб, қисман колбага қайтиб тушади, қисман эса дефлекторларнинг махсус ликопчаларида конденсатланади, лекин пастдан кўтарилаётган буғ таъсирида яна қизиб қайтадан буғланади ва ҳайдалади.

Колбадаги суюқликнинг бир текис қайнаши учун «қайнатгичлар» дан (чинни бўлақлари, пемза ёки икки томони кавшарланган шиша капиллярлардан) фойдаланилади. Оддий ҳайдаш усулида баъзи бир моддалар, айниқса қайнаш ҳарорати юқори бўлган моддалар ҳайдаланилаётганда қисман



парчаланеди. Шунинг учун бундай моддаларни вакуум остида ҳайдаб олинади.

### *Лабораторияда вакуумда ҳайдаш асбоби*

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

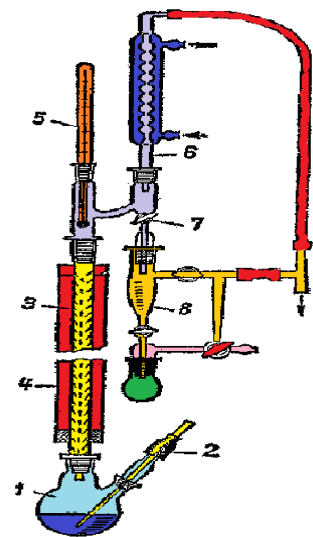
**Ректификация усули:** Ҳайдаш ажралиб чиққан буғ конденсация жараёнига учрайди, ҳосил бўлган конденсат дистиллят ёки ректификат деб аталади. Ректификацияли ҳайдаш, атмосфера босимида ёки вакуум остида олиб борилади. Ҳаттоки, XIX асрнинг охирларида ректификация усули билан нефть фракцияларга ажратилиб 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 °С да) кам миқдордаги компонентларни таҳлил қилиш учун қисман олиб текшириш мумкин. Лаборатория шароитида ректификацион колонна кўп қоннали 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 ҳажмининг бир вақт оралиғида олинган ҳажмнинг 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 эффективлигини назарий тарелкалар сони билан баҳолаш қабул қилинган. Амалиётда фойдаланиладиган компонентларнинг таркибига қараб, 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-ийиғич.*

Суюқ аралашмаларни ректификация ёрдамида ажратиш колонналик аппаратларда олиб борилади, бунда буғ ва суюқлик фазалари ўртасида узлуксиз ва кўп маротабалик 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 аппаратга 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.

## **2.2.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 ( $C_nH_{2n+2}$ ) каторидаги 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, Мингбулоқ, Кўкдумалок, Жарқўрғон 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 ҳисобланган алканлар миқдори йиғиндиси, %	
			Норма л ҳолатдаги	Тармоқланган ҳолатдаги
Ўзбекистон	42-55	юқори парафинли	50 - 60	

Азарбайджан	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	30-50	9,0-29	20-58	
Мангишлак				

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 учиди 2- алмашинганлари тажрибада аниқланди. Жирновс нефтида оддий циклоалканлар (циклопентан ва циклогексан) учрамайди.

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

Нефтнинг 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- диметиллоктан борлиги аниқланди. Қолган 6 та 2,2-, 2,3-, 3,3-, 3,5- ва 3,6- диметиллоктан нефт таркибида жуда кам миқдорда учрайди. Нефт иккита углеводородни 2,6- диметиллоктан ва 2- метил- 3- пропил гексани (0,55 ва 0,64 %) одатдагидан кўп миқдорда сақлайди. Уларнинг биринчиси ациклик изопреноидлар аналогини гидридаб олиш мумкин, иккинчисини моноциклик терпен - сільвитриндан 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 қувури магистралини ташкил этиш таклиф қилинган.

### 2.3. 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 <sub>4</sub> %	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> %	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> %	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> %	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> %	CO <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> 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
Заполярь	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 (ГФҚ) 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. Сиқилган газ олинади, яъни совутувчи;

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

- *n* – бутан – пиролиз учун хом ашё, синтетик каучук саноати маиший сиқилган 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 <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + 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	-	-

#### 2.4. Нефт таркибидаги суюқ ва қаттиқ алканлар

**Нефтни енгил фракцияси углеводородлари.** Бензин фракцияси таркибига кирувчи  $C_5$  дан  $C_{15}$  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 кирилади. Одатда тармоқланган занжирли углеводородларнинг қайнаш ҳарорати мос равишдаги нормал алканларникидан паст бўлади.  $C_5$ – $C_{10}$  углеводородларнинг изомерлари сони қуйидаги 8.10-жадвалда келтирилган.

*C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> углеводородлар изомерларининг сони*

C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	9
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	18
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	35
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	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 °С) метилхлорид, метилен-хлорид, 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 парчаланadi.

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, C<sub>5</sub> ва C<sub>6</sub> циклоалканлар ва аренлар эканлиги аниқланди, нефт турига боғлиқ ҳамда бензинда углеводородлар тақсимланишини баъзи қонуниятлари аниқланди.



## Нефтининг қаттиқ алканлари

Нормал шароитда  $C_{16}$  ва ундан юқори алканлар – қаттиқ моддалар бўлиб, улар нефт парафинлари ва церезинлари таркибига киради. Гексадекан ( $C_{16}H_{34}$ )  $18,1\text{ }^{\circ}C$  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 суюқланиши 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 суюқланиш 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, $^{\circ}C$		$\rho^{20}$ , $кг/м^3$
	$t_{эриш}$	$t_{қайн.}$	
Гексадекан (цетан)	18,2	287,5	773,0
Гептадекан	22,5	203,5	758,0 <sup>50</sup>
Октадекан	28,0	317,0	762,0 <sup>50</sup>
Нонадекан	32,0	330,0	766,0 <sup>50</sup>
Эйкозан	36,4	344,0	769,0 <sup>50</sup>
Генэйкозан	40,4	356,0	775,0 <sup>50</sup>
Докозан	44,4	368,0	778,0 <sup>44,4</sup>

Трикозан	47,7	380,0	799,9 <sup>48</sup>
Тетракозан	50,9	389,2	-
Пентакозан	54,0	405,0	779,0
Гексакозан	60,0	418,0	779,0
Гептакозан	59,5	423,0	779,6 <sup>59,5</sup>
Октакозан	65,0	446,0	779,0
Нонакозан	63,6	480,0	-
Триакоктан	70,0	461,0	-
Пентатриакоктан	74,7	500	782 <sup>74</sup>
Пентакоктан	93,0	607	-

### 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, суюқ 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 суюқланиш ҳароратига маълум даражада кристалл панжарада молекула геометрик зичлиги омили катта таъсир қилади. Қанчалик молекула симметрик бўлса, кристаллда уни жойлашуви енгил, мустаҳкам ва суюқланиш ҳарорати шунчалик юқори бўлади. Рентген структуроскопик изланишлардан маълум бўлдики, алканларда углерод атомлари 0,154 нм масофада жойлашган; углерод атом марказидан водород атом марказигача бўлган 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.



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

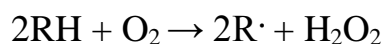
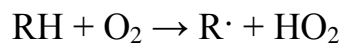
**Алканларнинг асосий реакциялари.** Алканлар кўпчилик кимёвий реакциялар таъсирига етарлича инертдир. Уларнинг кимёвий хоссалари органик кимё курсида кенг баён қилинган. Бу ерда нефтни қайта ишлов беришда ишлатиладиган асосий реакциялар кўриб чиқилади. Бу нуқтаи назардан катта қизиқиш оксидланиш, термик 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 реакцияем механизмини 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 қуйидаги 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 хужуми билан амалга ошади:



C-H боғининг узилиш энергияси бирикма табиатига 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 °С ва 5 МПа босимда оксидланишда занжирни ҳосил бўлиши бимолекулар реакция бўйича амалга ошади. Баъзи ҳоларда 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:

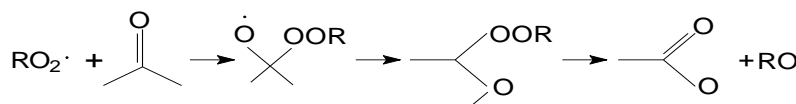


**Занжирнинг давом этиши.** Ҳосил бўлиш жараёни ҳисобига ёки занжир тармоқланиши натижасида ҳосил бўлган  $R^{\circ}$  эркин радикал занжирда оксидланиш ўзгаришларини бошлайди:



$R^{\circ}$  радикал кислородга жуда тез таъсирлашади, амалда фаолланиш энергиясини талаб этмайди (реакцияни тезлик констанаси  $10^7$ - $10^8$  л/(моль·с). Сўнгра  $RO_2^{\circ}$  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.  $\gamma$  ва  $\beta$  ҳолатдаги С-Н боғи билан пероксид радикали реакцияси нисбатан енгил бориб фазовий қийинчиликсиз амалга ошади.  $RO_2^{\circ}$  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

гурухга ҳам бирикади :

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



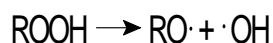
Бошланғич вақтда углеводородларни ( $W_{\text{оксид}}$ ) оксидланиш тезлиги қуйидаги тенгламага бўйсўнади:

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

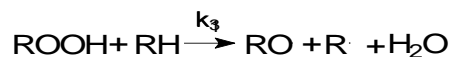
Бу ерда  $k_2$  – занжирни давом этиш тезлик константаси, л/(моль·с);  $k_6$  – занжирнинг узилиш тезлик константаси, л/(моль·с);  $[\text{RH}]$  – субстрат концентцияси, моль/л;  $W_i$  – инициирлаш тезлиги, моль/(л·с).

Келтирилган формулани оксидланишнинг чуқур босқичида қўллаб бўлмайди.

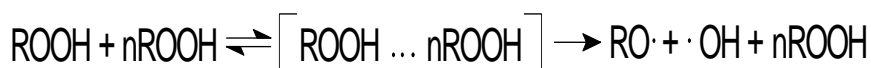
**Занжирни тармоқланиши** ҳосил бўлиши оксидланиш жараёни ривожланишида радикалларни ҳосил бўлишида гидрооксид иштирокида занжирли тармоқланиш реакцияси амалга ошади. Гидрооксидларни парчаланиши фақат мономолекулали реакцияси бўйича боради :



Дастлабки маҳсулотлар билан гидрооксидлар таъсирланиши бимолекулярдир:

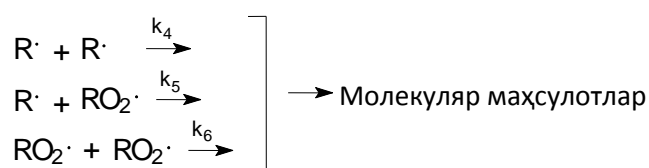


Реакциянинг чуқур босқичида занжирли тармоқланиш механизми мураккаб, оксидланиш маҳсулотлари (спиртлар, кетонлар, кислоталар) радикал ҳосил бўлишида оралик комплекс орқали иштирок этади:



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

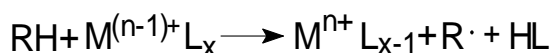
**Суюқ фазали оксидланишда занжирнинг узилиши.** Эркин радикаллар йўқолиши эркин радикалларнинг реактор деворига таъсирлашуви ва квадратик узилиши (бир-бирига урилиши) натижасида амалга ошади. Суюқ фазада муҳит ковушқоқлиги юқорилиги сабабли реактор деворига радикаллар диффузияси қийин. Суюқ фазали жараёнда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

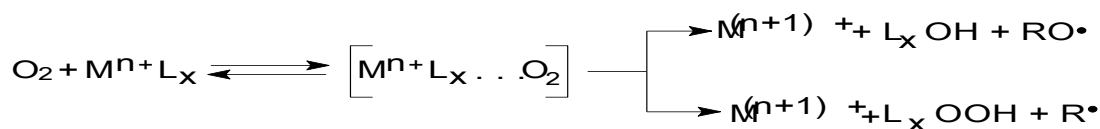
Катализатор иштирокида суюқ фазали оксидланиш схемаси нокаталитик оксидланиш схемасидан сезиларли фарқ қилади.

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



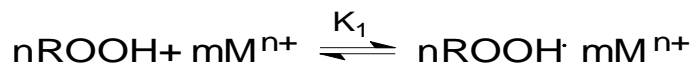
Жараённинг асосий босқичи С-Н боғининг узилиши бўлмасдан балки электрон кўчиши ҳисобланади.

Кислород иштирокида занжирни ҳоси бўлиши қуйидаги схема бўйича боради:

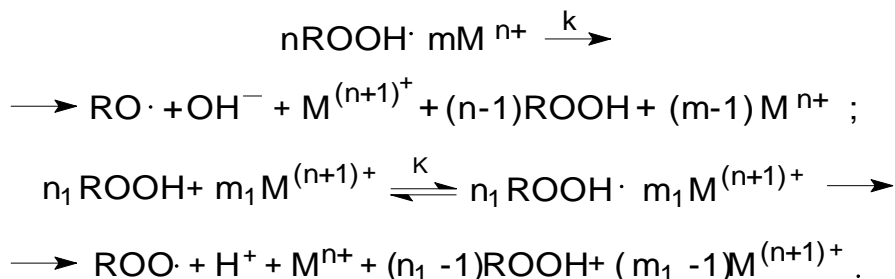


Каталитик оксидланиш реакциясида гидропероксидлар муҳим аҳамиятга эга роль ўйнайди. Гидрооксидларга доимий ёки ўзгарувчан валентли металллар таъсири оксидланишни гоҳида тезлаштиради ёки секинлаштиради.

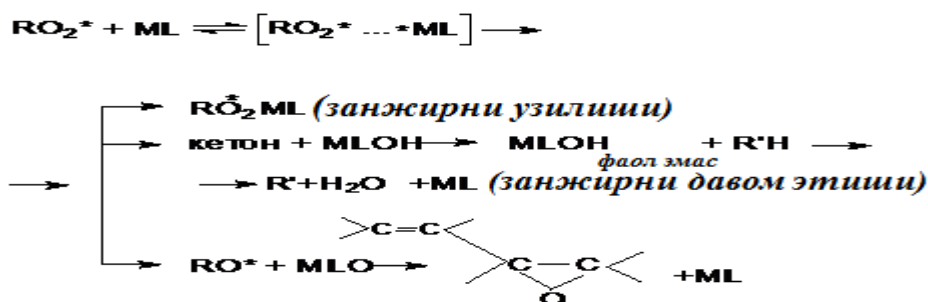
Кўпчилиқ ҳолларда гидрооксидлар концентрацияси ортиши билан реакция тартиби нолга интилади, бу оралиқ комплекс ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:



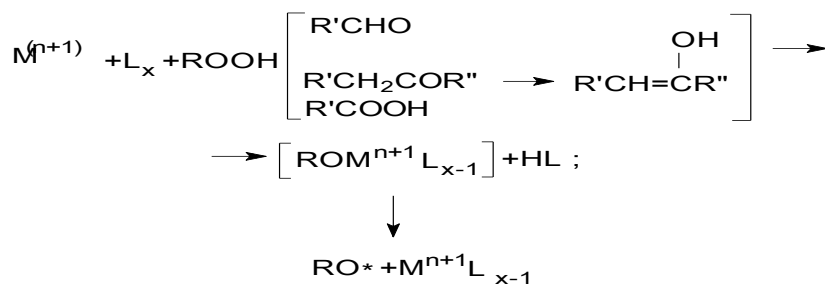
Ҳосил бўлган комплекс беқарор ва реакциянинг охирги маҳсулот-лариға парчаланеди:



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



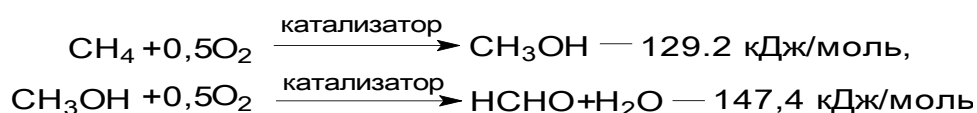
Оксидланишни юқори босқичида спиртлр, кетонлар, карбон кислоталар ҳосил бўлади. Улар катализатор билан таъсирлашади ва эркин радикалларни қўшимча манбаи бўлиб хизмат қилади (занжирни тармоқланиши):



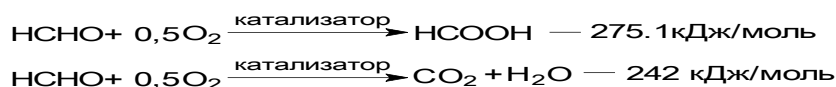
**Қуйи алканларнинг оксидланиши.** Саноатда асосан метан, пропан ва бутан оксидланади. Оксидланиш тезлиги метандан бутанга қараб ортиб боради. Жараёни бошқаришни қийинлиги шундаки, ҳосил бўлган оксидланиш маҳсулотлари (спиртлар, альдегидлар ва кетонлар) дастлабки хом ашёга нисбатан енгил оксидланади.

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

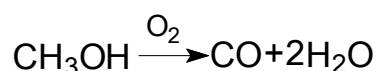
Кўпроқ формальдегид олиш учун катализатор сифатида марганец ёки мис бирикмалари ишлатилади.



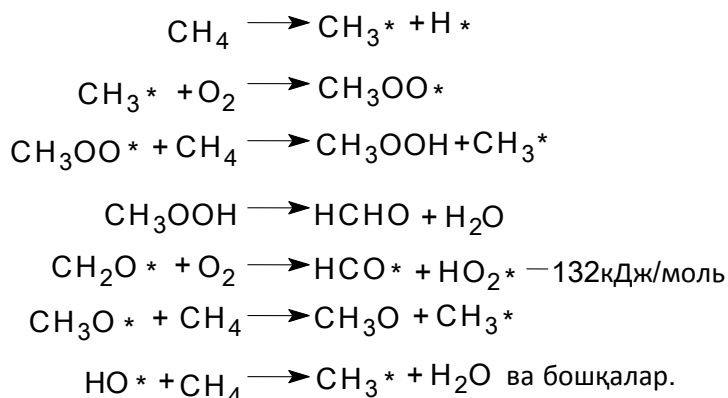
Платина ёки палладий иштирокида метаналь оксидлаш натижасида чумоли кислотаси олинади:



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 қуйидаги реакциялар билан тавсифланади:



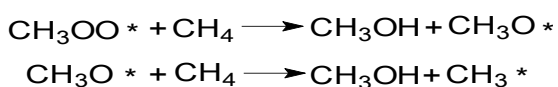


Формальдегиднинг кислород билан реакциясида занжирни ҳосил бўлиш тезлиги 425 °С да метан билан кислород реакциясига нисбатан беш тартибли юқоридир:

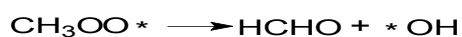


Метан кислород нисбати 9:1 бўлганда 340 °С ҳароратда 10,6 МПа босимда метанни конверсияси 22 % ни, метанол унуми 17 %, формальдегид 0,75 % ташкил этади. Шунингдек, углерод диоксид ва сув ҳам ҳосил бўлади.

Метанолнинг ҳосил бўлиши қуйидаги биомолекулали реакция асосида бориши билан тушунтирилади:



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



Метаннинг оксидланиши 3-13 % O<sub>2</sub> 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
----------------	------	------	------	------	-----

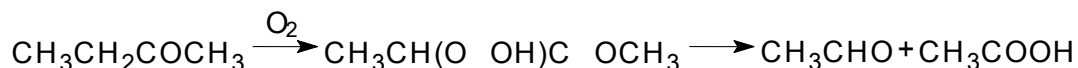
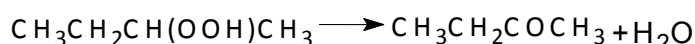
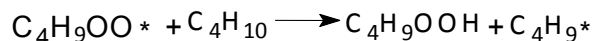
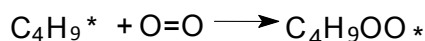
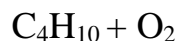
Саноатда газ фазада алканларнинг оксидланиши 330-370 °С да босим остида катализатор иштирокида сезиларли миқдорда углеводородларни ортиқча олинган шароитда олиб борилади. Сўнгра оксидланиш маҳсулотларига тезда сувни пуркаб совутилади. Кислород сақлаган бирикмалар сувга абсорбцияланади, реакцияга киришмаган углеводородлар оксидланиш халқасига 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 CO<sub>2</sub> ҳосил бўлиш ҳисобига кислород сақлаган бирикмаларни чиқиши камаяди.

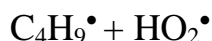
**Бутан ва бензолнинг оксидланиши.** АҚШда бутан ва пропанни оксидлаб йилига 100 минг тонна ацетальдегид олинади, умуман ацетальдегид саноати ҳажми 1 млн.т. Пропан ва бутанни суяқ фазада 150-200 °С да оксидлаш жараёни катта қизиқиш уйғотмоқда.

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 % NO<sub>2</sub>) ишлатилганда сиқилган газни оксидланишини критик ҳароратдан пастда (153 °С, босим 0,3-0,6 МПа) амалга ошириш мумкин экан.



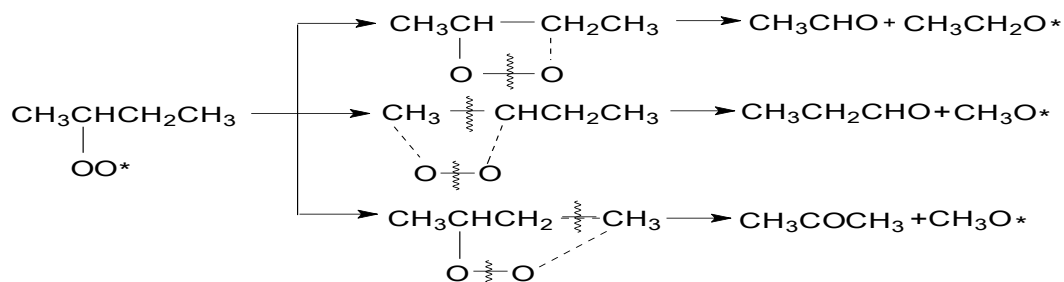
→



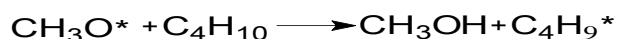
Ацетальдегид тезда сирка кислотасигача оксидланади.



пероксид радикали ацетальдегид, ацетон, метанол ва этанол ҳосил қилиб парчаланиши мумкин. Метилацетат ва этилацетат тегишли спиртларни сирка кислотаси билан этерификация натижасида ҳосил бўлади:



$CH_3O^*$  ва  $CH_3CH_2O^*$  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 секинлаштиради 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 м<sup>3</sup>

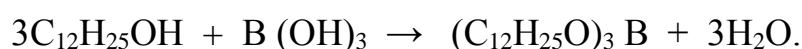
реакторда бензинни асосий фракцияси ва бутанни оксидланиш маҳсулотлари чиқиши:

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 суюқ алканларни бор кислотаси иштирокида оксидлаб бирламчи ва иккиламчи спиртлар аралашмасини олиш усулини яратди. Оксидлаш учун дизел ёқилғиси фракциясидан мочевинолар ёрдамида депарафинлаш натижасида ажратилган суюқ 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:

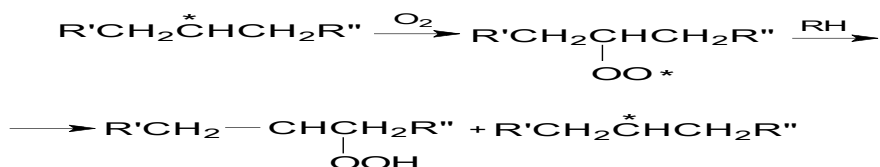


Синтин (C<sub>15</sub> – C<sub>18</sub>, t<sub>кай</sub> 275-320 °С) фракцияси оксидланишидан ҳосил бўлган маҳсулотлар 13 % ни бирламчи ва 87 % ни иккиламчи спиртларнинг изомерлар аралашмасидан иборат.

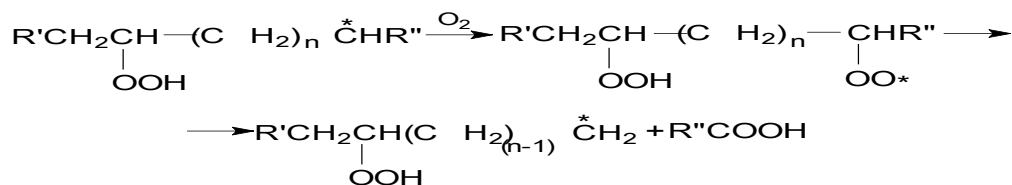
Парафинларни тўғридан – тўғри оксидлаганда C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>OH – C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>OH ларни сақлаган спиртларнинг кенг фракцияси ҳосил бўлади, бунда C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>OH – C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH спиртлар асосий миқдорни (70-80 %) ташкил этади. Уларни ичида 17-25 % 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 оралиқ маҳсулоти ҳисобланади:



Радикал  $\text{RO}^\circ$  нинг эркин валентлиги фақат бошқа углеводород атомидан Н атомини узилиш йўли билан бўлмасдан, балки  $\beta$  ва  $\gamma$  – ҳолатидаги пероксид гуруҳини изомерланиши натижасида ҳам бўлиши мумкин:



Ички молекулали реакцияда қисқа босқичда гидроксид ҳосил бўлиб, бевосита  $\text{RO}_2$  радикалдан маҳсулотлар ҳосил бўлади:

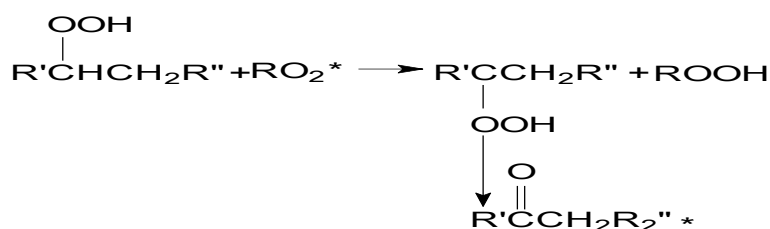


Шу йўл билан  $n$ -алканларни нокаталитик оксидлаб сезиларли миқдорда кислоталар ҳосил қилинади. Молекулали масса бўйича кислоталарни тақсимланиши сезиларли даражада маълум. Бу Лангенбек–Притикова механизмидан четланади. (L – механизм, фақат C – C боғини узилиши ҳисобига L – ҳолатда бирламчи пероксид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

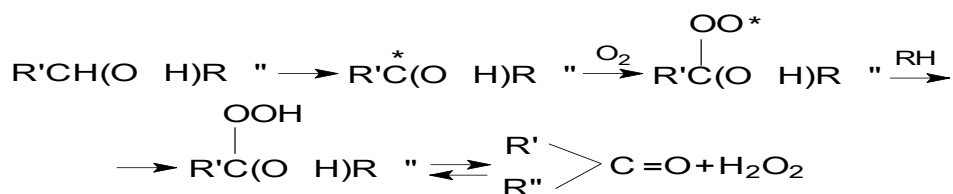
Оксидантда қуйи молекулали кислоталар (чумоли ва сирка) тўпланиши аномал кўп миқдорда шунга боғлиқ бўладиги, фақат L - , шунингдек,  $\beta$  ва  $\gamma$  механизмида (изомерланиши) ҳам кислоталар ҳосил бўлади.

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.

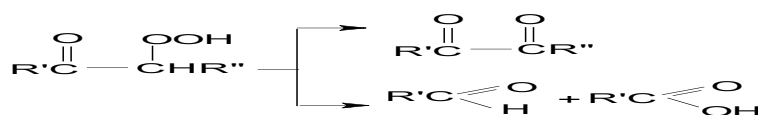


*n* –алканлар оксидланиши давомида иккиламчи спиртлар кетонларга оксидланади:

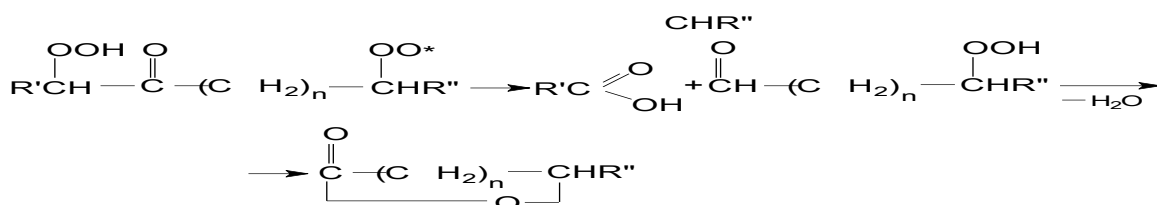


Дастлабки алканларга нисбатан кетонлар кислород билан енгил таъсирлашади. Кислород хужуми катонни  $\alpha$  – С – Н кучсизланган боғига йўналтирилган бўлади.

Ҳосил бўлган  $\alpha$ -кетогидропероксид дикетон, кислоталар ва алдегидларга парчаланаяди:



$\alpha$ -кетогидропероксид радикали изомерланиб кислоталар ва лактонларга айланади:



Кетонлар оксидланишида  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - ҳолатида карбонил гуруҳи бўлган С – С боғи узилиб  $\text{C}_2$  дан то  $\text{C}_{n-2}$  гача кислоталар ҳосил бўлади. Синтетик мой кислоталар ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{20}$ ) турли соҳаларда қўлланилади, шуларнинг ичида энг муҳимлари совун саноати, пластик ёпиштиргичлар, пластификаторлар, эмульгаторлар, барқарорлашти-рувчилар, коррозия ингибиторларидир.

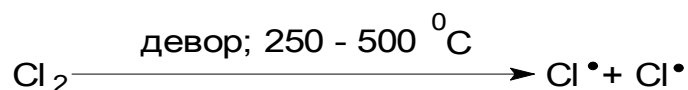
Алоҳида кислота фракциясини чиқиши қаттиқ *n*-алканларни сифатиға ва таркибига, оксидланиш технологиясига ва кислоталарни ажралишиға боғлиқ.

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

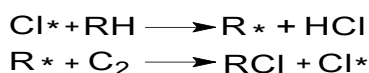
Катализатор сифатида марганец ва натрий (ёки калий) ҳосилалари аралашмалари ишлатилади. Гоҳида, марганец сульфатдан олинган катализатор кенг қўлланилмоқда ва у  $\text{C}_1\text{-C}_4$  кислоталарни регенерациялашга имкон беради. Қулай катализатордан яна бири марганец ва натрий сақлаган ССК ( $\text{C}_5$  дан  $\text{C}_{20}$  гача) дир. Ўртача 20 дан 40 гача углерод атомлари сони бўлган қаттиқ алканлар аралашмасини оксидлаб карбон кислоталар олинади.

Замонавий дунёқарашларга асосан  $\text{K}(\text{Na})\text{-Mn}$ -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 радикалларини қайта тиклаш қобилияти билан тушунтирилади, бунда металл занжирни ўзи шунда қатнашади. Бу схема углеводородлар каталитик оксидланишини ўзига хослигини тушунтира олмайди.

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



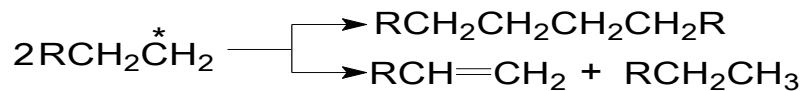
Занжирни давом этиши занжирни ҳосил бўлиши босқичида пайдо бўлган хлор атоми радикали иштирокида амалга ошади:



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:



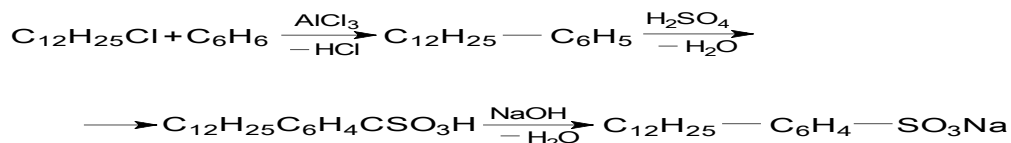
Хлорлашда занжир узилишини хлор радикали дереккомбинациялаш ёки кесишув йўли билан амалга ошади:



Метанни хлорлаш саноат миқёсида олиб борилади. Хамма алканлар хлорланади ва бромланади. Хлорлаш маҳсулотлари бўлган  $CH_3Cl$ , метилен хлорид, хлороформ,  $CCl_4$  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 реакция қобилияти унинг ҳолатига боғлиқ. Учламчи->иккиламчи->бирламчи углерод атомлари катори бўйича ўзгаради. Ҳарорат ортиши турли углерод атомларини реакция қобилиятини бир-бирига яқинлашувига олиб келади. Метан ва парафиннинг хлорли ҳосилалар муҳим амалий аҳамиятга эга. Метилхлорид ва метиленхлорид метанни 500-550 °Cда хлорлаб олинади, хлороформ ва углерод тетрахлорид эса метилен хлоридни суюқ фазада фотохимёвий хлорлаб олинади. Этилхлорид этанни газ фазада 450-500 °Cда хлорлаб олинади. n - ва изопентан техник аралашмасини газ фазада хлорлаш натижасида амил спиртлар изомерлар аралашмаси саноатида ишлатиладиган  $C_5H_{11}Cl$  умумий формулани монохлорпентан етита изомерлар аралашмаси ҳосил бўлади.  $C_{10}$ - $C_{18}$  алканлар фракцияси водородни хлорга қисман алмашилиш маҳсулоти алкиларилсульфат турдаги сирт фаол моддалар саноатида ишлатилади:





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



Монохлорпарафин сурков мойлари учун кўндирмалар синтез қилишда ишлатилади.

Хлорпарафин-40 пластификатор сифатида ва оловга чидамлилигини ошириш мақсадида қоғоз ва материалларга сингдириш учун ишлатилади. Техникада хлорли углеводородлардан ташқари фторли ҳосилалар ҳам кенг ишлатилмоқда. Уларни нефтни баъзи фракциясини фторлаб улар гидравлик сууюқлик ва сурков мойларини термик ва кимёвий 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. Охирги 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.

## 2.5. Нефт циклоалканлари

### Нефтлар таркибидаги циклоалканлар

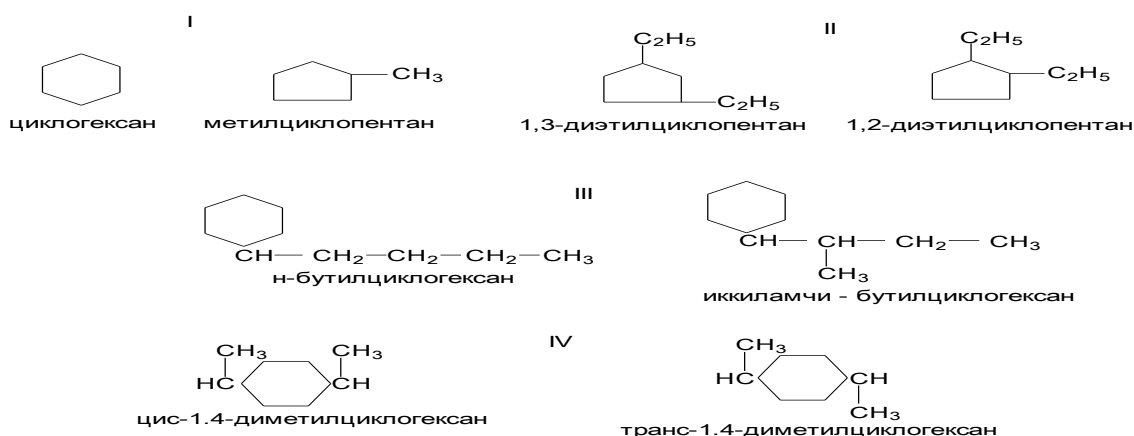
Циклоалканлар (нафтенлар, цикланлар) табиий органик моддалар қаторида нефтларни алоҳида ўрнини белгилайдилар, уларни нефтдаги масса миқдори 25 % дан 75 % гача ўзгаради.

Циклоалканлар барча фракцияларда мавжуд. Уларнинг миқдори одатда фракцияларнинг оғирлашиши билан ортади ва фақатгина юқори ҳароратда қайнайдиган мойли фракцияларда ароматик структураларни миқдори ошиши

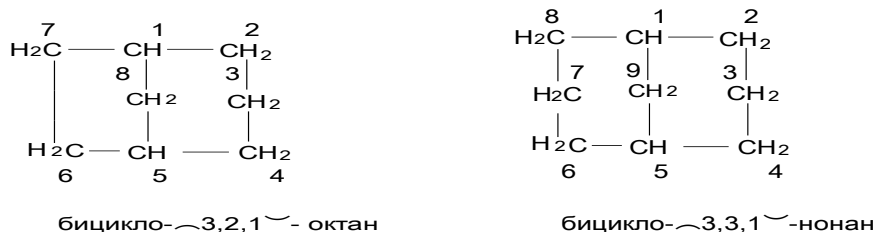
хисобига циклоалканларни миқдори камаяди, бу кўрсаткич нефтга хисоблаганда 40-60 % ни, баъзи фракцияларда эса 60-80 % ни ташкил этади.

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 хосдир, яъни ҳалқа 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 ни 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 кайнаш ҳароратлари молекуласидаги углерод атомларининг сони худди шундай бўлган алкен ва алканларнинг кайнаш ҳароратларидан юқоридир. Бу гуруҳ бирикмаларининг зичлиги n-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 мустаҳкам, аммо алканлар каби алюминий хлорид ва алюминий бромид таъсирида изомерланади, бунда ҳалқанинг кенгайиши ёки торайиши содир бўлади. Масалан, циклогексан 30-80 °C да метилциклопентанга айланади. Реакция йўналиши чапдан- ўнгга содир бўлмайди, аралашманинг таркиби 75 % циклогексан ва 25 % метилциклопентандан иборат бўлган заҳотиёқ реакция тўхтайди. 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 иссиқ- лиги циклогексанга нисбатан, кЖд/моль	
	молеку- ласи	CH <sub>2</sub> гурухи	молеку- ласи	CH <sub>2</sub> гурухи
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 CH<sub>2</sub> гурухга ҳисоблаганда ёниш иссиқлиги (659,03 кЖ/мол) алифатик углеводородларнинг

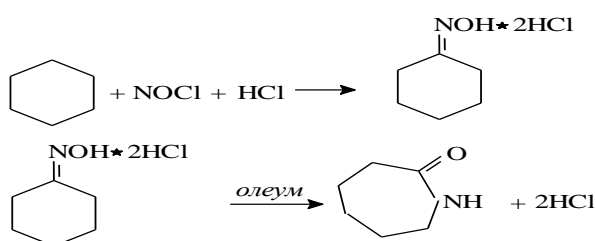
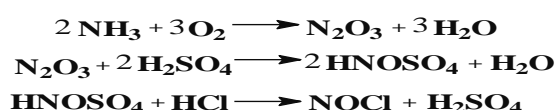
CH<sub>2</sub> гуруҳининг ёниш иссиқлиги билан деярли бир хилдир. Циклопентан циклогексанга караганда беқарорроқдир.

### Циклоалканларнинг асосий реакциялари.

**Нитрат кислотанинг таъсири.** Бирламчи нитробирикмалар ён занжирда метил гуруҳини сақлаган циклоалканлардан ҳосил бўлади. Учламчи углерод атомининг нитроланиш тезлиги иккиламчиникига караганда 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 суяқ 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.

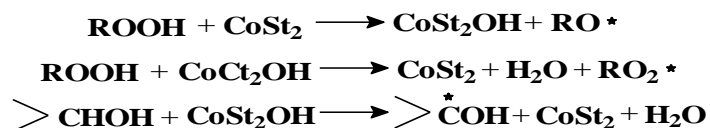
Қуйидаги реакциялар бўйича нитрозилсульфат кислотадан олинган нитрозилхлорид ёрдамида циклогексанни фотонитрозолаш билан капролактамини ҳосил қилиш усули ишлаб чиқилган:



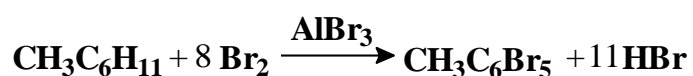
**Оксидланиш.** Амалда капролактамининг ҳаммаси найлон – 6 ни олишга сарфланади. Найлон – 6 найлон – 6,6 билан бир қаторда синтетик толаларни ишлаб чиқаришда қўлланиладиган муҳим полиамидлардан бири ҳисобланади.

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





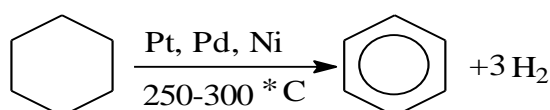
**Қайта бромлаш.**  $\text{AlBr}_3$  иштирокида Густавсон-Коновалов усули бўйича қайта бромлаш реакцияси циклоалканларни шу қаторда мураккаб (гибрид) структураларни ҳам аниқлашда қўлланилади. Дастлаб текширилаётган фракциядан алкенлар ва аренлар сульфолаш реакцияси билан ажратиб чиқарилади, сўнгра циклоалкан ва алканларнинг аралашмасига бром таъсир эттирилади.



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

**Ўрин олиш.**  $\text{C}_5$  ҳалқадан бошлаб циклоалканлар кучланишдан нисбатан ҳоли бўлганлиги учун улардаги  $\text{C}-\text{C}$  боғларнинг реакцион 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:

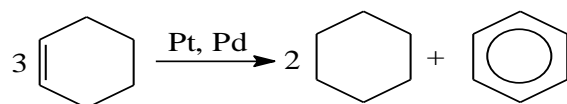


Метилциклогексаннинг дегидрогенлашидан толуол, этилциклогександан - этилбензол, диметилциклогександан - ксилол ҳосил бўлади. Метилциклопентан аввал циклогексанга изомерланади. Алкилциклопентанлар

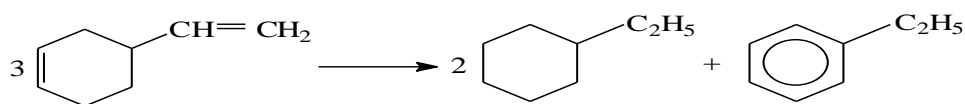
ва алкилциклогексанларнинг молекуляр массаси ортиб бориши билан уларни ароматлаш осонлашади.

Шароити ва қўлланиладиган катализаторга қараб қуйидаги реакциялар содир бўлади.

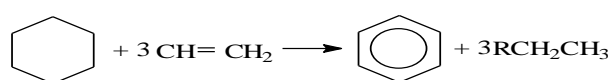
**1. Битта модданинг молекулалари орасида водороднинг қайта тақсимланиши:**



Реакция хона ҳароратида платинали 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:

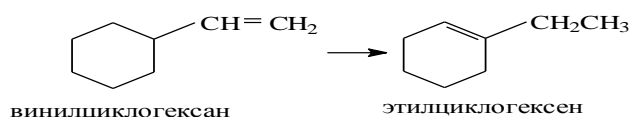


**2. Турли моддаларнинг молекулалари орасида водороднинг тақсимланиши.** Бу реакцияда бир модда молекулалари водороднинг донорлари бўлса, бошқа модда молекулалари эса акцепторларидир. Циклоалкан донор, алкан ва алкенлар эса акцептор:



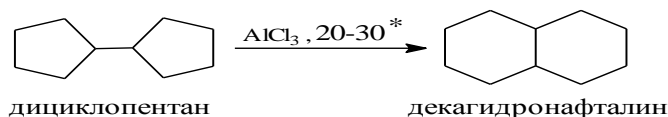
Реакция углерод-углерод боғлари бўйича одатдаги гидрогенлаш катализаторлари бўлган платина, палладий, никель, мис иштирокида тезлашади. Бу реакциялар алюмосиликатларда каталитик крекинг пайтида содир бўлади.

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

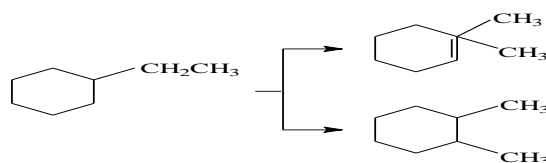




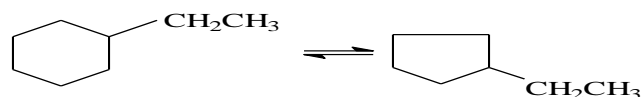
Термокатализда нафтен углеводородларининг изомерланиш реакциялари анча барқарор бўлган изомерларни ҳосил қилиш билан боради:



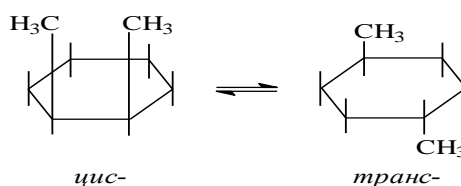
Циклоалканлар изомерланишининг учта тури мавжуд: халқадаги углерод атомларининг сони ўзгармаслиги билан боғлиқ структурали:



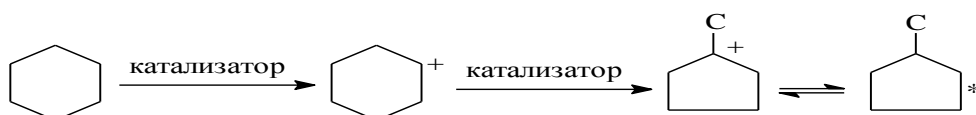
Халқанинг ўзгариши билан боғлиқ структурали:



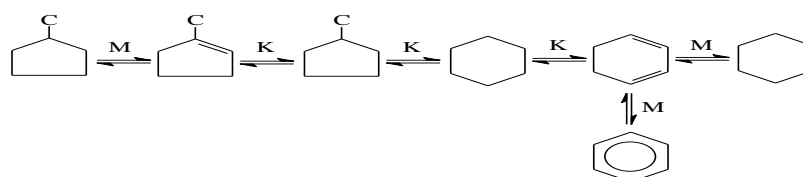
Фазовий геометрик ёки транс-цис- структурали:



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:

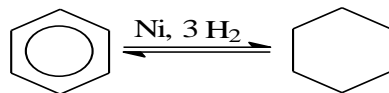


бу ерда М – металл марказлар; К – кислотали марказлар.

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

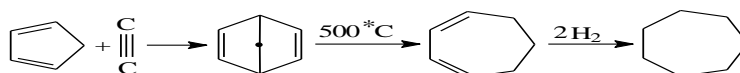
## Циклоалканларнинг олиниш усуллари

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:

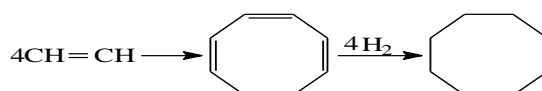


Полиамид толаларини ишлаб чиқариш учун мономерлар синтез қилишда углерод атомларининг сони олтитадан кўп бўлган циклоалканлар (циклопентан, циклооктан, циклододекан) қўлланилади.

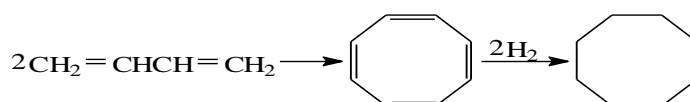
Циклопентанни циклопентадиен ва ацетилендан ҳосил бўлаган бирламчи аддуктни пиролизлаш натижасидаги циклопентадиенни гидрогенлаб синтез қилиш мумкин:



Циклооктанни ацетилендан Реппе усули бўйича циклоолемерлаб олиш мумкин:



Бу мақсад учун 1,3-бутадиенни қўллаш фойдалироқдир:



Циклоалкенларни никелли катализаторда (ташувчи  $Al_2O_3$ )  $100\text{ }^{\circ}C$  да гидрогенлаш миқдорий 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 миқдори тўғрисида тушунча беринг?
10. Йўлдош газлар деганда нимани тушунасиз?
11. Нефт газ конденсати нима дегани?
12. Нефтни енгил фракцияси углеводородларини айтинг?
13. Қаттиқ 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, 2008
4. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2005.

### **3-мавзу: Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар.**

#### **Режа:**

1. Нефтдан олинган тўйинмаган углеводородлар ҳақида умумий маълумотлар
2. Алкенлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари
3. Алкадиенлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари
4. Аренларнинг турлари, уларнинг нефт ва нефтлар фракцияларидаги миқдори

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

#### **3.1. Нефтдан олинган тўйинмаган углеводородлар ҳақида умумий маълумотлар**

Тўйинмаган бирикмалар ҳам 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 ҳам ашё бўлиб ҳисобланади.

Нефтдан тўйинмаган бирикмалар олиш жараёнларининг икки гуруҳи мавжуд: биринчиси бу бирикмалар қўшимча маҳсулот бўлган жараён, иккинчиси бу бирикмаларни максимал ишлаб чиқаришга қаратилган махсус жараён. Биринчи гуруҳга термик ва каталитик крекинг, риформинг ва нефт қолдиқларини 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 <sub>2</sub>	0,4	1-2	10	1,0-1,5
Алканлар				
CH <sub>4</sub>	16-20	20-30	40-45	8-12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19-20	15-20	6-10	8-10
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	25-28	5-10	1-2	10-15
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5-7	3-5	1-2	20-25
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	9-10	10-15	1-2	8-12
Алкенлар				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2-3	10-15	20-30	2-3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9-10	20-25	12-15	10-15
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9-10	10-15	1-2	15-20
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1-5	-	3-10	-

Тўйинмаган бирикмаларнинг ҳажмий миқдори суюқ 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 кўришиб 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 суюқ маҳсулотларда ҳам тўйинмаган углеводородлар бўлади. Масалан, суюқ фазали термик крекинг билан олинган бензинда тўйинмаган углеводородларнинг масса миқдори 30-35 %, буғ 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 – суюқликлар, 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 суюқликка айлантириш мумкин, бошқа алкенларни суюқликка айлантириш учун юқори ҳарорат таъсир этиб сув билан совутиб туриш керак.

11.2-жадвал

### Газ ҳолдаги алкенларнинг физикавий хоссалари

Углеводород	$t_{кр}$ , °C	$t_{кай}$ , °C	$P_{кр}$ , МПа	Хаво 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 суюқланиш ҳароратига ва юқори зичлик ҳамда синдириш кўрсаткичига эга. Бу пентан ва 1-пентен мисолида 11.2- жадвалда ифодаланган. Тармоқланган алкенлар бошқа изомерларга қараганда юқори зичлик ҳамда суюқланиш ҳароратига ва юқори зичликка эгадирлар. Алкенларнинг цис- изомерлари транс-изомерларига қараганда юқори ҳарорат билан характерланади.

Ацетилен одатдаги шароитда газ;  $-83,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0,1\text{ МПа}$  да конденсацияланади; критик ҳарорати  $35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; критик босими  $6,2\text{ МПа}$ . Бошқа газ ҳолдаги углеводородлар каби ацетилен ҳаво ҳамда кислород билан портловчи аралашмаларни ҳосил қилади, бунда аланга тарқалиши концентрацион чегараси жуда кенг- ҳаво:  $\text{C}_2\text{H}_2$  аралашмасининг ҳажмий нисбати  $1:2,0$  дан  $1:81$  гача бўлади.

Ацетиленнинг портловчилиги унинг баъзи металллар ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ) билан портловчи моддалар-ацетиленидлар ҳосил бўлиши билан кучаяди.

*11.3-жадвал*

### *Суюқ алкенларнинг физикавий хоссалари*

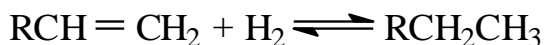
Углеводород	$\rho$ , $\text{кг/м}^3$	$t_{\text{кр}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кай}}$ , $^{\circ}\text{C}$
<b>Пентан</b>	<b>626,0</b>	<b>-129</b>	<b>36</b>
<b>1-Пентен</b>	<b>641,0</b>	<b>-165</b>	<b>30</b>
<b>2,3-Диметил-2-бутен</b>	<b>708,8</b>	<b>-75</b>	<b>73</b>
<b>1-Гексан</b>	<b>674,0</b>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

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

### **3.2. Алкенлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари**

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

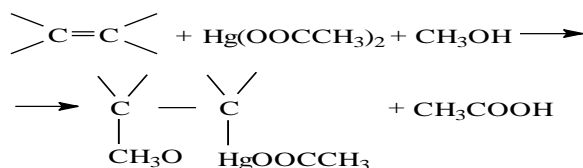
*Водородни бирикishi:*



Алкенларга водороднинг бирикishi 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.

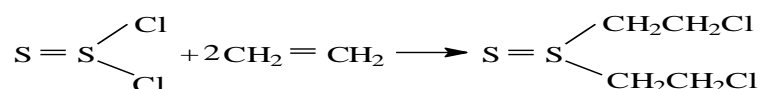
Алкенларнинг симоб (II) – ацетат ва олтингугурт (I) – хлориди билан реакциялари ҳам аналитик аҳамиятга эга.

*Симоб ацетат бирикиши:*



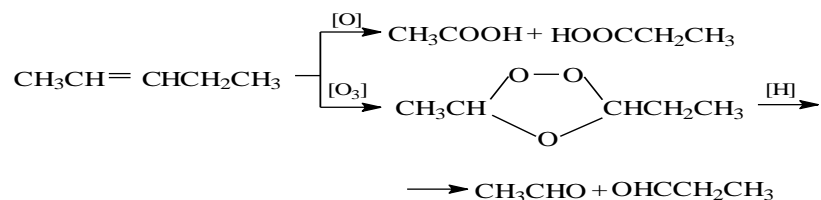
Бу усул алкенларни бошқа углеводородлардан ажратиб тоза ҳолда олишга имкон беради.

*Олтингугурт (I) хлоридини бирикиши:*

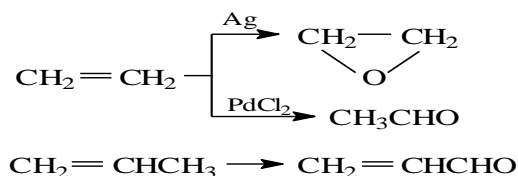


Бу реакция ҳам алкенларни нефт маҳсулотларидан микдоран ажратиб олишга имкон беради.

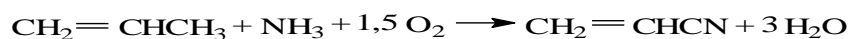
*Алкенларни оксидлаш ва озонлаш.* Бу реакциялар ҳосил бўлаётган маҳсулотларнинг таркибига қараб олефинлардаги қуйи боғнинг ўрнини аниқлашда қўлланилади:



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



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



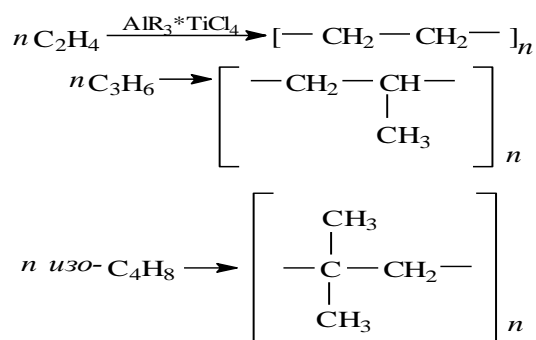
Алкенларни қайта ишлаш саноат жараёнларидан полимерланиш, дегидрогенлаш, хлорлаш ва гидрохлорлаш, гидратациялаш, алкиллаш, сулфоллаш, оксосинтез жараёнларини таъкидлаб ўтиш мумкин.



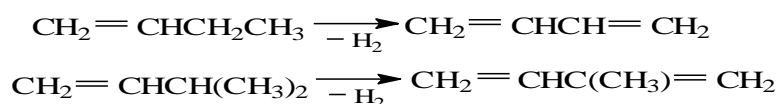
Алкенларни паст молекулали олигомерлар (димер, тример, тетрамерлар)гача полимерлаш реакцияси C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> алкенларни ҳамда бензиннинг юқори октанли компонентини саноат миқёсида ишлаб чиқариш асосида ётади:



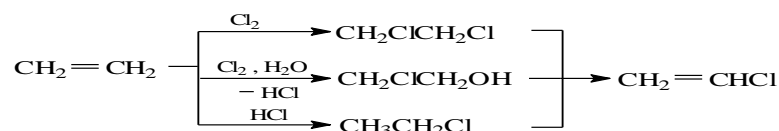
Алкенларни юқори молекуляр полимерларгача полимерланиши муҳим полимер материаллар бўлган полиэтилен, полипропилен ва полиизобутиленларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



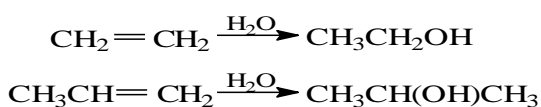
Бутен ва изоамиленларнинг *д е г и д р о г е н л а н и ш и* дан 1,3-бутадиен ва изопрен ҳосил бўлади, бу моддалар эса синтетик каучук ишлаб чиқаришда асосий мономерлардир:



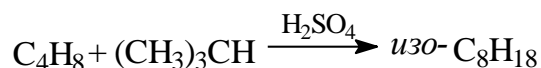
Этилен ва пропиленни *х л о р л а ш* ва *г и д р о х л о р л а ш* баъзи эритувчилар ҳамда оралик маҳсулотларнинг муҳим олиниш усуллари бўлиб ҳисобланади:



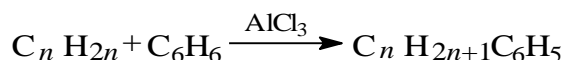
Алкенларни кислотали катализаторлар иштирокида *г и д р а т а ц и я л а ш* реакцияси спиртларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



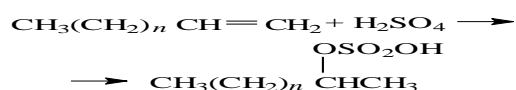
Тармоқланган алканларни алкенлар билан *а л к и л л а ш* натижасида юқори октанли мотор ёқилғиси ҳосил бўлади:



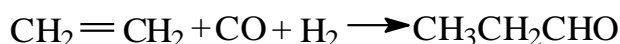
Моноциклик аренларни алкенлар билан алкиллаб алкилбензоллар олинади:



Алкилбензоллар асосий органик синтез саноатининг муҳим хом ашёси бўлиб ҳисобланади. Юқори алкенларга сульфат кислотанинг бирикишидан (*с у л ь ф о л а ш*) сульфат кислотанинг нордон эфирлари бўлган алкилсульфатлар ҳосил бўлади, улар эса синтетик ювувчи воситалар олиш учун қўлланилади:



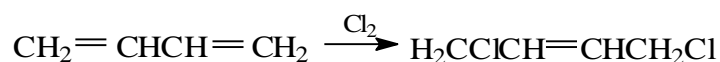
Алкенларни углерод (II) – оксид ва водород билан кобальтли катализатор иштирокида (*оксосинтез*) ўзаро таъсир реакцияси альдегидларни ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга:



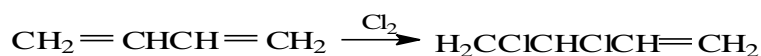
Кейинчалик альдегидлар қайтарилса тегишли бирламчи спиртлар ҳосил бўлади.

### 3.3 Алкадиенлар, уларнинг тузилиши ва хоссалари

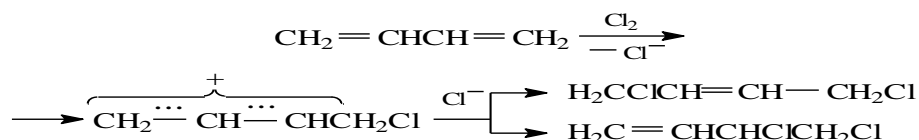
Таъсирлашган кўш боғли бирикмаларнинг асосий хусусиятлари бўлиб, уларнинг ажратилган қуйи боғли бирикмаларга қараганда реакция қобилияти кучлилиги ҳисобланади. Иккита таъсирлашган кўшбоғ ўзини худди яхлит тўйинмаган система каби тутади. Масалан, 1,4-бутадиенни хлорлашда бирикиши 1,4- ҳолатга содир бўлади, 2-3 ҳолатда эса янги кўшбоғ ҳосил бўлади:



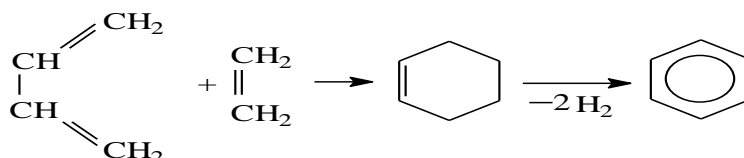
Бутадиеннинг фақатгина кам қисми алкенлар каби реакцияга киришади:



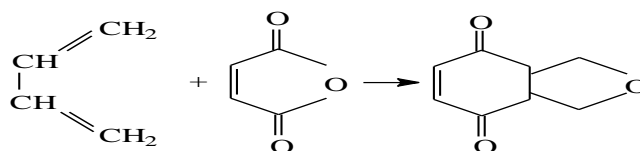
Реакция икки босқичда оралик алил ионининг ҳосил бўлиши билан содир бўлади:



Таъсирлашган кўш боғли алкадиенларнинг махсус реакцияси бўлиб *д и е н с и н т е з и* (Дильс-Альдер реакцияси) ҳисобланади. Бу реакция алкенларни термик қайта ишлаганда аренлар ҳосил бўлиш реакцияси асосида ётади деб каралади:



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



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



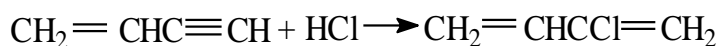
Бу турдаги реакциялар синтетик каучук ишлаб чиқариш асосида ётади. Иккита алкадиен 1,3-бутадиен ва унинг гомологи 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен) кўпроқ саноат аҳамиятига эга.

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

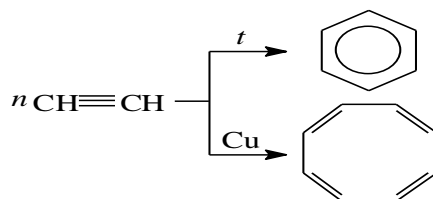
Ацетиленнинг *п о л и м е р л а н и ш и* шароитга қараб турлича кечади. Ацетилен  $\text{CuCl}$  ва  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нинг хлорид кислотадаги эритмасидан  $80^\circ\text{C}$  ҳароратда ўтказилса винилацетилен ҳосил бўлади:



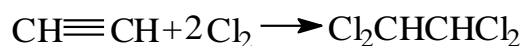
Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга. Виналцетилен HCl ни осон бириктириб олиб хлоропрен (СК мономер)га айланади:



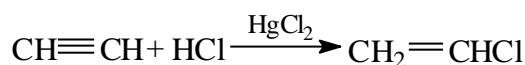
Ацетилен полимерланиб халқали бирикмалар (бензол, циклооктатетраен ва бошқалар)ни ҳосил қилади:



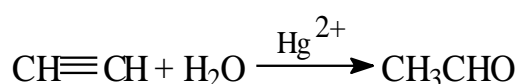
Ацетиленга *галогенни бирикши* реакцияси бир қатор эритувчиларнинг синтез қилишда ишлатилади:



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



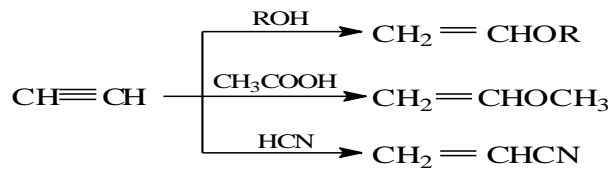
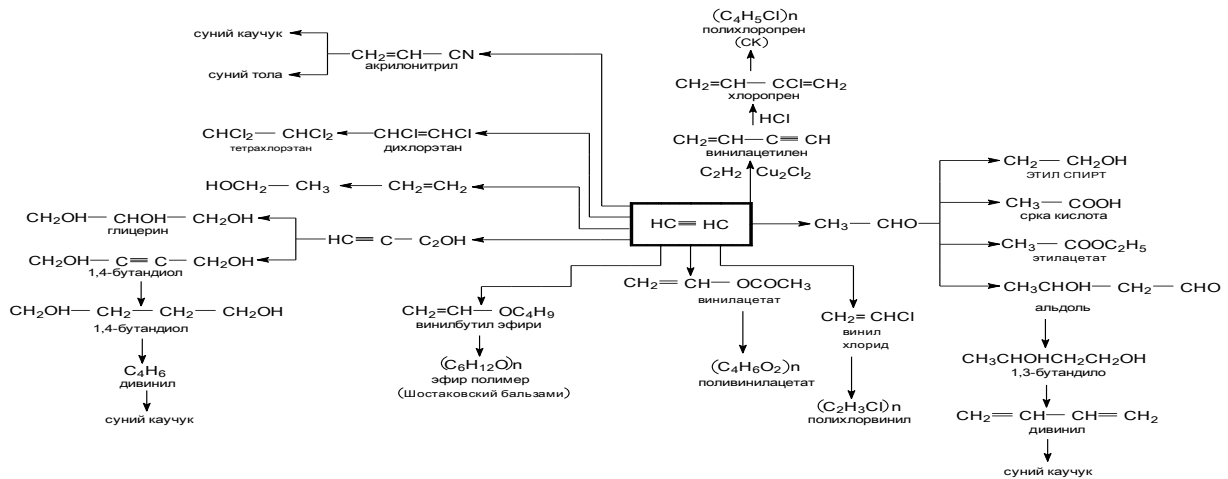
Ацетиленнинг *гидратацияси* дан ацетальдегид ҳосил бўлади. Реакция икки валентли симоб тузлари катализаторлигида боради (бу реакция М.Г.Кучеров томонидан кашф этилган ва унинг номи билан аталади):



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

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

Ацетиленни нефт кимёси саноати микийёсида 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  $\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$ , акрилонитрил  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  лар муҳим аҳамиятга эга.

Карбонилли бирикмалар билан конденсацияси алкиноллар ва гликоллаarning 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, бутадиеен ва бензоллар муҳим аҳамиятга эга. Нефткимёвий маҳсулотларининг кўп қисми шу моддалар асосида ишлаб чиқарилади.

### *Этиленни нефт кимё саноатида ишлатилиши*

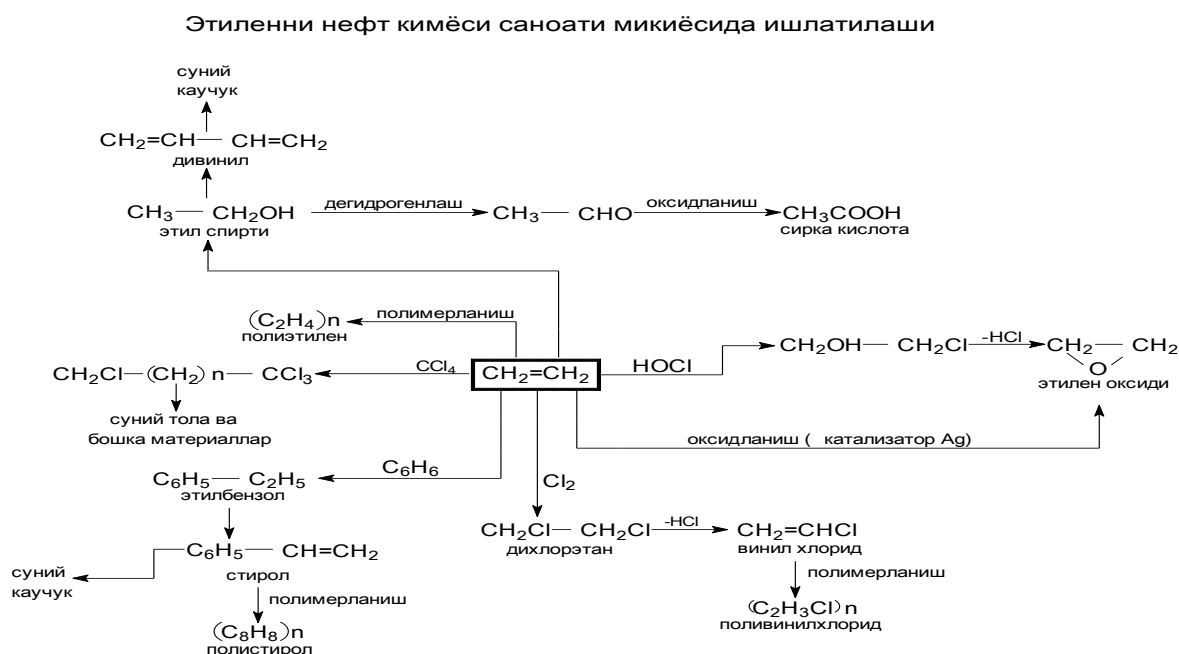
Маҳсулотлар	Истеъмол қилиш, %
Полиэтилен	50,1
Поливинилхлорид ва бошқа этиленни хлорли бирикмалари	18,5
Этилбензол (стирол учун)	8,0
Этиленоксид ва этиленгликол	12,3
Этил спирт Ацетальдегид Винилацетат Пропионли альдегид (ёки кислота) Мустаҳкам маҳсулотлар	11,1

Ишлаб чиқариш ва истеъмол қилиш кўламлари 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 металлоорганик катализаторларини 75-85 °С ва 0,2-0,5 МПа босимда кўллайдилар.

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 гликолар, мураккаб эфирлар, этаноламин ва сирт-фаол моддаларни ишлаб чиқаришда дастлабки материал бўлиб ҳисобланади. Этиленни гидратациялаб бутадиеин ишлаб чиқариш учун қўлланиладиган этил спирти олинади. Аммо бу усул бутан ва бутиленлардан бутадиеин ҳосил қилиш усулига қараганда тежамлилиги камдир. Этил спиртининг келажакдаги ишлатилиш йўналиши бўлиб оқсилли дармон-дорили концентратларни ишлаб чиқариш ҳисобланади.

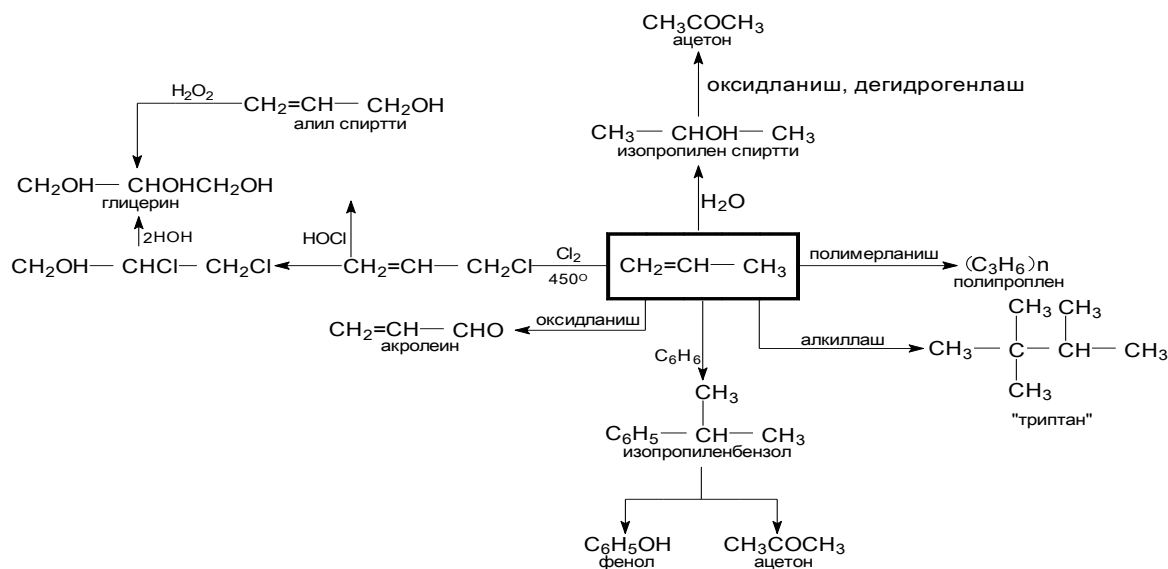


Ҳозирги вақтда пропиленни дунё миқёсида ишлаб чиқариши йилига тахминан 30 млн. тоннани ташкил қилади. Пропиленнинг асосий ишлаб чиқариш усули бу пиролиздир. Пропиленни истеъмол қилиш кўламлари ва ишлатилиш соҳалари тўхтовсиз кенгаяпти. Уни истеъмол қилиш структураси 10.5 жадвалда келтирилган.

**Пропилени истеъмол қилиш структураси.**

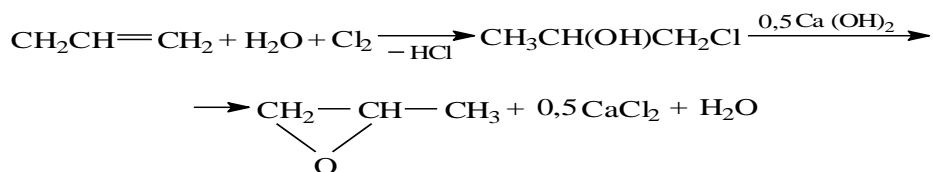
Маҳсулотлар	Истеъмол қилиш, %
Полипропилен	<b>31,3</b>
Акрилонитрил	<b>15,4</b>
Пропиленоксид ва пропиленгликол	<b>11,8</b>
Изопропилбензол (фенол ва ацетон)	<b>8,4</b>
2-Этилгексанол Изопропил спирт Оксо спиртлар Аллилацетат Глицерин Мустаҳкам	<b>33,1</b>

## Пропилени нефт кимёси саноати миқёсида ишлатилаши



Пропиленининг асосий қисми полипропилен ишлаб чиқаришига сарфланади. Пропилен асосида олинган яна муҳим маҳсулот бу акрилонитрилдир. Акрилонитрил синтетик тола ва каучук олиш учун мономердир. Унинг амалдаги ягона олиниш усули бўлиб пропиленни оксидловчи аммонолизи ҳисобланади. Пропилени оксид хлоргидринли усул билан олинади:





Этилбензол ва пропиленнинг биргаликдаги оксидланиш усули кенг қўлланилади. Пропилен оксиди полиуретанлар, пропиленгликол, сирт-фаол моддалар ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

Пропиленни сульфат кислотали гидротацияси билан изопропил спирти олинади ва у пергидрол, ацетон, иккиламчи алкилсульфатлар, гидротормозли суюқлик олишда қўлланилади. Пропиленнинг кўп миқдори бутил спиртларини ишлаб чиқаришда сарфланади, улар эса ўз навбатида пластификаторлар (дибутилфталат), локлар, бўёқлар, эритувчилар олиш учун қўлланилади. Пропилендан оксосинтез йўли билан олинган мой альдегиди 2-этил-гексанони олишда дастлабки модда бўлиб ҳисобланади. 2-этилгексанол эса ўз навбатида пластификаторлар ва синтетик мойлар олишда қўлланилади.

C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> алкенларни пиролизли қурилмаларда алканларни дегидрогенлаб ёки каталитик крекинг газларидан оладилар. Бутенлар асосида бутадиен, метилэтилкетон ва полимерланиш ҳамда сополимерланиш маҳсулотларини ишлаб чиқарадилар. Изобутилендан бутилкаучук, изопрен, метил-учламчи-бутилэфир, полиизобутилен, алкилфенолли қўндирмалар ва бир қатор бошқа маҳсулотлар олинади. Пентенлар изопрен ва амил спиртларини ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Алкадиенлар – 1,3-бутадиен ва 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен) - турли полимер материаллар, айниқса синтетик каучук ишлаб чиқаришда муҳим мономерлардир.

Бутадиеннинг асосий ишлаб чиқариш усуллари бу бутанни бир ёки икки босқичда дегидрогенлаш, бутенларни дегидрогенлаш, C<sub>4</sub> пиролиз фракциясидан ажратиб олиш ва Лебедев усули (этил спирти асосида). Охириги усул эскирган бўлганлиги сабабли бу усулга асосланган ишлаб чиқаришнинг ҳажми қисқараяпти. Пиролиз жараёнидаги хом ашёдан бутадиенни олиш жараёни тежамлироқдир.

Бензинни пиролизлаганда ҳосил бўладиган C<sub>4</sub> фракцияси қуйидаги массали таркибга эга, % :1,3-бутадиен-48; изобутен-22; 1-бутен-14; 2-бутен-11. Пиролиз газларидан ажратиб олинган бутадиеннинг таннархи бутаннинг икки босқичли каталитик дегидрогенлаши билан ҳосил қилинган бутадиеннинг таннархидан 40 % камдир. Россияда пиролизлаш усули ҳам кенг тарқалмаган, чунки бу усул учун хом ашё бўлиб енгил углеводородлар ҳисобланади 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.

Келажакда бутадиеннинг олиниш 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<sub>5</sub> фракциясини комплекс қайта ишлаш, этиленни пропилен билан содимерлаш тҳамда ацетон ва ацетилен асосидаги синтез билан олинади. Юқори алкенлар (C<sub>5</sub> дан юқори) бензиннинг юқори октанли компонентлари бўлиб ҳисобланади ҳамда нефткиёвий синтезда бвувчи моддалар синтез қилиш мақсадида бензолни алкиллаш учун, оксосинтезда хом ашё сифатида қўлланилади.

### **3.4.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

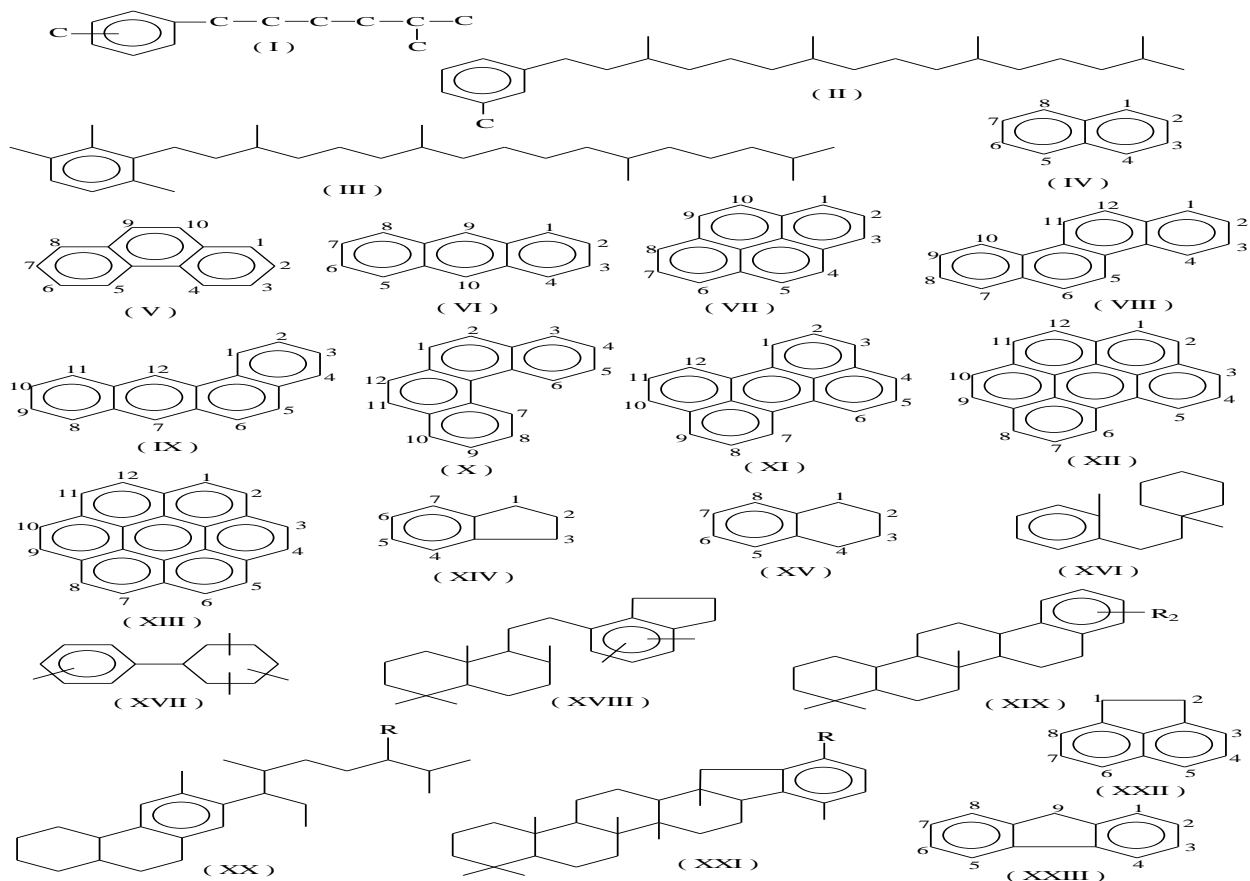
нефтларда 37,4 % ни, ўртача парафинли нефтларда 30,6 % ни, юқори парафинли нефтларда 20,8 % ни ташкил этади. Қаттиқ углеводородлар миқдори кам парафинли нефтларда 1,0 % дан кам эмас, ўртача парафинли нефтларда 1,0 дан 7,0 % гача, юқори парафинли нефтларда 7,0 % дан ортиқ миқдорини ташкил этади.

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

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

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, халқага боғланган ўринбосарлар сони ортиши билан ортади, алкил занжири узунлиги ортиши билан камаяди. 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 маротаба камдир.

Бензолнинг  $C_{10}$  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 хатто алкил ўринбосарли изопрен структурали II тур бензол ҳосилалари топилди. Бу углеводородлар  $\beta$ -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)  $C_{19}$ - $C_{20}$  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  $C_{19}$ - $C_{35}$  биомаркер таркибли бирикмаларни ўргандилар.

Нефтни керосин фракцияси нафталин (IV) ва унинг гомологларини 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 халқали 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 халқали аренлар – пирен (VII), хризен (VIII), 1,2-бензантрацен (IX), 3,4-бензфенентрен (X) топилди. Гибрид углеводородлар 1-3 та ароматик ва бир нечта тўйинган халқа сақлаши мумкин. Аренларнинг алкил ҳосилалари 5-7 та конденсирланган ароматик халқали: перилен (XI), 1,12-бензперилен (XII), коронен (XIII) идентификацияланганлиги тўғрисида маълумот бор.

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

Моддалар	фоизи	Моддалар	фоиз и
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 учта 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) энгил 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 саклайди.

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.  $\alpha$ -метил(диметил) алмашинган структуралар нефт кам ҳосил бўлганда, нефтни катаген нуқтаи назаридан  $\beta$ -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.** Аренлар алканлар ва циклоалканларга қараганда сезиларли даражада юқори зичлик ва синдириш кўрсаткичига эга. Аренлар молекуласи куч майдонида буғланиш иссиқлиги нисбати ёки молекула юза майдони ва ҳажми бўйича таъсирлашув эркин энергияси тўйинган углеводородларга қараганда юқорилиги билан тавсифланади. Шунинг учун аренлар кутбли адсорбентларга яхши адсорбцияланади ва кўпчилик кутбли эритувчиларда танлаб эрийди. Нефтда оз миқдорда учрайдиган баъзи аренларнинг физикавий хоссалари 10.1-жадвалда келтирилган.

### Аренларнинг физикавий хоссалари

Углеводород	$\rho^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$t_{\text{кайн}}$ , °C 0,1 МПа	$t_{\text{кр}}$ , °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	-
Изодурол (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 аренлар, балки тўйинган углеводородларга солиштирилганда



молекуланинг кичик куч майдони билан тавсифланади. Бирикмаларнинг ўзаро эрувчанлиги, коида 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, дурул эса- бошқа ассиметрик тетраметилбензолларга нисбатан юқори суюқланиш ҳароратига эга. Симметрик бензол молекуласига бирта метил гуруҳи киритилса, унинг кристалланиш ҳарорати 100 °С га камади. Антрацен турдаги чизиксимон аннелирланган бензол ҳалқали конденсирланган аренлар фенантрен турдаги ангуляр изомерларга нисбатан сезиларли даражада юқори суюқланиш ҳароратига эга.

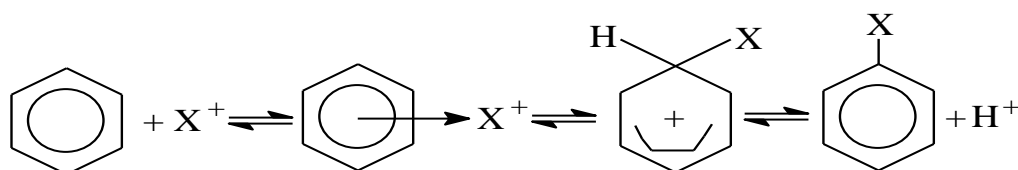
Аренларнинг изомерларида қайнаш ҳарорати сезиларсиз даражада фарқ қилиди. Юқори дипол моментига эга қатор алкил гуруҳли изомерлар қайнаш ҳарорати қуйидаги қатор бўйича амалга ошади (*o*-ксилол, гемимеллитол, пренитол).

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

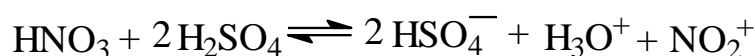
Аренлар юқори детонация барқарорлиги – юқори октан сонини намоён қилади. Аренларнинг молекуляр массаси ортиши уларнинг детонация барқарорлигига кам таъсир этади. Мета – ва пара- ҳолатдаги метил гуруҳи миқдори октан сони ортишига, орто - ҳолатдагиси эса камайишига олиб келади. Аренлар кичик цетан сонини қиймати, алангаланиш ёмонлиги билан тавсифланади. 1-метилнафталиннинг цетан сони нолга тенг. Шунинг учун тез юрадиган дизелларда аренлар миқдори юқори бўлган ёқилғи қўлланилмайди. Нефтдаги гетероатомли бирикмаларнинг  $\pi$ -комплекслар ҳосил қилиши ёки молекулаларнинг ўзига хос таъсирлашувидан бир-бири билан ассоциаланиши натижасида аренлар водород боғларини ҳосил қилиш қобилиятига эга.

Полиҳалқали аренлар игнасимон ёки юпка қаватли структурали элементлар ҳосил қилиш қобилияти мавжуд. Ҳосил бўлган устмолекуляр тузилиш изотроп массадан катта тартиблилиги, зичлиги ва эритувчиларда кам эриши билан фарқ қилади.

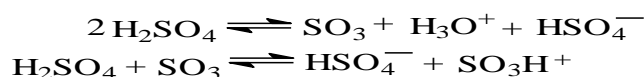
**Кимёвий хоссалари.** Аренлар учун электрофил алмашиниш реакциялари: нитролаш, сульфолаш, галогенлаш, Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш ва ациллаш, нитрозириллаш ва бошқалар тавсифлидир. Бу реакцияларнинг механизми бир хил:



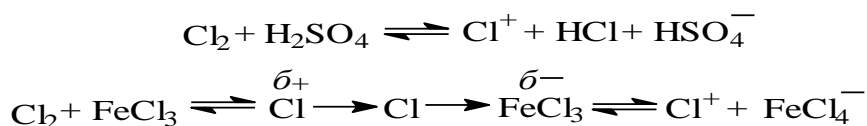
Электрофил алмашиниш кислотали – асосли реакция бўлиб, унда хужум қилувчи электрофил заррача  $X^+$  қайта тикланади. Нитролаш реакциясида нитрат ва сульфат кислота таъсирлашувидан ҳосил бўлган нитроний катиони электрофил ҳисобланади:



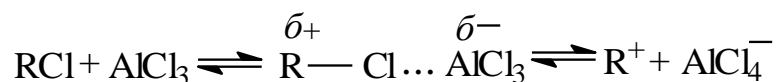
Сульфолашда концентранган сульфат кислота ионланишидан ҳосил бўлган  $\text{SO}_3$  электрофил реагент, олтингугурт атоми ёки  $\text{SO}_3\text{H}^+$  электрофил ҳисобланади.



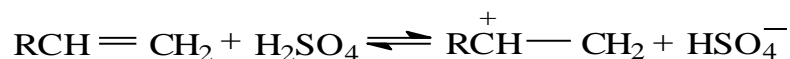
Галогенлашда кучли кислоталар ёки Льюис кислоталари ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  ва ҳ.к.) иштирокида мусбат зарядланган галоген иони ҳосил бўлади:



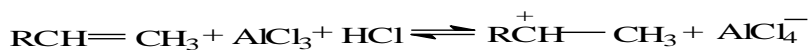
Фридель-Крафтс бўйича алкиллашда Льюис кислоталари катализатор сифатида иштирок этади, карбкатион ионланиши натижасида дастлаб алкилгалогенидлар қутбланган комплексларни ҳосил қилади:



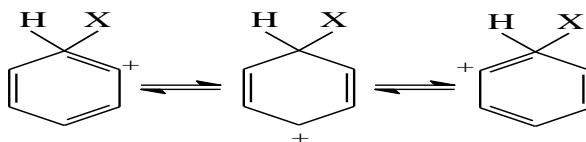
Алкенларни алкиллашда ҳам карбокатион ҳосил бўлади:



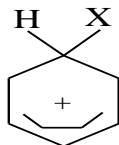
Ёки апротон кислоталар сокатализатор сифатида иштирок этади:



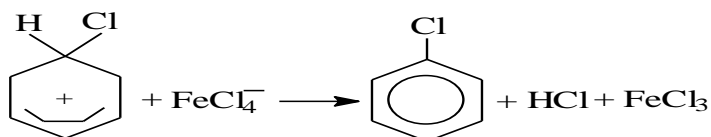
Юқорида кўрсатилган электрофил  $\text{X}^+$  тезда ароматик бирикма молекуласи билан  $\pi$ -комплексни, сўнгра улар изомерланиб бир неча барқарор  $\sigma$ -комплексни ҳосил қилади.  $\sigma$ -комплексда электрофил реагент молекула билан ковалент боғ орқали боғланган. Натижада ароматик ҳалқада тўлиқ 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:



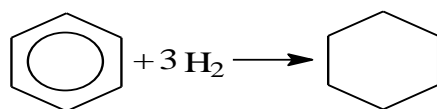
Реакциянинг охириги босқичи  $\sigma$ -комплексдан протон ажралиб чиқиши билан алмашинган арен молекуласи ҳосил бўлади, масалан:



Швед кимёгари Л. Меландер электрофил алмашиниш реакцияси механизмини ўрганишда изотоп усулини қўллади. Нишонланган дейтрий ва третийли бирикмаларда ҳам алмашиниш реакцияси водород сақлаган анологлари 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

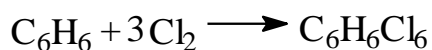
реакциясининг охирги босқичи протон ажралиши белгиланган чегара эмас. Тегишлича, нисбатан секин босқич, ҳал этувчи босқич оралиқ бирикманинг ҳосил бўлиш босқичи ҳисобланади. Маълумки,  $\pi$ -комплекс ҳосил бўлиши-тез жараён, шундай қилиб энг секин борадиган босқич  $\pi$ -комплекснинг  $\sigma$ -комплексга изомерланишидир.

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

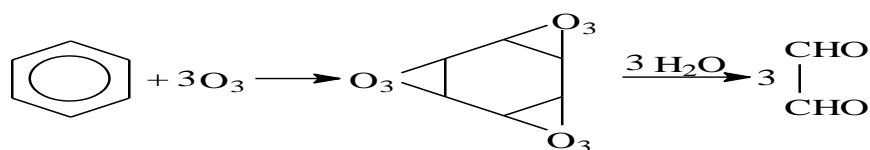


Бензол, циклогексен ва стиролнинг нисбий гидрогенланиш тезлиги тегишлича 1, 150 ва 900 га тенг.

Бензолга галогенлар бирикиш реакцияси эркин радикали механизмда суюқ фазада фотохимёвий усул ёки инициаторлар иштирокида боради:



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

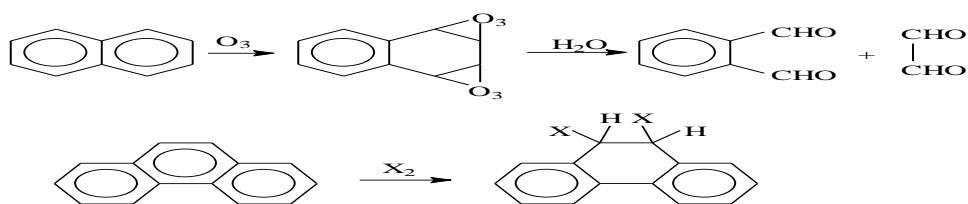


Нафталин ва полиҳалқали углеводородлар – фенантрен, антрацен, хризен, пирен ва бензол Хюккел қоидасига бўйсунди, боғланмаган молекуляр орбиталларда  $(4n+2)\pi$  электронларни сақлайди. Бу углеводородларнинг молекулалари текис бўлиб, улар учун юқори кучланганлик энергия қиймати ва аренларнинг комплекс хоссалари тавсифлидир. Гоҳида бу углеводородларнинг ҳаммаси бензол каби электрофил алмашиниш реакциясига осон киришади.

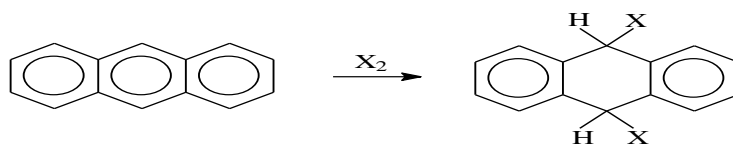
Ҳамма конденсирланган аренлар юқори ёки қуйи даражада тўйинмаган бирикмаларга яқинлашади. Нафталин бензолга нисбатан етарли даражада кам барқарор ва юқори реакцион қобилиятлидир. Бензол молекуласида ҳамма

углерод-углерод боғлари тенг қийматли, нафталин молекуласи ва полиҳалкали 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 куйидагича:  $352 - 151 \cdot 2 = 50$  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 бормокда.

*Аренларни ишлаб чиқаришининг 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 куввати 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<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 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 капролактама ва адипин кислотаси олинади. Рутений катализаторлари иштирокида бензолни бир босқичда гидрогенлаб олинган циклогексан асосида капролактама саноати истиқболли ҳисобланади.

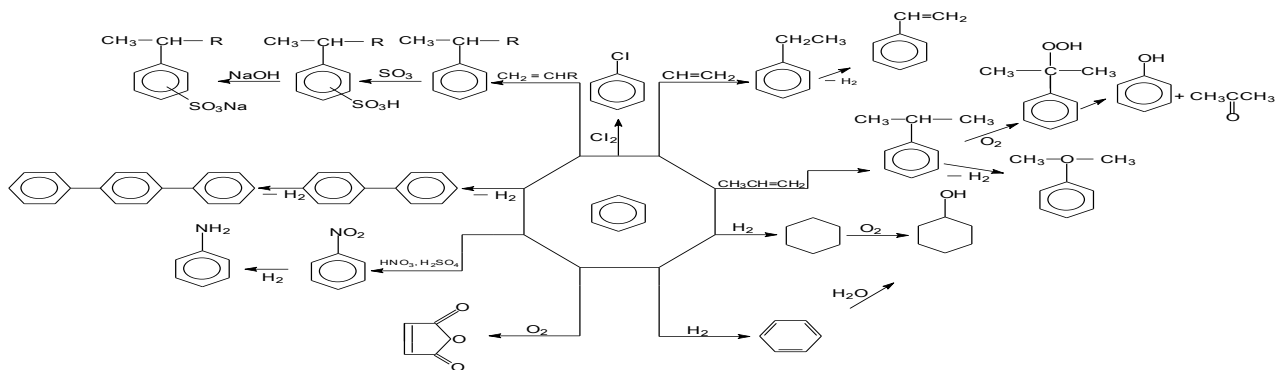
Бензолни оксидлашни давом эттириб малеин ангидрид олинади. Бу усулнинг қулайлиги бутанни оксидлагандагига қараганда маҳсулотни аралашмалардан тозалаш оддийдир.

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

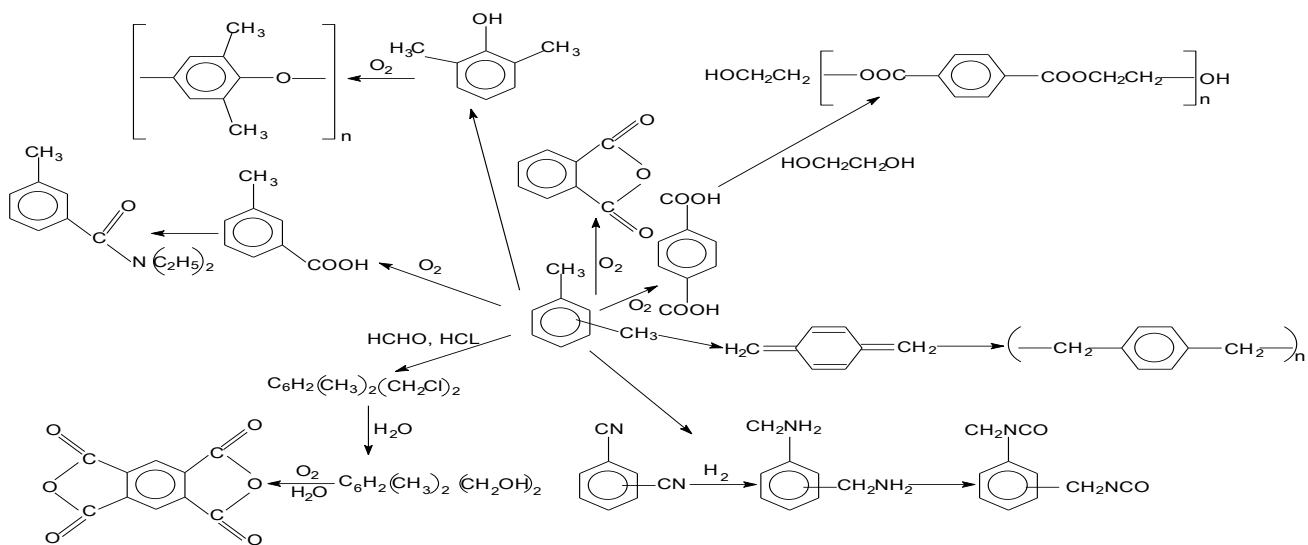
Бензолни буғ фазада каталитик гидрогенлаб (Cu ва Co катализатори иштирокида) бифенил ва *n*-терфенил олинади, уларни юқори ҳароратда иссиқлик ташувчилар сифатида ишлатилади.

Нефт кимё саноатида толуолни ишлатишнинг асосий йўналишлари 10.1 - схемада келтирилган. Ишлаб чиқариладиган толуолнинг 15 % га яқини углерод

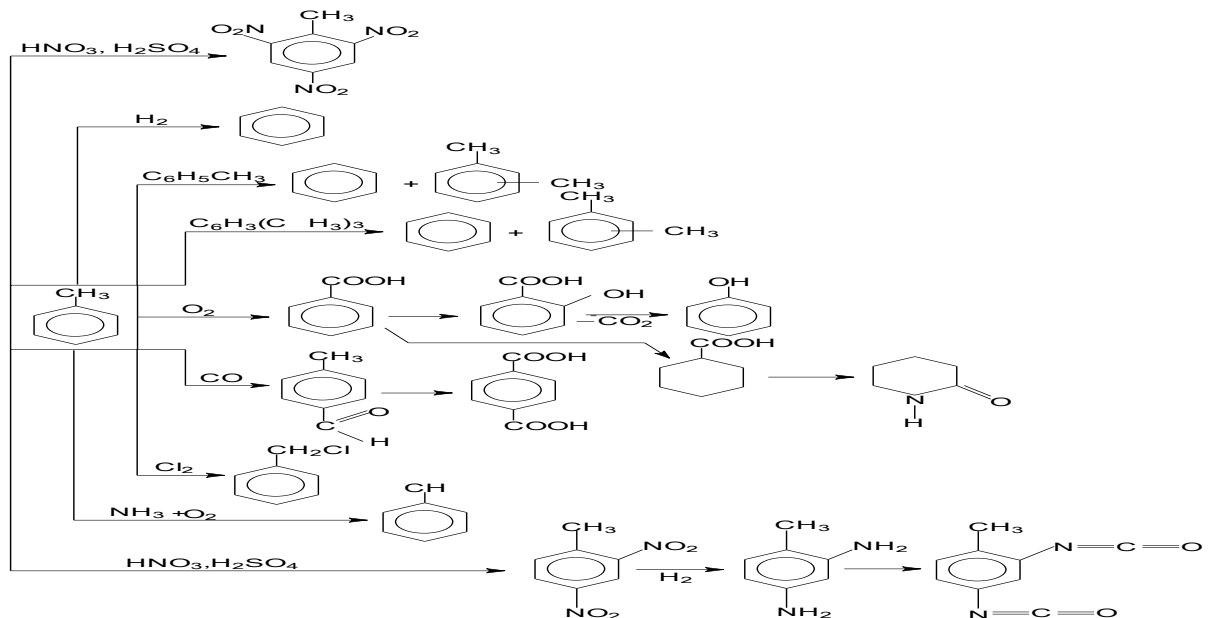
бўлмаган органик бирикмаларни синтези учун хом ашё сифатида ишлатилади. Толуолнинг маълум қисми бензол ва ксилолларни гидродеалкиллаш, метил гуруҳни диспропорционирлаш ёки аренлар  $C_9$  иштирокида трансалкиллашда ишлатилади. Толуол эритувчи ва бензинга юқори октанли қўшимча сифатида кенг қўлланилади.



10.1-схема. Нефтикимё саноатида бензолни ишлатилиши соҳалари



10.2-схема. Нефтикимё саноатида ксилолни ишлатилиши соҳалари



### *Нефтикимё саноатида толуолни ишлатилиши 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 капролактам олинади. Бензой кислотани мис (II)-тузлари иштирокида оксидлаб салицил кислота ва уни декарбосиллаб охирида фенол олинади (10.3-схема).

*n*-толуол альдегид толуолни борфторводород кислота иштирокида карбониллаб олинади, сўнгра альдегидни оксидлаб терефтал кислотаси олинади. Толуолни хлорлаб бензилхлорид олинади, уни оксидловчилар иштирокида аммолиз 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 ишдатилади, фтал ангидриднинг 75,0 % *o*-ксилолдан ва 25,0 % нафталинни оксидлаб олинади (9.2-схема).

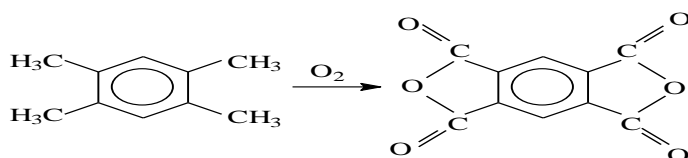
*n*-Ксилол катта қисми терефтал кислотаси ва этиленгликолдан полиэтилентерефталат олишда, ундан лавсан ишлаб чиқаришда ишлатилади. *n*-



Ксилолдан *n*-ксилилен ва ундан 220 °C ҳароратга чидамли полимер поликсилилен олинади.

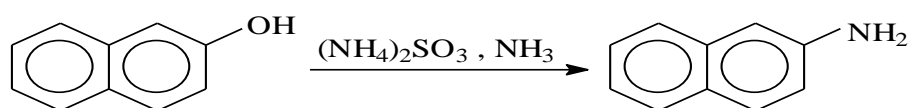
*m*-Ксилол асосан *o*- ва *n*-изомерларга изомерланади. *m*-Ксилолни оксидловчилар иштирокида аммолиз қилиб изофталонитрил, сўнгра *m*-ксилилендиамин, унинг асосида *m*-ксилилендиизоцианат ва полиуретанлар олинади. *m*-Ксилолни оксидлаб *m*-толуол кислотаси ва ундан репеллент сифатида ишлатиладиган *N,N*-диэтил-*m*-толуамид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

Пиромеллит диангидрид асосан бошқа усулда дуролни оксидлаб олинади:



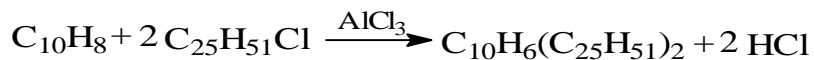
Аренлардан C<sub>9</sub> кенг қўлланилмоқда. Псевдокумолни оксидлаб ҳароратга барқарор пластмасса саоноати учун ишлатиладиган тримелит ангидрид олинади. Шунингдек псевдокумол асосида бўёқлар ва витамин Е синтез қилинади. Мезитиленни оксидлаб тримезин кислотаси ва унинг асосида полимер материаллар ишлаб чиқарилади. Мезитиленни нитролаб, сўнгра нитроҳосилани қайтариб бўёқ саоноати учун ярим маҳсулот мезидин синтез қилинади.

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



Нафтол ва аминсульфо кислоталар азобўёқлар саоатида қўлланилади.

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

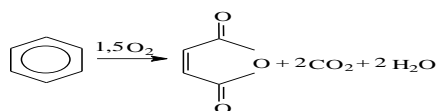


Нафталиннинг 2,6-диалкил ҳосиласини оксидлаб полимер толалар саноати учун ишлатиладиган нафталин 2,6-дикарбон кислота синтез қилинади. Алкил нафталинларга кислотали катализаторлар (масалан, чумоли кислотаси) иштирокида формальдегид таъсир эттириб термопластик қатрон ҳосил қилинади.

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

**Аренларни оксидлаш.** Кислород сақлаган ароматик бирикмаларни олиш учун буғ фазали ва суюқ фазали 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)  $\text{CO}_2$  ва  $\text{H}_2\text{O}$  гача тўлиқ оксидланиши. Малeин 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.

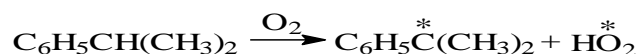
**Изопропилбензол (кумол)ни оксидаб фенол ва ацетон олиш.** Г.П. Сергеев, Б.Д. Куржалов, Р.Ю. Удрис кумол усули бўйича оксидланишни амалга оширишни ишлаб чиқдилар.

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

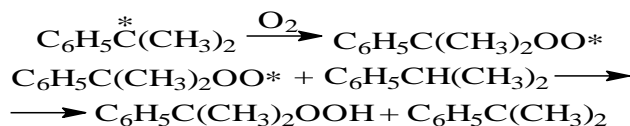
1) сувли ишқорли эмульсияда 130 °С ҳарорат ва 0,5 – 1 МПа ҳаво кислороди иштирокида 25 % конверциягача амалга оширилади;

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 углеводород 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



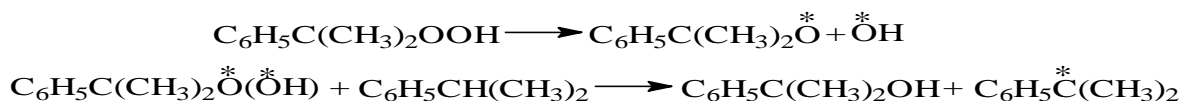
Занжирнинг ўсиши



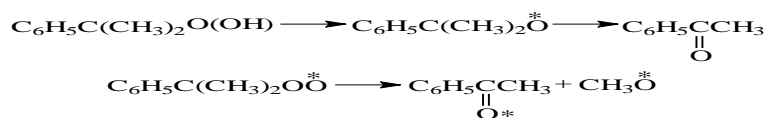
Занжирни узулиши



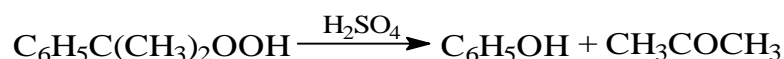
Нисбатан юқори ҳароратда кумолнинг оксидланиш реакцияси тармоқланган занжирли механизм бўйича амалга ошади.



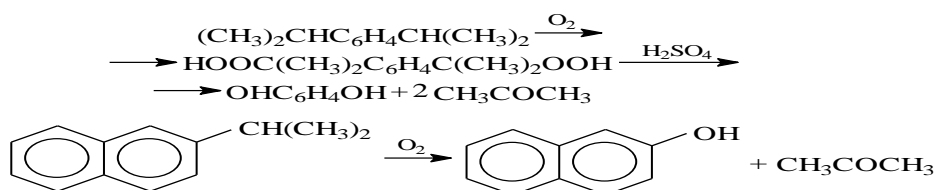
Оксидланиш маҳсулотлари ичида ацетофенон борлиги аниқланди. У гидропероксидларнинг, шунингдек бевосита пероксид радикал-ларининг парчаланишидан ҳосил бўлади:



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



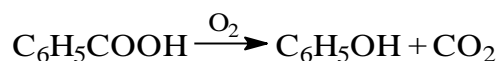
Бензолнинг бошқа гомологлари алкилнафталинлар кумолга ўхшаб оксидланиб, гидропероксидларни ҳосил қилади. Масалан, *n* – цимол оксидланиши оралиқ маҳсулот *n* - цимол гидропероксиди парчаланиш босқичи орқали *n* -крезол олинади. *n*-диизопропилбензол оксидланганда гидрохинон, β – изопропил нафталин оксидланганда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



Нафталиннинг каталитик оксидланиши ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) буғ фазада борганда фтал ангидрид олинади. У алкид ва полиэфир қатрон саноатида, поливинилхлорид учун платификатор ва бўёқлар синтези учун ишлатилади.

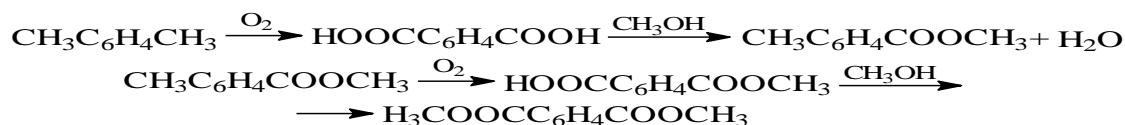
**Толуолнинг оксидланиши.** Капролактама саноатида кизиқарли усуллардан бири толуолнинг оксидланиши ҳисобланади. Толуолнинг суюқ фазада каталитик оксидланиши (кобальт ёки марганец органик тузлари)  $150-170^\circ\text{C}$  ва  $1 \text{ МПа}$ да борганда бензой кислотаси ҳосил бўлади. Толуолни оксидлаш кобальт ацетат иштирокида  $70-90^\circ\text{C}$  ҳароратда кислороднинг сирка кислотасидаги эритмасида олиб бориш модификацияланган усул ҳисобланади. Бензой кислота чиқими  $85-90\%$  га тенг. Сўнгра бензой кислотаси нодир металллар катализаторлигида суюқ фазада гидрирланади. Ҳосил бўлган циклогексан карбон кислотаси нитразил сульфат кислота  $(\text{NO})\text{HSO}_4$  билан ишлов берилади ва капролактама олинади.

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

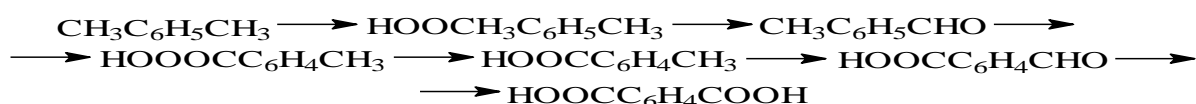


**Этилбензолни оксидлаш.** Этилбензолни суюқ фазада марганец ацетат иштирокида ҳавода оксидлашни юқори чиқимда ацетафенон олиш учун ишлатиш мумкин. Бу стирол олишнинг саноат усулини бир босқичи ҳисобланади.

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



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



n-ксилолни оксидланиш жараёни монокарбон кислота муҳитида катализатор – оралик ўтиш металл тузлари (Co, Mn) иштирокида ва бром сақлаган қўшимча промотор иштирокида олиб борилади. n-ксилолнинг оксидланиши сирка кислота муҳитида 195 - 205 °С ва 1,5 МПа гача босимда олиб борилди. Киритилган промотор ва катализатор миқдори 0,45 % масс. га тенг. Терефтал кислотанинг чиқими 94-95 % га етади ва унинг тозалиги 99 % га тенг. n-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.

m-ксилолни оксидлаш 160 °C ҳароратда ва 1,5-2 МПа босимда марганеацетат ва кобальт бромид иштирокида олиб борилганда изофтал кислотаси ҳосил бўлди. Жараён сирка кислотаси эритмасида олиб борилди. o-ксилолни оксидлаш натижасида фтал ангидрид ҳосил қилинди.

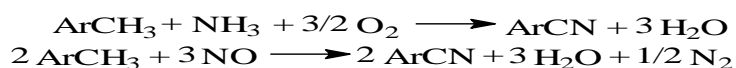
**3- ва 4-метилбензолларнинг оксидланиши.** Псевдокумол, мезити-лен, гемимеллитол оксидланганда бензол трикарбон кислота ҳосил бўлади. Дурол, изодурол ва перинитол оксидланганда тетракарбон ароматик кислотани олиш мумкин.

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.** Аренларнинг аммиак иштирокида оксидланиши буғ фазада 400-550 °C 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 мустаҳкамлаш 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. Суяқ алкенларнинг физикавий хоссаларини изоҳланг?

5. Алкенларни кимёвий хоссаларини тушунтиринг?
6. Диен синтези деганда нимани тушунаси?
7. Алкинларни кимёвий хоссалари тўғрисида тушунча беринг?
8. Виниллаш деганда нимани тушунаси?
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, 2005.
4. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2000.

### **4-мавзу: Нефт таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар.**

#### **Режа:**

1. Гетероатомли бирикмалари ҳақида умумий маълумотлар
2. Нефт ва нефт маҳсулотларини олтингугурт сақлаган бирикмалари
3. Нефтларда азот сақлаган бирикмалар

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

#### **4.1. Гетероатомли бирикмалари ҳақида умумий маълумотлар**

Барча нефтларда углеводородлар билан бир каторда 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 фарк 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 ҳосилали ва 1-этил ҳосилали),  $C_{11} - C_{15}$  изопреноид кислоталар, циклопентанкарбон кислоталар ва уларнинг моно-, ди-

ва учметил ҳосилали гомологлари, циклогексанкарбон кислота ва унинг моно- ва триметил ҳосилали гомологлари, ҳамда турли циклопентилсирка кислоталар ва циклопентилпропион кислоталар,  $C_8$  – 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  $\beta$  - нафтол ҳамда бошқа мураккаброқ 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 радикаллариغا эга) кислоталарни ўз ичига олади. Бензинли фракцияларда фақат алифатик кислоталар учрайди, чунки оддий алициклик ва ароматик кислоталар 200 °С 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.

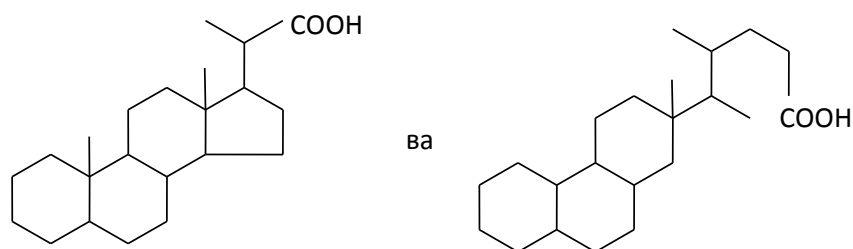
Алициклик кислоталар нафтен асосли нефтлар учун айниқса хосдир. Уларнинг миқдори турли нефтларда 0,03 дан 3,0 % гача ўзгаради.

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.

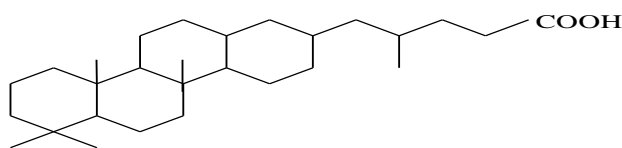
Нефтларда молекуласида 1-дан 5-гача полиметилен ҳалқаларни сақлаган нафтен кислоталар аниқланган. Моно- ва бициклонафтен кислоталар асосан

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*-алмашилиш).

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



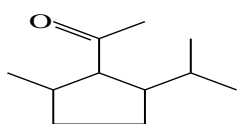
Бундан ташқари нефтнинг асфальт-смолали қисми алфальтоген кислоталарни сақлайди, бу бирикмалар таркибида кислороддан ташқари олтингурут ва (ёки) азот атомлари бор. Бу молекулаларнинг тузилиши ҳали тўлиқ аниқланмаган.

**Нефт феноллари.** Нефт феноллариининг миқдори нефтда анча кўп бўлишига қарамасдан улар жуда кам ўрганилган. Асосан паст молекулали ( $C_6$ - $C_9$ ) феноллар маълумдир. Масалан, Ғарбий Сибир нефтларида фенол, крезол ва ксиленоллар тарқалишининг қуйидаги қонунияти кузатилади: фенолларнинг

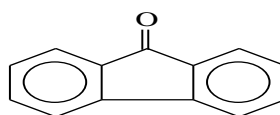
концентрацияси қуйидаги каторда  $C_6 < C_7 < C_8 < C_9$  ошади. Крезоллар орасида орто-изомер, ксиленолларда эса – 2,4 ва 2,5 – диметилфенолларнинг миқдори кўпроқдир.

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:

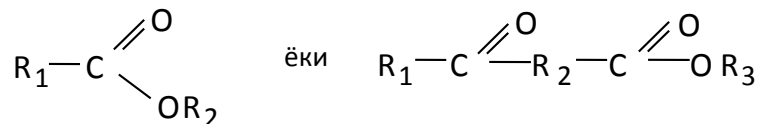


ацетилизопропил-  
метилциклопентан

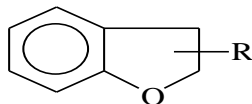


флуоренон

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.

#### **4.2. Нефт ва нефт маҳсулотларини олтингугурт сақлаган бирикмалари**

Олтингурут нефт ва нефт маҳсулотларида энг кўп тарқалган гетероэлементдир. Унинг нефтдаги миқдори 0,01 % дан 14 % гача бўлган ораликда ўзгаради. Охири ҳолда нефтнинг деярли ҳамма бирикмалари олтингурутли бўлади. Карбонатли жинсларга тўғри келадиган нефтлар олтингурут сақлаган бирикмаларга анча бойдир. Терриген (кумли) қатламларнинг нефтларида олтингурут 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 олтингурут 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 олтингурут кўп миқдорда учрайди.

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

Нефтнинг олтингурут 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 олтингурут эриган ҳолдагина (0,0001-0,1 % гача) оҳақтошли 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 олтингурут сақлаган бирикмаларнинг парчаланиши

хисобига олиш мумкин. Элементар олтингурут ва водород сульфид нефтнинг бевосита олтингурут 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 олтингурут 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 қуйи гомологлари, ўткир ноҳуш ҳидга эга.

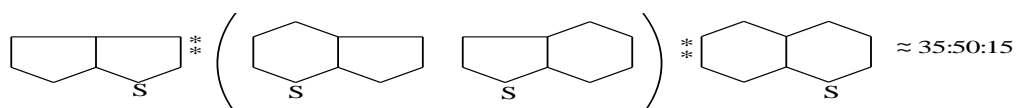
**Сульфидлар** (тиоэфирлар) нефтнинг ўрта дистиллятли фракцияларда кенг тарқалган, у ерда улар барча олтингурут сақлаган бирикмаларнинг деярли ярмидан кўпини ташкил этади. Оғир газойлли фракцияларда уларнинг миқдори ароматик олтингурут сақлаган бирикмаларнинг пайдо бўлиши сабабли анча камаяди. Нефт сульфидларини икки гуруҳга бўладилар: очик занжирда олтингурут атомини сақлаган бирикмалар (диалкилсульфид ёки тиаалканлар) ва полиметилен ҳалқада олтингурут атомини сақлаган ҳалқали сульфидлар (тиоцикланлар). Диалкилсульфидлар одатда метан асосли нефтларда, ҳалқалилари эса- нафтен асосли ва нафтен-ароматик турдаги нефтларда учрайди. Диалкилсульфидлар ( $R_1-S-R_2$ ) нефтнинг бензинли ва керосинли фракцияларида аниқланган, у ерда улар сульфидларнинг асосий массасини ташкил қилиши мумкин. Фракциянинг қайнаш ҳарорати ошиши билан



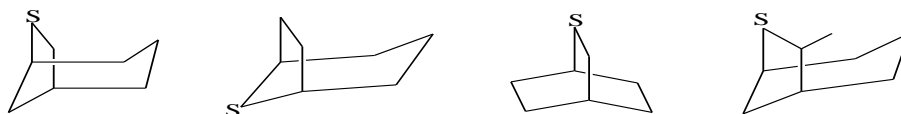
уларнинг миқдори камаяди, 300 °С дан юқори бўлган ҳароратда улар деярли йўқ. Г.Д.Гальпернинг аниқлашича, углерод атомининг сони учтадан кўп бўлган углеводород фрагментларида бирламчи углеродга қараганда иккиламчи углерод атоми билан олтингугурт атомининг боғланиши кўпроқ кузатилади. Шунинг учун тиаалканларда олтингугурт атомига нисбатан  $\alpha$  – ҳолатда бўлган ўринбосарли изомерлар кўпчиликти ташкил қилади. 50 дан ортиқ 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.

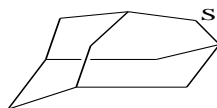
Кўпчилик нефтларда тиацикланлар ўртача фракциялар сульфидларининг асосий қисмини ташкил қилади. Олтингугурт атомини сақлаган ҳалқа ўзида еттигача ҳалқани ўз ичига олган туташган ҳалқали углеводород системаси таркибига кириши мумкин. Олтингугурт сақлаган ҳалқалар 60-70 % га тиациклопентанлар ва 30-40 % 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:



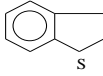
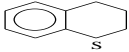
Ҳалқада олтингугурт атомини сақлаган би- ва полициклик бирикмаларда олтингугурт атоми қўшни ҳалқага нисбатан  $\alpha$ -ҳолатда жойлашган бўлади. Олтингугурт атомини ўз ичига олган туташган нафтен структуралардан ташқари нефтларда кўприкчали тузилишли олтингугурт сақлаган полициклик бирикмалар аниқланган, масалан тиабицикланлар туридаги ҳамда тиаадамантан туридаги бирикмалар:



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

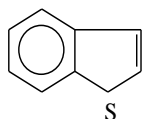


Нефт фракцияларининг қайнаш ҳарорати ошиши билан тиацикланлар молекуларининг мураккаблашиши туташган ҳалқали системада ҳалқалар сонининг ошиши ҳисобига, камдан-кам ҳолатларда алкил ўринбосарлари узунлигининг ошиши ҳисобига содир бўлади.

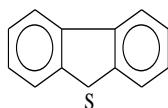
Нефтларда камроқ миқдорда ароматик ҳалқани ўз ичига олган би- ва полициклик бирикмалар бўлади. Бу тиандан  ва тиатетралин  нинг ҳосилаларидир. Уларнинг улушига тиацикланларнинг 10 % дан кам миқдори тўғри келади.

**Д и с у л ь ф и д л а р** меркаптансиз 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.

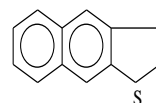
**Т и о ф е н** ва унинг ҳосилалари нефтнинг ўртача ва юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларида бўлади, бу фракцияларда уларнинг миқдори барча олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг 45-84 % ни ташкил қилади. Ҳозирги вақтда асосан ҳар хил алкилтиофенлар, бинобарин 2-, 3-метил, 2-, 3-этил ва онда-сонда 2 *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.



1



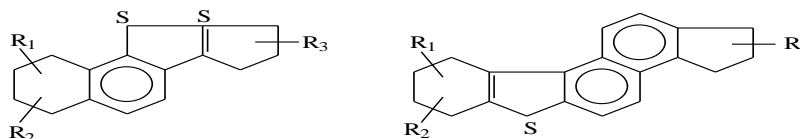
2



3

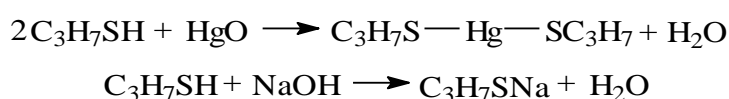
Тиофен ҳалқасини ўз ичига олган тетра- ва пентациклик системалар нефтнинг оғир ва қолдиқли фракциялари учун хосдир. Бу системалар ароматик

ҳалқадан ташқари нафтенли ҳалқалар ва алкилли ўринбосарларни сақлайди. Аммо буларнинг биронтаси индивидуал ҳолда ажратиб олинмаган, шунинг учун уларнинг фақат қуйидаги тахминий тузилиши келтирилган:



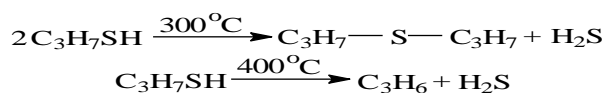
Бу ерда:  $R_1$  ва  $R_2$  —  $H_2$  ёки  $CH_3$   $R_3$  — алкил  $C_4 - C_{12}$

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

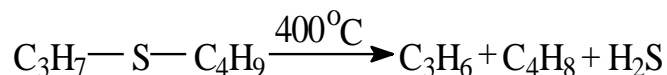


Шу хоссасига асосланиб меркаптанлар нефт фракцияларидан ажратиб олинади. Меркаптанларнинг молекуляр массаси ошиши билан меркаптидларнинг гидролизга мойиллиги ошади ва меркаптанларни ажратиб олиш қийинлашади. Фараз қилишларича нефтларда юқори молекуляр меркаптанларнинг йўқлигини уларни ажратиб олишнинг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

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

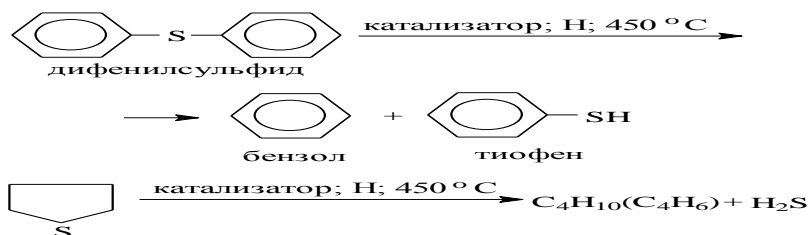


Бу мисолдан кўриниб турибдики, сульфидлар термик жиҳатдан барқарорроқдир,  $400^\circ C$  гача қиздирилганда диалкилсульфидлар парчланиб водород сульфид ва тегишли алкенларни ҳосил қилади:



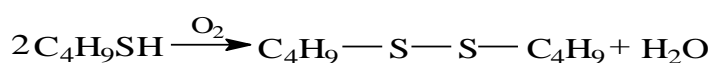
Ҳалқали ва ароматик сульфидлар термик жиҳатдан барқарор-роқдир.  $400-450^\circ C$  гача қиздирилганда улар парчланади. Бундай сульфидлар

алюмосиликатлар- каталитик крекинг катализаторлари иштирокида киздирилса, 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 коксидида олтингурутнинг борлиги билан тушунтирса бўлар.

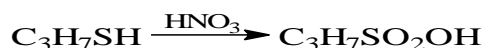
Меркаптанлар ва сульфидлар оддий шароитда оксидланади.



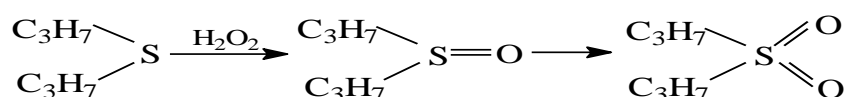
Оксидланишда  
шароитида

меркаптанларда дисульфидлар ҳосил бўлади:

Кучли оксидловчи ( $\text{HNO}_3$ ) 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 олтингурут 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 олтингурутли бирикмаларни йўқотиш учун гидрогенлаш қўлланилади.

Шундай қилиб, нефтнинг барча олтингурут сақлаган бирикмалари водород сульфидгача гидрогенланиб йўқотилади, ваҳоланки уларнинг кўпчилиги қимматбаҳо маҳсулотлардир. Масалан, меркаптанлар-

каучукларнинг полимерланиш тезлигини меъёрлаштира-ди ҳамда оксидлашга қарши қўндирмалар учун ҳам 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-металлар 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.

### **4.3.Нефтларда азот сақлаган бирикмалар**

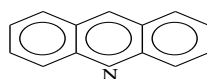
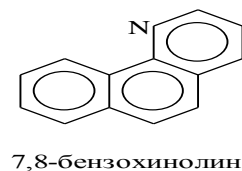
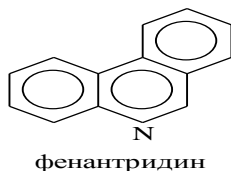
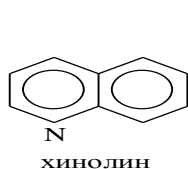
Нефтларда азотнинг миқдори камдан-кам ҳолларда 1 % дан ошади. Нефтлар қанча чуқур жойлашган бўлса, шунча унинг миқдори кам бўлади ва бу нефтларни ўз ичига олган жинсларнинг характериға жуда кам боғлиқ бўлади. Азотли бирикмалар юқори ҳароратда қайнайдиған фракцияларда ва айниқса оғир қолдиқларда мужассам 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-

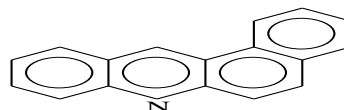
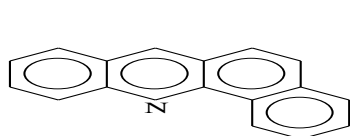
ҳолатларда жойлашган, аммо 2- ва 3- ҳолатларда фақат метил ўринбосарлари учрайди.

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:

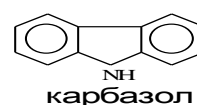
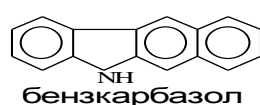
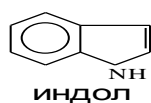


Акридин туридаги структура жуда кам учрайди. Калифорния нефтида аниқланган пиридиннинг тетрациклик ҳосилалари асосан 1,2- ва 3,4-бензакридинлардир:



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.



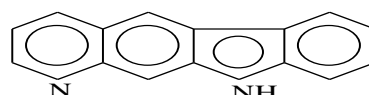
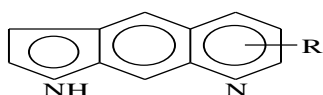
Нефтда пирролнинг ўзи ва унинг алкилалмашинганлари борлиги тўғрисида аниқ исботлар йўқ.

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 тақсимланиши келтирилган.

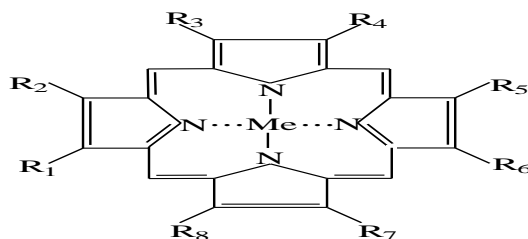
*Нефт фракцияларида азот сақлаган бирикмаларнинг тақсимланиши*

Фракциялар	Азотнинг миқдори, %	Фракциялар бўйича ҳисобланган азотнинг умумий миқдори, %			
		Пиридин хинолин асосидаги	аминдлар	пирролар	карбозоллар
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	56

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 мукаммал ўрганилган. Уларнинг молекуласида 4 та пиррол ҳалқаси бўлиб, улар нефтларда ванадил  $VO^{2+}$  ёки Ni билан комплекс ҳосил қилган ҳолда учрайди. Нефтда порфиринли комплекслар куйидаги 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, хлорофилл 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 кутбли 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 нуқтаи-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.

Фойдаланган адабиётлар руйҳати:

1. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 2008.
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», 2005 ил.
4. О.Я. Нейланд. Органическая химия, - М Высшая школа, 2000.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2010.

## АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

### 1-амалий машғулот: Нефть ва нефть маҳсулотларининг айрим физик-кимёвий хоссалари (4 соат).

**Ишнинг мақсади** – нефть ва нефть маҳсулотларининг физик-кимёвий, яъни нисбий зичлиги, молекуляр оғирлиги, қовушқоқлиги, тўйинган буғ босимини ҳисоблаб аниқлаш.

#### Зичлик

Нефть ва нефть маҳсулотларининг физикавий-кимёвий хоссалирини ҳисоблашда маълум температурадаги суяқ нефть маҳсулоти ва дистилланган сув зичликлари орасидаги муносабатни ифодаловчи нисбий зичликдан фойдаланилади. Нисбий зичлик

$$d_{t_1}^{t_2} \text{ -кўринишида бўлиб, бунда :}$$

$t_1$ -сувнинг температураси, °C;

$t_2$  – нефть маҳсулотининг температураси, °C.

Айрим чет элларда нисбий зичликни ҳисоблашда сув ва нефть маҳсулоти учун стандарт температура  $15,6 \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $d_{15}^{15}$ ) қабул қилинган бўлса, бизда бу кўрсаткичлар сув учун  $4 \text{ } ^\circ\text{C}$  ва нефть маҳсулоти учун  $20 \text{ } ^\circ\text{C}$  ҳисобланилади.

Кўпинча технологик ҳисоблашларда бир температурадаги нефть маҳсулоти зичлигини бошқа температурадаги нефть маҳсулоти зичлигини билган ҳолда аниқлашга тўғри келади.

$0 \text{ } ^\circ\text{C}$  дан  $50 \text{ } ^\circ\text{C}$  гача бўлган температура интервалида Д. И. Менделеев формуласи катта аниқликда ҳисоблашга имкон беради.

$$d_4^t = d_4^{20} - a(t - 20) \quad (1)$$

$d_4^{20} - 20 \text{ } ^\circ\text{C}$  да нефть маҳсулотининг нисбий зичлиги ;

$d_4^t$  – берилган  $t$  температурадаги нефть маҳсулотининг зичлиги;

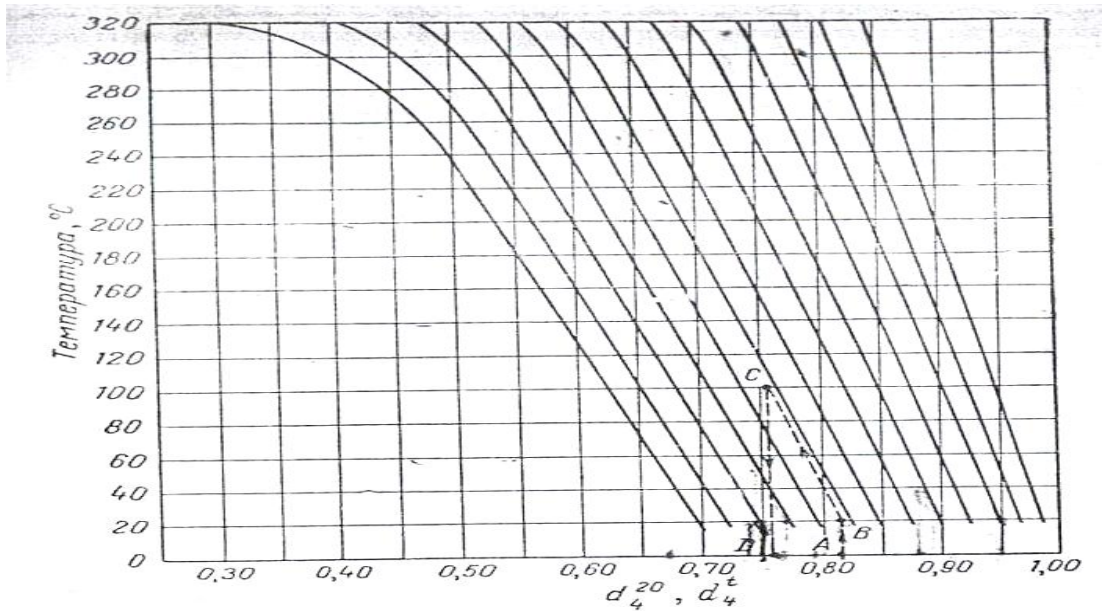
$a$  - температура тузатмаси;

$a$  нинг қиймати 1-иловада келтирилган.

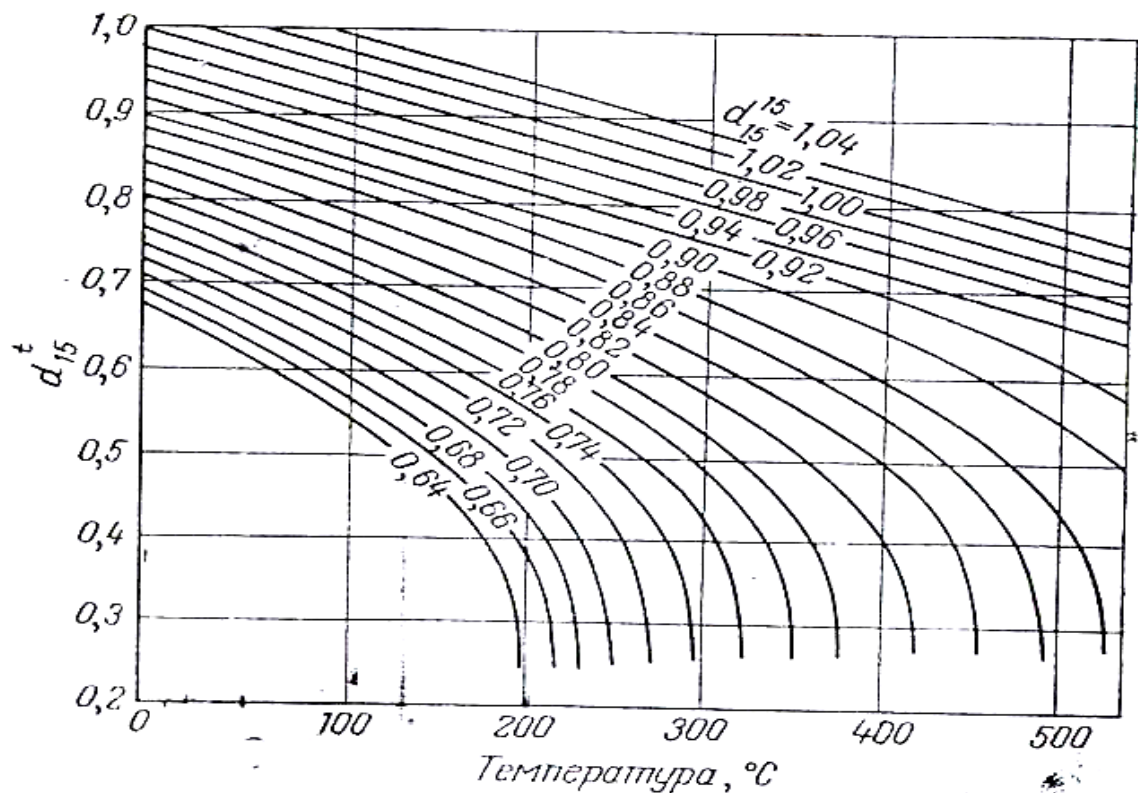
Ҳисоб-китобларда  $d_{15}^{15}$  дан  $d_4^{20}$  га утиш ва аксинча,  $d_{20}^{20}$  дан  $d_4^{20}$  га утиш учраб туради; - бу ҳоллар учун қуйидаги формулалар ўринли:

$$d_4^{20} = d_{15}^{15} - 5a \quad (2)$$

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} * 0,9982 \quad (3)$$



1 – Расм. Суёқ нефт маҳсулотларининг нисбий зичлигини  $t$  температурада аниқлаш.



2 – Расм. Суёқ нефт маҳсулотларининг нисбий зичлиги  $d_{15}^t$  ни юқори температураларда  $d_{15}^{15}$  орқали ҳисоблаш.

Графикда зичлиги маълум фракциянинг турли температураларда зичликнинг ўзгариш эгриликлари тасвирланган. Бу графикдан фойдаланиш учун фракциянинг зичлигига мос келувчи эгрилик танланади ва обцисса ўқидан температуранинг талаб қилинган қиймати танланади. Сўнгра, шу нуқтадан вертикал ўтказамиз. Графикдаги эгрилик билан кесишганидан кейин ордината билан кесишувчи горизонтал ўтказамиз. Бу нуқта талаб қилинган температурадаги нисбий зичлиги  $d_{15}^t$  ни қиймати ҳисобланади.

Суюк фракциялардан ташкил топган аралашмаларнинг нисбий зичлиги аддитивлик қоидасида биноан топилади.

$$d_{ap} = \frac{V_1 d_1 + V_2 d_2 + \dots + V_n d_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (4)$$

$$d_{ap} = \frac{G_1 + G_2 + \dots + G_n}{\frac{G_1}{d_1} + \frac{G_2}{d_2} + \dots + \frac{G_n}{d_n}} \quad (5)$$

$d_1, d_2, d_n$  - аралашма компонентларининг нисбий зичлиги;

$V_1, V_2, V_n$  - компонентларининг ҳажмлари,  $m^3$ ;

$G_1, G_2, G_n$  - компонентларнинг массалари,  $кг$ ;

Газларнинг нисбий зичлиги бирор температура ва босимдаги  $V$  ҳажмга эга  $m$  массали газнинг, шу температурта, босим ва ҳажмга эга ҳавонинг массаси  $m_1$  га нисбатига тенг.

$$d = \frac{m}{m_1}$$

Агар газ идеал деб ҳисобланилса, унда  $T = 273,16 \text{ } ^\circ K$ ,  $P = 1 \text{ атм}$  ва  $V = 22,414 \text{ мл}$  да газнинг массаси  $m$  - унинг молекуляр оғирлиги  $M$  га тенг. Ушбу шартлар остида  $22,414 \text{ мл}$  ҳавонинг массаси  $28,9 \text{ г}$ . Демак, газ ёки буғнинг нисбий зичлиги – буғ ёки газнинг ҳавога нисбатидан келиб чиқади.

$$d = \frac{M}{28,9} \quad (6)$$

$0 \text{ } ^\circ C$  ва  $760 \text{ мм. сим.уст.}$  да газ ва буғларнинг абсолют зичлиги ( $\rho$ ,  $г/см^3$ )

$$\rho = \frac{M}{22,4} \quad (7)$$

$M$  – газ ёки буғнинг массаси;

$22,4$  – 1 моль газнинг ҳажми;

Абсолют температура  $T$  ( $^\circ K$ ) ва босим  $\Pi$  ( $атм$ ) да газлар зичлиги ( $кг/м^3$ ) қуйидагича ҳисобланилади.

$$\rho_2 = \rho \frac{273}{t + 273} \Pi \quad (8)$$

(7) формуладан фойдаланиб (8) формулани қуйдаги кўринишга олиб келиш мумкин.

$$\rho_2 = \frac{M}{22,4} * \frac{273}{t + 273} \Pi = \frac{273}{22,4} * \frac{M\Pi}{T} \quad (9)$$

Айрим газ ва суюқликларнинг зичлиги ва молекуляр оғирлиги 2 - иловада келтирилган.

### Молекуляр оғирлик

Молекуляр оғирлик нефть ва нефть маҳсулотларининг асосий физикавий-кимёвий хоссаларидан бири бўлиб, ҳисобланади. Бу катталиқдан аппаратларни технологик ҳисоблашларда, бошқа бир канча физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда фойдаланилади.

Нефть фракцияларининг молекуляр оғирлиги қанча катта бўлса, унинг қайнаш температураси шунча юқори бўлади. Бу боғлиқликлардан фойдаланиб Б. М. Воинов нефть маҳсулотларининг молекуляр оғирлигини аниқлашнинг умумий формуласини яратди.

$$M = a + bt + ct^2, \quad (10)$$

$t$  - Фракцияларнинг ўртача молекуляр қайнаш температураси  $^{\circ}\text{C}$  ;

$a, b$  ва  $c$  –коэффициентлар.

Кўпчилик парафин углеводородлар учун Б.М.Воинов формуласи қуйидагича кўринишга эга бўлади;

$$M = 60 + 0,3t + 0,001t^2 \quad (11)$$

**Масала 1.** Фракциянинг ўртача қайнаш температураси  $120^{\circ}\text{C}$  га тенг. Унинг молекуляр оғирлигини ҳисобланг.

*Ечиш:* Бу масалани ечишда биз (11) формуладан фойдаланамиз:

$$M = 60 + 0,3 \cdot 120 + 0,001 (120)^2 = 110,4$$

А.С. Эйгенсон бу формулага нефть маҳсулотининг кимёвий табиатини тавсифловчи омил  $K$  ни киритиб, формулага янгича тус берди.

Тавсифловчи омил – $K$  шартли катталиқ ҳисобланиб, нефть маҳсулотларининг кимёвий табиатини ва парафинлилик даражасини акс эттиради. Парафинли нефть маҳсулотлари учун  $K$  – нинг қиймати 12,5-13; Ароматик углеводородлар учун 10 ва ундан кам; нафтено - ароматик углеводородлар учун  $K=10-11$ .

$$K = \frac{1,216^3 \sqrt{T_{ур.мол}}}{d_{15}^{15}} \quad (12)$$

$T_{ур.мол}$  - ўртача молекуляр қайнаш температураси (*тор фракциялар учун ўртача қайнаш температурасини ГОСТ 2177-66 бўйича разгонкадан олиш мумкин*),  $^{\circ}\text{K}$  ;

$d_{15}^{15}$ -берилган фракциянинг нисбий зичлиги;

$$t_{ур.мол} = \sum x_i' t_i \quad (13)$$

$t_{ур.мол}$  - нефть маҳсулотининг ўртача молекуляр қайнаш температураси, °C.

$t_i$  - нефтдаги берилган тор фракцияни ўртача қайнаш температураси.

$x_i'$  - тор фракция миқдори, мол улуши;

Тавсифловчи омил  $K$  иштирокидаги формула қуйидаги кўринишни хосил қилади.

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t + (0,003K - 0,00245)t^2 \quad (14)$$

**Масала 2.** 85-110 °C да қайновчи ва зичлиги  $d_4^{20}=0,765$  бўлган нефт маҳсулотининг ўртача молекуляр қайнаш температурасини ва тавсифловчи омил  $K$  ни аниқланг. Бу маҳсулотни ташкил қилган тор фракцияларнинг молли улушлари қуйидагича:

$$\begin{aligned} (85-90^{\circ}\text{C}) - 0,21; & \quad (90-95^{\circ}\text{C}) - 0,10; & \quad (95-100^{\circ}\text{C}) - 0,35; \\ (100-105^{\circ}\text{C}) - 0,23; & \quad (105-110^{\circ}\text{C}) - 0,11. \end{aligned}$$

*Ечиш:* Ҳар бир тор фракцияларнинг ўртача қайнаш температураларини аниқлаймиз.

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{85+90}{2} = 87,5^{\circ}\text{C}; & t_2 &= \frac{90+95}{2} = 92,5^{\circ}\text{C}; \\ t_3 &= \frac{95+100}{2} = 97,5^{\circ}\text{C}; & t_4 &= 102,5^{\circ}\text{C}; & t_5 &= 107,5^{\circ}\text{C}. \end{aligned}$$

Олинган қийматларни (13) формулага қўйиб қуйидагиларни оламиз:

$$t_{ур.мол} = 0,21*87,5 + 0,10*92,5 + 0,35*97,5 + 0,23*102,5 + 0,11*107,5 = 97,2^{\circ}\text{C}$$

Тавсифловчи омил  $K$  ни (12) формула орқали аниқлаймиз.

$$K = \frac{1,216\sqrt[3]{97,2 + 273,0}}{0,765} = \frac{1,216\sqrt[3]{370,2}}{0,765} = 11,3$$

Аралашмани ҳар бир компонентининг молекуляр оғирлиги ва уларнинг мол улушларини билган ҳолда, аралашманинг ўртача молекуляр оғирлигини аниқлаш мумкин;

$$M_{ур} = \sum_1^n x_i' M_i \quad (15), \text{ яъни}$$

$$M_{ур} = x_1' M_1 + x_2' M_2 + \dots + x_n' M_n$$

$x_1', x_2', \dots, x_n'$  - аралашмада компонентлар миқдори, мол улушида;

$M_1, M_2, \dots, M_n$  - компонентларнинг мос ҳолдаги молекуляр оғирликлари.

Бир неча нефть фракцияларидан иборат аралашманинг молекуляр оғирлигини аниқлаш формуласи;

$$M_{yp} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n}} \quad (16)$$

$m_1, m_2, \dots, m_n$  - нефть фракцияларининг массаси, кг;

$M_1, M_2, \dots, M_n$  - фракцияларнинг молекуляр оғирликлари;

Нефть маҳсулотларининг молекуляр оғирлиги Крэг формуласи орқали ҳам топилади.

$$M = \frac{44,25d_{15}^{15}}{1,03 - d_{15}^{15}} \quad (17)$$

**Масала 3.** Молли улушлари бензол учун  $0,51$ , изооктан учун  $0,49$  бўлган бензол ва изооктандан иборат аралашманинг ўртача молекуляр оғирлигини топинг.

*Ечиш:* 2 - иловадан компонентларнинг молекуляр оғирликларини топамиз: бензолнинг молекуляр оғирлиги - 78, изооктанники эса - 114. Буларни (15) формулага қўямиз:

$$M_{yp} = 0,51*78+0,49*114 = 95,7$$

**Масала 4.** 1500 кг бензол ва 2500 кг н-октандан таркиб топган аралашманинг ўртача молекуляр оғирлигини топинг.

*Ечиш:* (16) формуладан фойдаланамиз.

$$M_{yp} = \frac{1500 + 2500}{\frac{1500}{78} + \frac{2500}{114}} \approx 97,1.$$

### **Тўйинган буғ босими. Критик ва келтирилган параметрлар**

Тўйинган буғ босими. Тўйинган буғлар босими деганда, маълум температурада мувозанат шартига кўра суюқлик устида жойлашган таркулувчи буғлар тушунилади. Амалий ҳисоблашлар ўтказишда дастлабки фарздан келиб чиққан ҳолда қисқа нефть фракцияларининг таркиби буғланиш вақтида буғли ва суюқ фазаларда ўзгармас бўлади, шунингдек тўйинган буғлар босими фақат температурага боғлиқ бўлади. Нефтнинг фракцион таркибини ўрганишда ва жиҳозларнинг технологик ҳисоблашда нефть маҳсулотларининг бир температурадан бошқа температурага ўтгандаги тўйинган буғ босимини ҳисоблашга тўғри келади. Шу билан бирга нефть фракциясининг бир босимдан бошқасига ўтгандаги қайнаш температурасини ҳам ҳисоблашга тўғри келади. Бу ҳисоб-китобларни амалга ошириш учун турли формула ва номограммалар келтирилган (3-6 Иловаларга қаранг).

**1-масала:** Қисқа нефт фракцияси атмосфера босимида ўртача  $149\text{ }^{\circ}\text{C}$  қайнаш температурасига эга. Бу фракциянинг  $2000\text{ мм.сим.уст.}$  даги қайнаш температураси қандай бўлади.

*Ечиш:* 6-иловадаги графикка асосан ордината ўқининг  $149\text{ }^{\circ}\text{C}$  температурага мос келувчи нуқтасини топамиз ва бу нуқтадан абцисса ўқига паралел килиб  $760\text{ мм.сим.уст.}$  босимни ифодаловчи вертикал тўғри чизиқ билан кесишгунича давом эттирамыз. Кесишган жойи изланган нурда ётувчи  $A$  нуқтани беради. Сўнгра, шу  $A$  нуқтадан  $2000\text{ мм.сим.уст.}$  босимни ифодаловчи нуқтани абциссада белгилаб, топилган нур билан кесишиб  $B$  нуқтани ҳосил қилгунича давом этадиган вертикал тўғри чизиқни ўтказамиз.  $B$  нуқтадан абциссага паралел тўғри чизиқ олиб, температура шкаласи билан кесишиб  $C$  нуқтани ҳосил қилгунича давом эттирамыз. Ҳосил булган  $C$  нуқтанинг абцисса ўқидаги қиймати берилган босимдаги қайнаш температурасини ифодалайди. Бу масалада унинг қиймати  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  га тенг.

**2-масала:** Кляйзен колбасида мазутни ҳайдашда буғларнинг температураси  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  га, ортиқча босими  $2\text{ мм.сим.уст.}$  га тенг. Атмосфера босимида буғларнинг қайнаш температураси нечага тенглигини аниқланг.

*Ечиш:* Бу масалани ечиш учун 5-иловада келтирилган номограммадан фойдаланилади. Номограмманинг чап шкаласида температуранинг  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  қиймати белгиланади. Ўнг шкаласида эса босимнинг  $2\text{ мм.сим.уст.}$  қиймати белгиланади. Бу нуқталардан ўтувчи тўғри чизиқ «нормал босимда қайнаш температураси» чизиғи билан кесишади. Бу каби кесишиш нуқталари турли босимларда турли қайнаш температураларга эга нефт фракцияларининг атмосфера босимида қайнаш температураларини беради. Бизнинг масалада кесишган нуқта изланаётган температура  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  га тенг.

Қисқа нефт фракцияларининг паст босимларда тўйинган буғ босимларини ҳисоблаш учун Ашворт тенгламасидан фойдаланилади:

$$\lg P = 2.68 \left[ 1 - \frac{f(T)}{f(T_0)} \right] \quad (18)$$

бу ерда:  $P$ - температураси  $T$  бўлган тўйинган буғ босими, *атм*;

$T$  - мос келувчи температура,  $^{\circ}\text{K}$ ;

$T_0$ - атмосфера босимида қайнаш температураси,  $^{\circ}\text{K}$ ;

$f(T)$ -  $T$  температуранинг функцияси. У қуйидаги формула орқали

топилади:

$$\text{ёки,} \quad \lg(P_t - 3158) = 7.6715 - \frac{2.68f(T)}{f(T_0)}$$

$P_t$  -  $t$  температурадаги тўйинган буғ босими, *Па*;

$T_0$ - атмосфера босимида қайнаш температураси,  $^{\circ}\text{K}$ ;

$$f(T) = \frac{1250}{\sqrt{T^2 - 108000} - 307.6} - 1 \quad (19)$$

$f(T_0)$ -функция шунга мос равишда аниқланади. Турли температураларда  $f(T)$  функциянинг қиймати 7-иловада келтирилган.



**3-масала.** Қиска нефт фракцияси атмосфера босимида ўртача  $177\text{ }^{\circ}\text{C}$  қайнаш температурасига эга. Шу фракциянинг босими  $6,4\text{ атм}$  даги қайнаш температурасини аниқланг.

*Ечиш:* Топширикни ечиш учун Ашворт тенгламасидан фойдаланилади ва уни температурага нисбатан ечамиз.

$$f(T) = f(T_0) \left[ 1 - \frac{\lg P}{2,68} \right]$$

7-иловадан  $f(T_0)$ нинг қийматини  $177\text{ }^{\circ}\text{C}$  учун топамиз.  $f(T_0) = 4,009$   
 $\lg P = \lg 6,4 = 0,8075$ ; бу қийматларни формулаларга куйиб куйидаги ларни оламиз:

$$f(T) = 4,09 \left[ 1 - \frac{0,8075}{2,68} \right] = 2,787$$

7-иловадан (интерполяция йўли билан) изланаётган температурани топамиз:  $T = 274^{\circ}\text{C} = 547^{\circ}\text{K}$ .

Ашворт формуласи етарлича яхши натижалар беради, бироқ у фақат атмосфера босимида қўлланилади.

### Сиқилувчанлик коэффиценти ва критик параметрлар

Юқори температура ва паст босимларда реал газлар худди идеал газлардек хоссаларга эга бўлади. Ҳисоблашларда идеал газнинг ҳолат тенгламаси босимнинг ошиши ва температуранинг пасайиши билан қийматларнинг тақрибан оғишига олиб келади ва шунга асосан формулага тузатмалар киртиш зарур.  $Z$  сиқилувчанлик коэффиценти бу ҳолатда формулага қўшимча тарзида киритилиб, идеал газнинг ҳолат тенгламаси қўйидагича тус олади:

$$PV = ZnRT \quad (20)$$

$P$  – системанинг босими, *атм*;

$V$  – газ ҳажми, *см<sup>3</sup>/моль*;

$n$  – газларнинг моль сони;

$R$  – универсал газ доимийси;

$T$  – системанинг температураси, *°K*.

Сиқилувчанлик коэффиценти модда табиатига, температурасига, босимига боғлиқ ва у тажриба усули билан ёки, график ёрдамида топилиши мумкин. Босимнинг ва температуранинг келтирилган қийматлари ( $P_{кел}$ ) ва ( $T_{кел}$ ) маълум бўлса, у ҳолда  $Z$  ни графикдан топиш мумкин (3 – расм).

Критик ва келтирилган параметрлар. Маълум қийматлардаги температуралар ва босим икки фазали системадан (суюқлик - буғ) бир фазага ўтиши мумкин, бу эса модданинг критик ҳолатини тавсифлайди. Шу ҳолатга мувофиқ температура ва босим *критик*, деб аталади. Кўпгина, индивидуал углеводородлар учун улар маълум ва турли адабиёт манбаларида келтирилган.

Нефт фракциялари яқин критик параметрлари график ёрдамида маълум моляр массалари, ўртача қайнаш температуралари ва нисбий зичликлари аниқланади.

Нефт маҳсулотларининг иссиқлик ва айрим бошқа хусусиятларини ҳисоблашда келтирилган температура ва босим деб аталадиган атамалар қабул қилинган.

Келтирилган температура. Нефт маҳсулотларининг температураси берилган шароитдаги унинг критик температурасига нисбатини намоён этади.

Келтирилган босим. Бу нефт маҳсулотлари иштирокидаги система босимининг унинг критик босимига нисбатининг қийматига тенгдир.

$$P_{кел} = \frac{P}{P_{кр}} \quad (21)$$

$$T_{кел} = \frac{T}{T_{кр}} \quad (22)$$

бу ерда:  $P_{кр}$  -критик босим, атм ;

$T_{кр}$  - критик температура,  $^{\circ}K$ .

Масала: Этил спирти буғларининг  $154,4^{\circ}C$  ва  $6,8$  атм да солиштирма ҳажмини аниқланг. Этил спирти учун  $t_{кр}=243,0^{\circ}C$  ва  $P_{кр}=63,3$  атм.

(21) ва(22) формулалар ёрдамида қуйидагиларни қўлга киритамиз:

$$T_{кел} = \frac{154,4 + 273}{243 + 273} = \frac{427}{516} = 0,82 ; \quad P_{кел} = \frac{6,8}{63,3} = 0,10$$

3 – расмдан сиқилувчанлик коэффицентини топамиз:  $Z=0,92$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0,92 \cdot 82,07 \cdot 427}{6,8} = 4740 \text{ см}^3 / \text{моль}$$

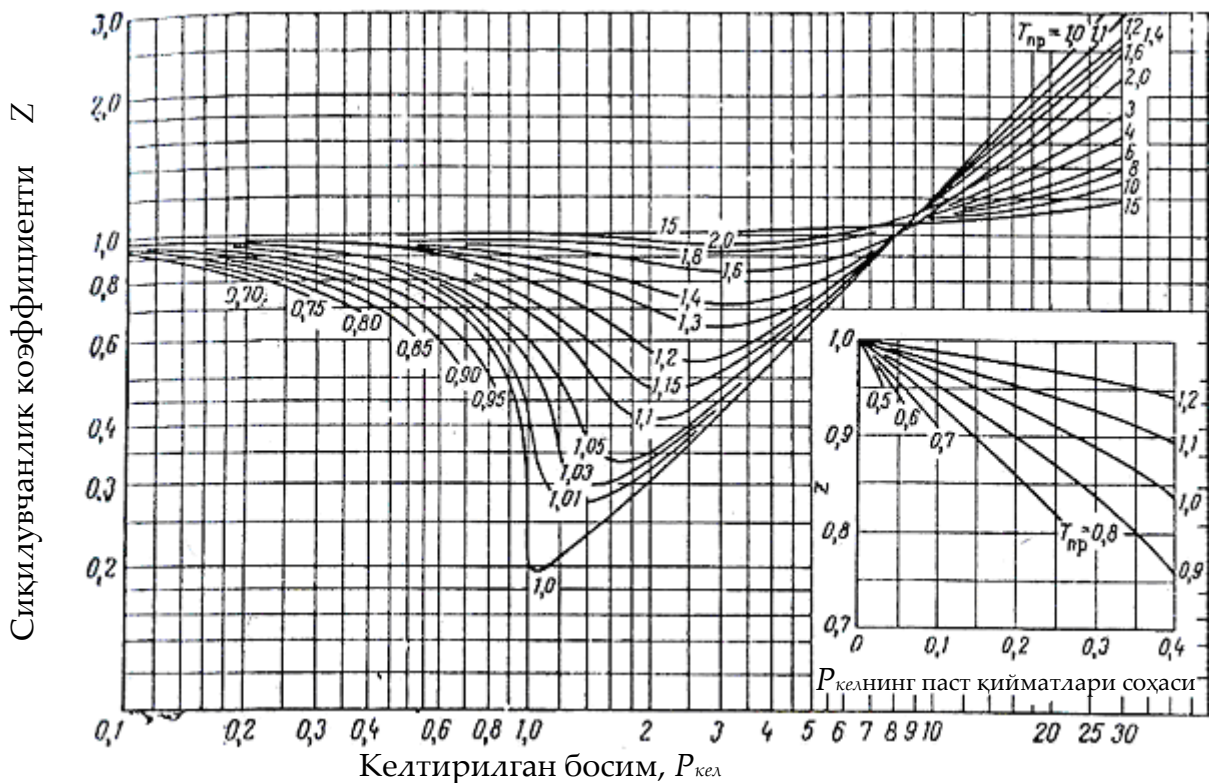
Аппаратнинг кўндаланг кесимидан вақт бирлигида ўтувчи газ ва буғларнинг ҳажми  $V$  ни аниқлашга доир топшириқларни ечишда қуйидаги формуладан кўпроқ фойдаланилади:

$$V = 22,4 \frac{t + 273}{273} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{3600} \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (23)$$

$t$  -система температураси,  $^{\circ}C$ ;

$G_i$  -газ ёки буғ сарфи, кг/соат;

$M_i$  -шу компонентларнинг молекуляр оғирлиги.



3-расм. Сикилувчанлик коэффициетининг босимга боғлиқлик графиги.

Агар буғ ва газларнинг 4 атм дан юқори босимда бўлса, унда (23) формулага  $Z$  катталиқни киритиш керак бўлади.

$$V = 22,4 \frac{t + 273}{273} \cdot \frac{1}{\Pi} \cdot \frac{1}{3600} Z \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (24)$$

Баъзи моддаларнинг критик параметрлари 8 – иловада келтирилган. Газларнинг критик температура ва босимларининг молекуляр оғирлик билан боғлиқлиги 4 ва 5 расмларда келтирилган. Қисқа нефт фракциялари ва алоҳида углеводородларнинг критик параметрларини эмперик формула ёрдамида ҳисоблаш мумкин:

$$T_{кр} = 355,1 + 0,97a - 0,00049a^2 \quad (25)$$

$$P_{кр} = K \frac{T_{кр}}{M} \quad (26)$$

$a$  ва  $K$  - коэффициентлар; парафин углеводородлар учун  $K=5-5,3$ ; нафтен углеводородлар учун 6; ароматик углеводородлар учун 6,22-7; тўғри ҳайдашдаги нефт маҳсулотлари учун  $K=5,5$  каби қийматларга эга.

$a$  - доимийни аниқлашда нефт фракциясини ўртача моляр кайнаш температураси бирлигида 50 % ли қолдиқ температурасини олиш мумкин.

Бу тенгламалардаги  $a$  ва  $K$  доимий (константа)лар ушбу формула ёрдамида ҳисобланади:

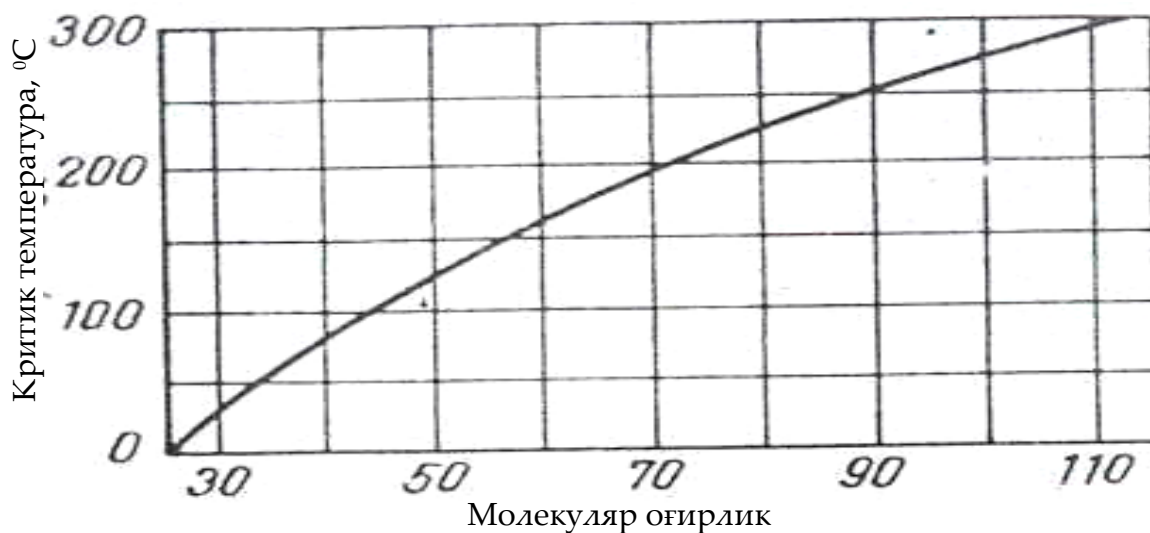
$$a = (1,8t_{ур.мол} + 132)d_{15}^{15} \quad \text{ёки,} \quad a = (1,8T_{ур.мол} - 359)d_{15}^{15}$$

$$K = 5,33 + 0,855 \frac{t_{70} - t_{10}}{60}$$

$t_{ур.мол}$  - ўртача молекуляр қайнаш температураси, (13 формулага қаранг),  
 $^{\circ}C$ ;

$d_{15}^{15}$  - нефт маҳсулотининг нисбий зичлиги;

$t_{70}, t_{10}$  - нефт маҳсулотини 70 ва 10 % ҳайдашдаги температуралари, ИТК  
бўйича,  $^{\circ}C$ .



4 – Расм. Газларнинг критик температураларини аниқлаш графиги.



5 – Расм. Газларнинг критик босимларини аниқлаш графиги.

Нефт фракцияларининг критик қайнаш температурасини қуйидаги формуладан топиш мумкин:

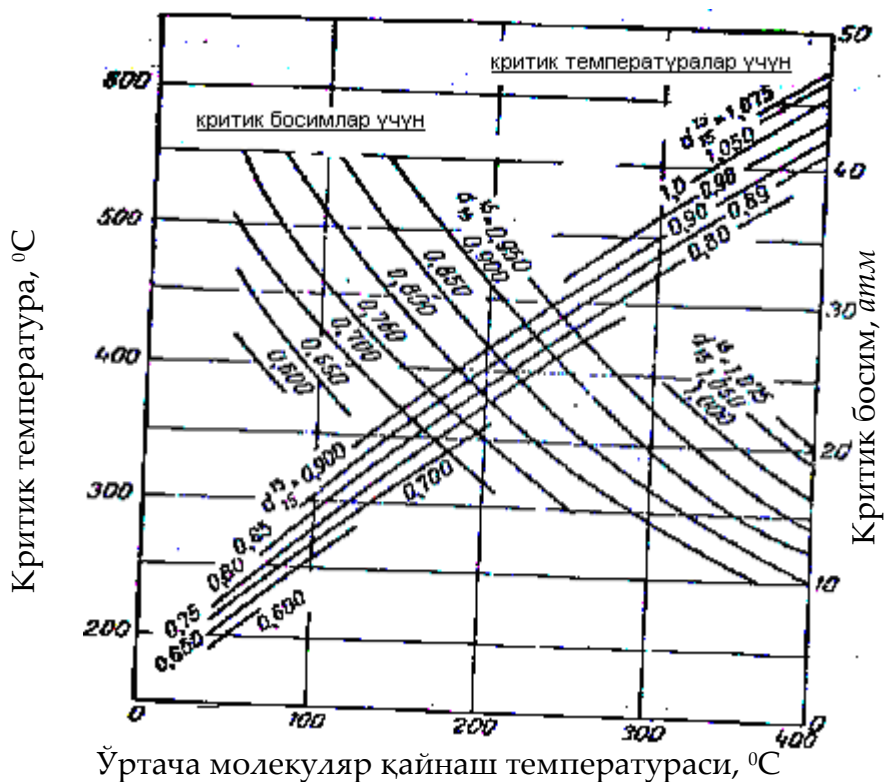
$$t_{кр} = 1,05t_{ур} + 160 \quad \text{ёки,} \quad T_{кр} = 1,05T_{ур} + 146$$

$t_{ур}$  - нефт фракциясининг ўртача қайнаш температураси,  $^{\circ}C$ ;

$T_{ур}$  - нефт фракциясининг ўртача қайнаш температураси,  $^{\circ}K$ .



6 – Расм. Нефт фракцияларнинг критик температураларини аниқлаш графиги.



7 – Расм. Турли зичликлардаги нефт махсулотларининг критик температура ва босимлари.

**Масала.** Кўкдумалоқ нефтининг керосин дистилляти куйидаги фракцион таркибга эга: 10% - 132 °C; 50% - 180 °C; 70% - 203 °C. Унинг зичлиги  $d_4^{20} = 0,7945$ ; моляр массаси  $M=156$  кг/кмоль. Дистиллятнинг критик температураси ва босимини аниқланг.

*Ечиш:* Юқорида қайд этилган формулалардан критик температурани топамиз. Бунинг учун аввало дистиллят зичлигининг  $d_{15}^{15}$  қийматини ва  $a$  ўзгармасни ҳисоблаймиз.

$$d_{15}^{15} = 0,7945 + 5 \cdot 0,000778 = 0,7984$$

$T_{ур}$  - ўрнига 50% ли ҳайдаш температурасини Кельвинда ифодалаймиз.

$$a = (1,8 \cdot 453 - 359) \cdot 0,7984 = 364,4 \quad \text{ва}$$

$$T_{кр} = 355 + 0,97 \cdot 364,4 - 0,00049 \cdot 364,4^2 = 643,4 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Олдин  $K$  доимийни аниқлаб, сўнгра критик босимни топамиз.

$$K = 5,33 + 0,855 \frac{203 - 132}{60} = 6,54$$

$$P_{кр} = \frac{6,54 \cdot 643,4 \cdot 10^5}{156} = 2697331 \text{ Па} \approx 2,7 \text{ МПа}$$

**Масала.** Бензин фракциясининг ( $d_{15}^{15} = 0,75$ ;  $t_{ур.мол} = 100^\circ\text{C}$ )  $150 \text{ } ^\circ\text{C}$  температура ва  $2 \text{ МПа}$  босимдаги келтирилган температура ва босимини аниқланг.

*Ечиш.* Аввало юқорида келтирилган графикдан бензин фракциясининг критик параметрларини топамиз.

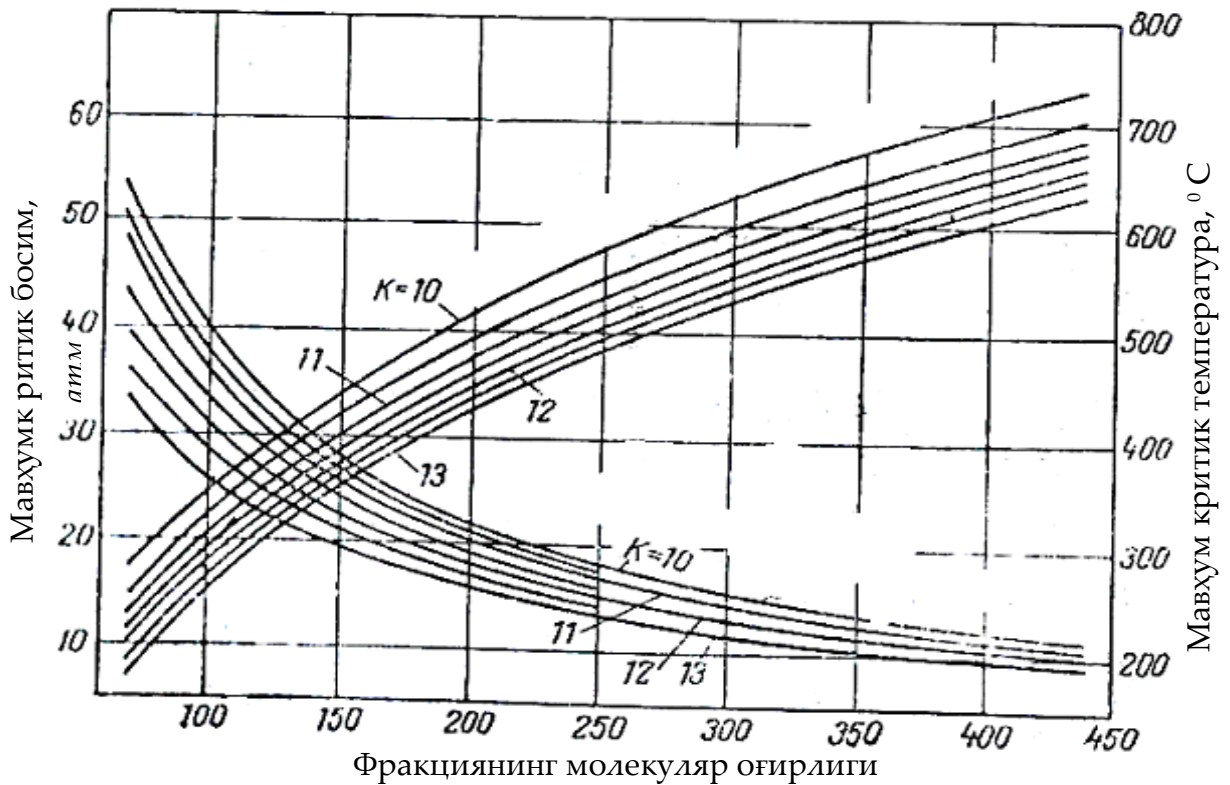
$$t_{кр} = 275^\circ\text{C}; \quad P_{кр} = 3,16 \text{ МПа}$$

Бу олинган қийматларни келтирилган параметрларни ҳисоблаш формулаларига қуямиз.

$$T_{кел} = \frac{150 + 273}{275 + 273} = 0,77; \quad P_{кел} = \frac{2}{3,16} = 0,63$$

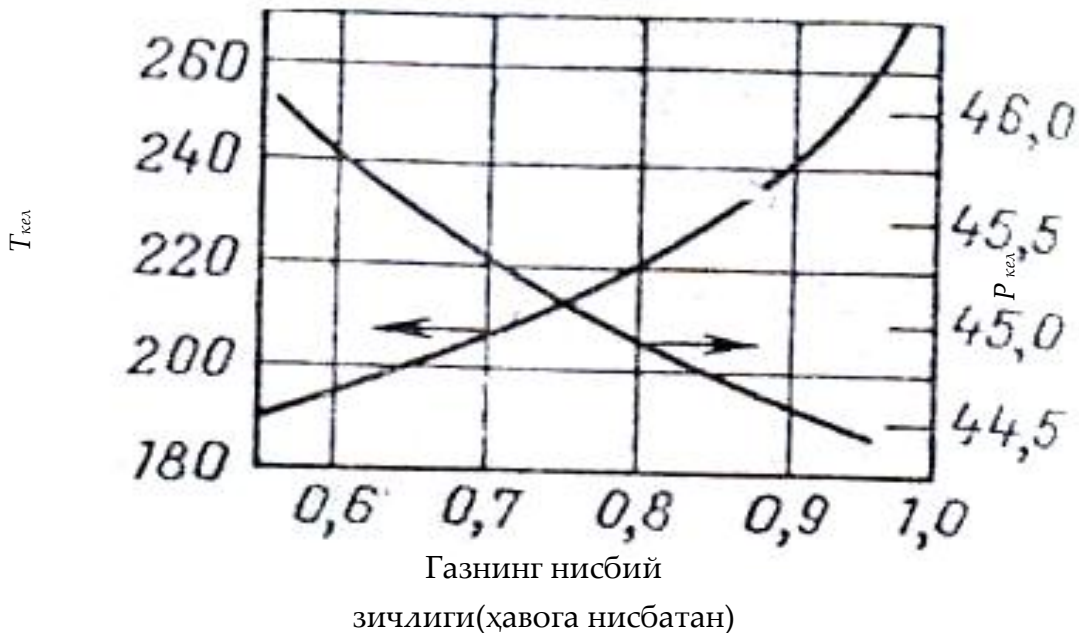
Нефт фракцияларининг критик тепературасини топиш учун 6 ва 7 расмлардаги графиклардан ҳам фойдаланиш мумкин.

Нефт фракциялари ва газ аралашмалари учун сиқилувчанлик коэффициенти  $Z_3$  – расмдаги графиклардан аниқланади. Бунинг учун (21) ва (22) формулалар билан бирга критик параметрлар  $P_{кр}$  ва  $T_{кр}$  жойига мавҳум критик параметрлар қуйилади. Сўнгра, 8 – расмдаги график орқали аниқланади.



8 – Расм. Тавсифловчи омил  $K$  ёрдамида нефт фракцияларининг мавҳум критик параметрларини аниқлаш графиги.

$K$ - тавсифловчи омил (12) формула ёрдамида аниқланади. Газсимон индивидуал углеводородлар аралашмасининг мавҳум критик параметрлари, агар бу аралашмаларнинг таркиби аниқ бўлмаса, у ҳолда 9 – расмдаги график орқали аниқланади.



9 – Расм. Углеводород газлари аралашмалари мавҳум критик параметрларининг нисбий зичлик билан боғлиқлик графиги.

Фугитивлик. Нефт маҳсулотлари ва уларнинг буғлари ҳамма вақт ҳам идеал система ҳисобланмайди. Унча юқори бўлмаган босимларда ва юқори температураларда улар Раул ва Дальтон қонунларига бўйсуннади:

$$Px' = Py' \quad (27); \quad \frac{y'}{x'} = \frac{P}{\Pi} = k$$

$P$ - компонент тўйинган буғларининг босими, *атм*;

$x'$  - компонентнинг суюқ фазадаги моль концентрацияси;

$\Pi$  - системанинг умумий босими, *атм*;

$y'$  - компонентнинг буғ фазадаги моль концентрацияси;

$k'$  - фазалар мувозанати доимийси. (9-10 Иловаларга қаранг).

Идеал системалар учун  $k'$ нинг қиймати шу компонентнинг тўйинган буғ босимининг системадаги босимга нисбатига тенг ва шу компонентнинг суюқ ва буғ фазада тарқалишини ифодалайди. Реал системалар учун фазалар мувозанати доимийси бу усул билан ҳисобланганда қониқарли натижаларни бермайди. Реал газлар ва аралашмаларнинг тўйинган буғ босими  $P$  ва системанинг умумий босим  $\Pi$  тенгламада суюқликнинг фугитивлиги ва буғларнинг фугитивлиги мос келади .

$$f_{t,P}^c x' = f_{t,\Pi}^{\bar{o}} y' \quad (28)$$

Фазалар мувозанати доимийси қуйидагича тус олади:

$$k = \frac{f_{t,P}^c}{f_{t,\Pi}^{\bar{o}}} \quad (29)$$

Бу ердаги  $f_{t,P}^c$  ва  $f_{t,\Pi}^{\bar{o}}$  катталиклари, суюқлик ва унинг буғларини фугитивлигини намоён этади. Фугитивлик ҳам худди ўша бирликларда ўлчанади. Бу эса реал газлар ва суюқликлар учун охириги фойдаланиш имконини беради.

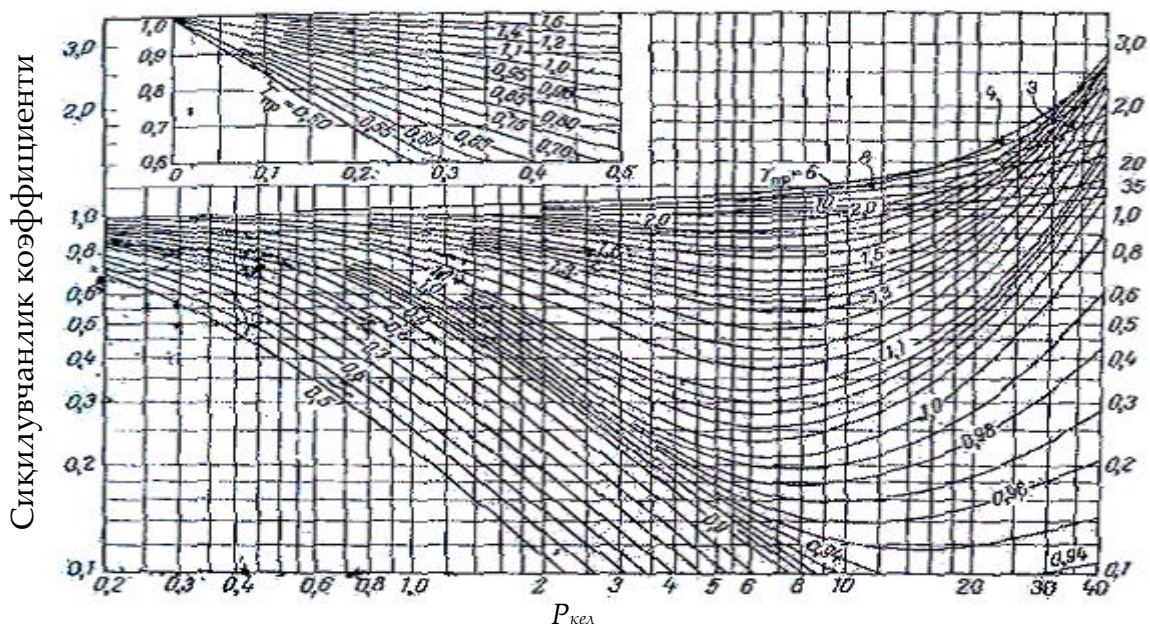
Умумий ҳолда фугитивлик келтирилган температура ва босимни функцияси ҳисобланади. Амалий мақсадлар учун фугитивлик график куринишида бўлади.

Фугитивликнинг босимга нисбати фаоллик коэффиценти дейилади.

$$\gamma = \frac{f}{P} \quad (30)$$

Фаоллик коэффиценти - келтирилган температура ва босим функцияси ҳисобланади. Шунинг учун фугитивлик қийматини 10 – расмдаги графикдан топса бўлади.





10 – Расм. Фугитивлик қийматини аниқлаш графигини.

Келтирилган температура  $T_{кел}$  ва келтирилган босим  $P_{кел}$  ёрдамида фаоллик коэффиценти топилади. Сўнгра, тўйинган буғ босими  $P$  ёки, система босими  $\Pi$  ни (30) тенгламага қуйиб шунга мос равишда суюқлик ва буғларнинг учувчанлиги топилади.

Фазалар мувозанати доимийсини аниқ ҳисоблаш учун қуйидаги формула ишлатилади.

$$2,3 \lg \frac{f_{t,\Pi}^c}{f_{t,P}^c} = \frac{V_c (\Pi - P)}{RT} \quad (31)$$

$f_{t,\Pi}^c; f_{t,P}^c$  - системадаги босим  $\Pi$  ва тўйинган буғлар босими  $P$  даги мос холда фугитивлик ;

$V_c$  – компонентнинг моляр ҳажми, л/моль ;

$R$  - универсал газ доимийси, л · атм/(моль · град) ;

$T$  - системадаги мавжуд температура, °К.

**Мисол.1** Қисқа бензин фракцияси буғларининг фугитивлигини аниқланг. Бензин фракциясининг молекуляр оғирлиги  $M=100$ , температураси  $400^\circ\text{C}$  ва босими  $45 \text{ атм}$ , фракциянинг критик параметрлари  $T_{кр}=321^\circ\text{C}$  ва  $P_{кр}=37 \text{ атм}$ .

*Ечиш:* Келтирилган температура ва босим қийматларини топамиз.

$$T_{кел} = \frac{T}{T_{кр}} = \frac{400 + 273}{321 + 273} = \frac{673}{594} = 1,13 \quad ; \quad P_{кел} = \frac{\Pi}{P_{кр}} = \frac{45}{37} = 1,22$$

10 – расмда  $T_{кел}$  ва  $P_{кел}$  ларнинг қийматларига асосан фаоллик коэффицетини топамиз. У  $\gamma=0,75$  га тенг. Олинган қийматларни (30) формулага қуямиз. Қисқа бензин фракциясининг  $400^\circ\text{C}$  ва  $45 \text{ атм}$  да фугитивлиги қуйидаги га тенг бўлади:

$$f_{t,\Pi}^c = 45 \cdot 0,75 = 33,7 \text{ атм}$$

**Масала.2.** *n*-гексан учун  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ва  $8\text{ атм}$  босимда фазалар мувозанати доимийсини аниқланг. Критик параметрлар  $T_{кр}=234,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $P_{кр}=29,9\text{ атм}$  ; тўйинган буғ босими  $P=12,77\text{ атм}$  .

*Ечиш:*  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ва  $8\text{ атм}$  да буғ фугитивлиги  $f_{t,П}^c$  ни аниқлаймиз.

Келтирилган температура ва босим қуйидаги га тенг.

$$T_{кел} = \frac{T}{T_{кр}} = \frac{180+273}{234,7+273} = 0,89 \quad ; \quad P_{кел} = \frac{P}{P_{кр}} = \frac{8}{29,9} = 0,27$$

10 – расмда  $T_{кел}=0,89$  ва  $P_{кел}=0,27$  лар учун фаоллик коэффициенти қиймати  $\gamma = 0,86$  ни топдик.

$$f_{t,П}^c = \gamma \cdot P = 0,86 \cdot 8 = 6,88\text{ атм}$$

Суюқ *n*-гексаннинг  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ва узининг тўйинган буғлари босими  $P=12,77\text{ атм}$  да фугитивликни аниқлаймиз.

$$P_{кел} = \frac{P}{P_{кр}} = \frac{12,77}{29,9} = 0,427 \approx 0,43$$

$T_{кел}=0,89$  ва  $P_{кел}=0,43$  учун 10 – расмдан фаоллик коэффициенти  $\gamma = 0,78$  қўлга киритамиз.

$$f_{t,Р}^c = \gamma \cdot P = 0,78 \cdot 12,77 = 10,68\text{ атм}$$

Олинган қийматлар бизга фазалар мувозанати доимийсини беради:

$$k = \frac{f_{t,Р}^c}{f_{t,П}^c} = \frac{10,68}{6,88} = 1,55$$

### Қовушқоқлик

Қовушқоқлик суюқлик ва газларнинг хоссаларини характерловчи муҳим омиллардан бири бўлиб ҳисобланади. Нефт маҳсулотларининг қовушқоқлиги двигателларда, машина ва механизмларда эксплуатация шароитида уларнинг оқувчанлигини характерлайди. Шунингдек, узатишда энергия сарфига таъсир кўрсатади ва шу кабилар.

Нефтни қайта ишлаш саноатида кинематик қовушқоқликдан кенг қўламда фойдаланилади. Кинематик қовушқоқликни экспериментал аниқлаш ёки формула ёрдамида ҳисоблаш мумкин. Одатда, кинематик қовушқоқлик  $v$  берилган суюқликлар ёки газларнинг динамик қовушқоқлиги ва унинг зичлиги орасидаги нисбатдан фойдаланиб топилади:

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (32)$$

$v$  -- кинематик қовушқоқлик;

$\mu$  – динамик қовушқоқлик, кг/(м.сек);

$\rho$  – абсолют зичлик, кг/ м<sup>3</sup> ;

Кинематик қовушқоқлик СИ бирликлар системасида

$$v = \frac{1 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}}{1 \frac{\text{кг}}{\text{м}}} = 1 \text{ м}^2/\text{сек} \text{ да ўлчанади.}$$

1 см<sup>2</sup>/сек, яъни *стокс* (см) СГС бирликлар системасида кинематик қовушқоқлик бирлик сифатида хизмат қилади. Стокснинг юздан бир улуши – *сантистокс* (ссм).

Нефт маҳсулотининг (градусларда ўлчанувчи – °ВУ) амалий тавсифи (практик характеристикаси) сифатида шартли қовушқоқлик қийматидан фойдаланилади. Шартли қовушқоқлик деб, - стандарт вискозиметрдан синалаётган 200 мл нефт маҳсулотининг синов температураси *t* да оқиб ўтиш вақтини, шунча миқдордаги 20 °С температурали дистилланган сувнинг оқиб ўтиш вақтига нисбатига тушунилади. Шартли қовушқоқлик номограмма бўйича кинематик ҳисобланилади ёки келтирилган формула ёрдамида аниқланади. (Номограмма 11 иловада келтирилган).

$$v_t = 0,0731 \text{ ВУ}_t - \frac{0,0631}{\text{ВУ}_t} \quad (33)$$

$v_t$  – *t* температурадаги кинематик қовушқоқлик, см;

$\text{ВУ}_t$  – шу температурадаги шартли қовушқоқлик, °ВУ;

Қовушқоқликнинг бундай қийматларини бошқасига айлантиришда қуйидаги формула қўлланилади:

$$v_t = 7,41 \text{ ВУ}_t \quad (34)$$

Технологик ҳисоб-китобларда кўпинча бир температурадаги қовушқоқликни, бошқа температурадагиси ёрдамида ҳисоблашга тўғри келади. Бунинг учун бир қанча формулалар келтирилган, лекин кўпчилик ҳолларда 11 иловада келтирилган номограммалардан фойдаланилади. Номограммалардан фойдаланиш 2 масалада тушунтирилган.

**Масала 1.** Мойли фракциянинг 50 ва 100 °С даги шартли қовушқоқликлари 20,1 ва 2,26 °ВУ га тенг. Мойли фракциянинг шу температуралардаги кинематик қовушқоқлигини аниқланг.

*Ечилиш.* 12 иловада келтирилган таблицадан  $\text{ВУ}_{100} = 2,26 \text{ } ^\circ\text{ВУ}$  га мос келувчи  $v_{100} = 14 \text{ ссм}$  ни топамиз.

50 °С да шартли қовушқоқлик формула (34) ёрдамида кинематик қовушқоқликка айлантирамиз.

$$v_{50} = 7,41 \cdot 20,1 = 149 \text{ ссм}$$

Саноатда сурков мойлари юқори босим остида ишловчи қурилмаларда ишлатилади. Босимнинг ортиши билан суюқликнинг қовушқоқлиги ўсиб боради: 250 ат гача тўғри пропорционал, 250 ат дан юқориларида эса бир қанча тезроқ ўсади.

Унча катта бўлмаган босимларда суюқ маҳсулотларнинг қовушқоқлиги ( $\mu_p$ , пз) қуйидагича ҳисобланади:

$$\mu_p = \mu_0(1 + ap) \quad (35)$$

•  $\mu_0$  – 760 мм.сим.уст. да динамик қовушқоқлик, пз;

- $d$  – ортиқча босим, атм;
- $a \cong 0,001$  - ўзгармас, доимий.

Динамик қовушқоқликни ҳисоблашда кинематик қовушқоқликни (31) формуладан топиш мумкин.

Кўпчилик сурков мойлари температуранинг кенг диапазонларида ишлатилади. Температуранинг ўзгариши билан мойнинг қовушқоқлиги канча кам ўзгарса, у шунчалик сифатли ҳисобланади. Мойларнинг қовушқоқлиги билан температуранинг боғлиқлигини характерловчи турли қовушқоқлик – температура константалари қабул қилинган: икки темпера-турадаги қовушқоқлик нисбати, қовушқоқлик индекси, қовушқоқлик – оғирлик доимийси ва бошқалар.

Қовушқоқликнинг ўзгариш характери температура ўзгариши билан  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  даги кинематик қовушқоқликнинг  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  даги кинематик қовушқоқликка нисбатини аниқлаш учун қабул қилинган. Икки температурадаги қовушқоқликлар нисбати берилган температура интервалидаги қовушқоқлик эгри чизигининг бурилиш ўзгаришини баҳоловчи ўлчамдир.

Мойлар қовушқоқлигини температурага боғлиқлигини характерловчи шартли константа – қовушқоқлик индекси (ИВ). Қовушқоқлик индекси 13 иловада келтирилган график орқали топилади. Графикдан фойдаланиш методикасига тушунтиришлар чизманинг ўнг бурчагида келтирилган. Бу схемадан кўриниб турибдики, ИВ ни аниқлаш бизга маълум катталиклар икки температура  $t$  даги кинематик қовушқоқлик  $v$  ларни бирлаштириш ва уларни ўзаро кесишгунича давом эттиришга асосланган. Бу кесишиш нуқтаси биз излаётган ИВ дир.

Қовушқоқлик – оғирлик константаси (доимийси) (ҚОК) қовушқоқлик ва зичлик ўртасидаги боғлиқликни келтириб чиқаради, лекин зичлик ёрдамида нефт маҳсулотининг кимёвий таркибини айрим сохаларни тасаввур қилинса, ҚОК эса минерал сурков мойларининг қовушқоқлик ва кимёвий хоссалари ўртасидаги боғлиқликни ифодалайди. ҚОК ни аниқлаш учун бир канча формула келтирилган, буларнинг ичида кенг тарқалгани Ю.А. Пинкевич боғлиқлигидир:

$$КОК = \frac{d_{15}^{15} - 0,24 - 0,38 \lg v_{100}}{0,755 - 0,011 \lg v_{100}} \quad (36)$$

$КОК$  – қовушқоқлик – оғирлик константаси;

$d_{15}^{15}$  - нефт маҳсулотининг нисбий зичлиги;

$v_{100}$  - нефт маҳсулотининг  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  даги кинематик қовушқоқлиги, ссм.

Юқори қайновчи нефт фракциялари учун ҚОК 0,75 – 0,90 чегарасида ўзгаради. ҚОК нинг қиймати канча кам бўлса, мойнинг қовушқоқлик – температура сифати шунча паст бўлади.

### Аралашмаларнинг қовушқоқлиги

Қовушқоқлик – ноаддитив хосса, шунинг учун аралашмаларнинг қовушқоқлигини аддитивлик қондасига биноан аниқлаш мумкин эмас.

Аралашмаларнинг қовушқоқлигини аниқлашнинг ишончли йўли бу – экспериментал аниқлашдир. Бу мақсадда фойдаланиладиган формулалар ва номограммалар ўқув адабиётларида келтирилган. Лекин кўпчилик ҳолларда биз фақатгина яқин бўлган қийматларни, натижаларни қўлга киритамиз. Хоссалари жиҳатидан бир – бирига яқин ёки тахминан бир хил миқдорда олинган компонентлар аралашмасидан ҳосил бўлган аралашмалар учун анчагина ишончли қийматларни олиш мумкин.

**Масалан**, нефт маҳсулотлари аралашмаси қовушқоқлигини қуйидаги формула ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\lg \lg(v_{ap} + 0,8) = (1 - \frac{g}{100}) \lg \lg(v_A + 0,8) - \frac{g}{100} \lg \lg(v_B + 0,8) \quad (37)$$

бу ерда:

$v_{ap}, v_A, v_B$  - мос ҳолда аралашманинг, ҳамда унинг ташкил этувчи А ва В компонентлари қовушқоқликлари ( $v_A < v_B$  бўлганда), ссм;

$g$  – қовушқоқрок компонент В нинг оғирлик миқдори, %.

Бу формула орқали қовушқоқликлари унча фарқ қилмаган нефт маҳсулотлари аралашмалари учун қониқарли натижаларни қўлга киритишимиз мумкин.

Амалда кўпинча 14 иловада келтирган номограммадан фойдаланилади. Бу номограммадан фойдаланиб иккита саволнинг ечимини топиш мумкин: қовушқоқликлари турлича бўлган икки нефт маҳсулотининг маълум нисбатда аралашшидан ҳосил бўлган аралашманинг берилган температурадаги қовушқоқлиги аниқлади; берилган температурада маълум қовушқоқликдаги маҳсулотни олиш учун аралашмадаги компонентлар нисбати аниқланади.

**Масала 1.** Аралашмадаги А ва В компонентлардан таркиб топган. А компоненти учун  $v_{50} = 12\text{ссм}$ , В компоненти учун  $v_{50} = 60\text{ссм}$ . Ҳажмий жиҳатдан 40 % А ва 60 % В компонентлардан таркиб топган аралашманинг 50 °С даги қовушқоқлигини аниқланг. Қовушқоқлиги  $v_{50} = 40\text{ссм}$  бўлган аралашмадаги А ва В компонентларнинг нисбатини топинг.

*Ечиш:* бу масалани ечишда 14 иловада келтирган номограммадан фойдаланилади. Аралашманинг қовушқоқлигини аниқлаш учун бу компонентлар қовушқоқлигининг таркибга боғлиқлигини ифодаловчи чизикни ўтказамиз (курамиз). Бунинг учун ординатага қовушқоқлиги  $v_{50} = 12\text{ссм}$  бўлган компонент А ни 100 % ли таркибини ифодаловчи  $m$  нуқтани ўрнатамиз (14 иловага қаранг). Шунингдек қовушқоқлиги  $v_{50} = 60\text{ссм}$  бўлган компонент В нинг 100 % ли таркибини ифодаловчи  $n$  нуқтани белгилаб ўрнатамиз. Бу нуқталарни бирлаштириб, аралашма қовушқоқлигини компонентларнинг концентрацияси билан боғлиқлигини характерловчи  $mn$  тўғри чизиғини қўлга киритамиз. Бу бизга икала саволга ҳам жавоб бериш имконини беради.

1. Абсциссага А компонентнинг 40 % ли ва В компонентнинг 60 % ли ҳажмий миқдорини ифодаловчи нуқтани белгилаб оламиз ан нуқтадан перпендикуляр ўтказиб  $mn$  тўғри чизиғи билан кесишгунича уни давом

эттирамиз. Кесишмадан ҳосил бўлган нуқта берилган аралашманинг қовушқоқлиги  $v_{50} = 30\text{см}$  лигини кўрсатади (графикда аниқроқ кўрсатилган).

2.  $m$  тўғри чизиғида қовушқоқлиги  $v_{50} = 40\text{см}$  бўлган аралашманинг ординатага олинган перпендикуляри билан кесишган нуқтасини белгиаб оламиз. Бу нуқтадан абсциссага перпендикуляр туширсак бу бизга А ва В компонентларнинг ҳажмий миқдорларини % ҳисобида кўрсатади.

Компонент А – 25 %, компонент В – 75 %.

(бу графикда пунктирланган чизик ёрдамида тасвирланган).

## **2-амалий машғулот: Нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик хоссалари (4 соат).**

**Ишнинг мақсади** – нефтни қайта ишлаш заводларининг қурилма, аппаратларини технологик ҳисоблашда нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик сиғими, буғланиш иссиқлиги ва конденсация, энтальпия (иссиқлик сақлаш), ёниш иссиқлиги каби иссиқлик хоссаларини аниқлаш.

### **Иссиқлик хоссалари**

Нефтни қайта ишлаш заводларининг қурилма, аппаратларини технологик ҳисоблашда нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик сиғими, буғланиш иссиқлиги ва конденсация, энтальпия (иссиқлик сақлаш), ёниш иссиқлиги каби иссиқлик хоссалари муҳим ўрин тутди.

Иссиқлик сиғими - система температурасини  $1^{\circ}\text{C}$  га кўтаришга сарфланган иссиқлик миқдори.

$t$ - температурадаги суюқ нефть маҳсулотининг иссиқлик сиғими қуйидаги формула орқали топилади.

$$c = \frac{1}{\sqrt{d_{15}^{15}}} (0,403 + 0,000405t) \quad (38)$$

$C$  – суюқ нефть маҳсулотининг ўртача иссиқлик сиғими ( $0-500^{\circ}\text{C}$  интервалида),  $\text{ккал} (\text{кг град})$ ;

$d_{15}^{15}$  - нефть маҳсулотининг нисбий зичлиги;

$t$  - нефть маҳсулотининг температураси,  $^{\circ}\text{C}$ ;

Нефть буғларининг иссиқлик сиғими доимий босимда қуйидагича бўлади:

$$c_p = \frac{4 - d_{15}^{15}}{6450} (1,8t + 702) (0,146 \sqrt[3]{\frac{T_{ур.мол}}{d_{15}^{15}}} - 0,41) \quad (39)$$

$c_p$  -нефть маҳсулоти буғининг иссиқлик сиғими, ккал/скг.град ;

$T_{ур.мол}$ -нефть маҳсулотининг ўртача қайнаш температураси , °К;

$$\text{Ўки} \quad c_p = (4 - d_{15}^{15})(0,109 + 1,4 * 10^{-4} t) \quad (40)$$

Аралашманинг иссиқлик сиғими :

$$c_{ар} = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_n x_n \quad (41)$$

$c_{ар}, c_1, c_2, \dots, c_n$  -аралашманинг ва компонентларининг иссиқлик сиғими ккал /кг.град;

$x_1, x_2, \dots, x_n$  - компонентларининг миқдори, оғирлик улуши .

Нефть маҳсулотларининг буғланиш иссиқлиги нефть ва газни қайта ишлаш технологиясида муҳим аҳамиятга эга бўлиб, сувнинг буғланиш иссиқлигидан камдир. Енгил нефть маҳсулотларининг ўртача буғланиш иссиқлиги 60-80 ккал /кг ни ; оғирлари учун 40-50 ккал/кг ни ташкил қилади. Сув учун эса бу қиймат 539,9 ккал/кг. Буғланиш иссиқлиги юқори босимларда кичик, вакумда эса атмосфера босимдагидан катта. Критик температура ва босимларда у нолга тенг.

Буғланиш иссиқлиги (конденсация) бир хир температура ва босимдаги буғ  $I_t^o$  ва суюқлик  $I_t^c$  ларнинг энтальпиялари фарқидан топиш мумкин. Нефть маҳсулотларининг буғланиш иссиқлигини аниқлаш учун куйидаги формула кенг қўлланилади.

$$l = K \frac{T}{M} \quad (42)$$

$l$  - буғланиш иссиқлиги, ккал (кг);

$K$  - коэффициент, кўпчилик углеводородлар учун 20-22;

$T$  - абсолют қайнаш температураси, °К;

$M$  - молекуляр оғирлик.

20 – 22 иловаларда айрим парафин, олефин ва ароматик углеводородларнинг буғланиш иссиқликлари қийматлари берилган. 23 иловада углеводородлари сони 4 дан 21 гача бўлган парафин углеводородларининг буғланиш иссиқлигини аниқлаш графиги келтирилган.

### Энтальпия.

Суюқ нефть маҳсулотларининг энтальпияси сон жихатдан 1 кг нефть маҳсулотининг 0 °С дан берилган температурагача қиздириш учун зарур бўлган иссиқлик миқдори (калория ёки Жоуль)га тенг. ( 0 °С да энтальпия шартли равишда нольга тенг деб, қабул қилинган).

Моддани 0 °С температурадан берилган температурагача ўша температурадаги буғланиш иссиқлиги ва буғларни ўта қиздириш иссиқликларини ҳисобга олган ҳолдаги иситиш учун зарур бўлган иссиқлик миқдорига буғларнинг энтальпияси дейилади. Энтальпия *ккал/кг* , ёки *кЖ/кг* да ўлчанади.

Иссиқлик параметрларини ҳисоблашда доимо сув буғининг энтальпиясидан фойдаланишга тўғри келади. 24 – 27 иловаларда тўйинган ва ўта қиздирилган сув буғининг энтальпиясини аниқлаш таблица ва графиклари келтирилган. Шунини ёдда тутиш керакки, берилган температурадаги тўйинган сув буғи доимо маълум босимга эга. Бу параметрлардан бирини билган ҳода (босим ёки температура) , таблицадан сув ва сув буғининг иссиқлик хоссалари мувозанатини, яъни тўйинганлик ҳолатини топиш мумкин. Ўта қиздирилган сув буғи бир босимда тўйиниш билан бирга бир қанча юқори температурага эга бўлади. Унинг тавсифи учун иккала параметр (босим ва температура) ларни билиш зарурдир.

Нефть маҳсулотларининг энтальпиясини аниқлаш учун қуйидаги эмперик формуладан фойдаланилади (*ккал/кг*):

$$I_{0,t}^c = (0,403 + 0,000405t^2) \frac{1}{\sqrt{0,9952d_4^{20} + 0,00806}} \quad (43)$$



Агар бунга белгилаш киритсак:

$$k_t^c = 0,403t + 0,000405t^2 \quad \text{ва} \quad a = \frac{1}{\sqrt{0,9952d_4^{20} + 0,00806}}$$

у ҳолда (43) формула соддалаштирилган кўринишга келади:

$$I_{0,t}^c = k_t^c a \quad (44)$$

(44) формуладаги  $k_t^c$  ва  $a$  ларнинг турли температура ва зичликдаги нефт маҳсулотлари учун қийматлари 28 ва 29 иловаларда келтирилган.

**Масала 1.** Зичлиги  $d_4^{20} = 0,915$  ва температураси  $264^\circ\text{C}$  бўлган нефт фракциясининг энтальпиясини аниқланг.

*Ечиш:* 28 иловадан  $k$  катталигининг  $260^\circ\text{C}$  даги қиймати топилади. У 132,16 га тенг;  $1^\circ\text{C}$  даги  $\Delta k$  тузатмаси 0,616 га тенг. Демак;

$$k = 132,16 + 4 * 0,616 = 134,624$$

29 иловадан  $a$  нинг қиймати топилади.  $d_4^{20} = 0,91$  учун  $a = 1,046$  га тенг.  $d_4^{20} = 0,915$  учун эса:

$$a = 1,046 - 0,0006 \cdot 5 = 1,043$$

$k$  ва  $a$  нинг топилган қийматларини (44) формулага қуйиб, берилган шароитдаги нефт фракцияси энтальпиясини топамиз.

$$I_{264}^c = 134,624 * 1,043 = 140,5 \text{ ккал/кг}$$

Атмосфера босимида нефт маҳсулотлари буғларининг энтальпиясини аниқлаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади (ккал/кг да);

$$I_{0,1}^{\sigma} = (50,2 + 0,109t + 0,00014t^2)(3,992 - 0,9952d_4^{20}) - 73,8 \quad (45)$$

Бу ҳам ўз-ўзидан:

$$k_t^{\circ} = 50,2 + 0,109t + 0,00014t^2,$$

$$b = 3,992 - 0,9952d_4^{20} \text{ белгиланса:}$$

Бу белгиларни (45) тенгламага қўйиб қуйидаги формулани қўлга киритамиз:

$$I_{0,t}^{\circ} = k_t^{\circ} b - 73,8 \quad (46)$$

Нефт маҳсулотлари буғларининг энтальпиясини ҳисоблашда  $k$  ва  $b$  нинг қийматларини 30 ва 31 иловалардан олиб, 2 масалада кўрсатилганидек фойдаланамиз.

Айрим углеводородларнинг суюқ ва буғ ҳолатдаги энтальпиясини 32-33 иловадан топиш мумкин.

**Масала 2.** Атмосфера босимидаги температураси  $121^{\circ}\text{C}$  ва зичлиги  $d_4^{20} = 0,76$  бўлган нефт маҳсулоти буғининг энтальпиясини аниқланг.

*Ечиш:* 30 иловадан  $k$  катталиқнинг  $121^{\circ}\text{C}$  даги қийматини топамиз.

$$120^{\circ}\text{C} \text{ да } k = 65,30; \quad 121^{\circ}\text{C} \text{ да } k = 65,30 + 0,143 = 65,443.$$

31 иловадан  $b$  берилган зичликдаги қийматини топамиз.  $b = 3,236$ .

Аниқланган катталиқларни (46) формулага қўямиз:

$$I_{121}^{\circ} = 65,443 \cdot 3,236 - 73,8 = 138 \text{ ккал/кг.}$$

Юқори босимларда буғланиш иссиқлиги камайганлиги сингари, нефт буғларининг энтальпияси ҳам камаяди. Бу кўрсаткични аниқлаш учун қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

$$\frac{\Delta I_M}{T} = -4,4 \frac{P_{\kappa}}{T_{\kappa}^3} \quad (47)$$

$\Delta I$  - босимнинг ўзгариши билан боғлиқ равишда энтальпия-нинг ўзгариши (ккал/кг)..

M - молекуляр оғирлик.

T - абсолют температура;  $^{\circ}\text{K}$ .

$P_k$  - келтирилган босим.

$T_k$  - келтирилган температура.

### **3-амалий машғулот: Нефть ва нефть маҳсулотларининг оғирлик, ҳажмий ва молли таркиби (2- соат).**

**Ишнинг мақсади** – Нефть ва нефть маҳсулотлари аралашмаларининг массавий оғирлиги, масса улушини ва моль улушини ҳисоблаб топиш

Аралашма икки ва ундан ортиқ компонентлардан иборат бўлиб, шу компонентларнинг хоссалари ва тузилишини характерлайди. Аралашма таркиби, массавий, ҳажмий, алоҳида компонентларнинг миқдори (мол сони ёки килограмм-мол), бундан ташқари уларнинг концентрация қийматлари кўринишида берилиши мумкин. Аралашма компонентларининг концентрациясини оғирлик, ан ва ҳажмий улушларга ёки фоизларга, бундан ташқари бошқа бирликларга бўлиш мумкин.

#### **Компонентларнинг оғирлик улуши**

Ҳар қандай компонентнинг оғирлик улуши  $x_i$  шу компонент массаси  $G_i$  нинг аралашма массасига нисбатига тенг:

$$X_1 = \frac{G_1}{G} ; \quad X_2 = \frac{G_2}{G} ; \quad X_n = \frac{G_n}{G} ;$$

Аралашма алоҳида компонентларнинг массаларининг йиғиндиси, аралашма массасига тенг:

$$G = G_1 + G_2 + \dots + G_n = \sum_1^n G_i ; \quad \text{бундан,}$$

$$X_1 + X_2 + \dots + X_n = \frac{G_1}{G} + \frac{G_2}{G} + \frac{G_n}{G} = \frac{\sum G_i}{G} = 1$$

Буни қисқартирилган ҳолда келтирсак, қуйидаги кўринишга келади:

$$\sum_1^n X_i = 1 \quad (48)$$

**Масала 1:** Аралашма икки компонентдан ташкил топган:  $G_1=500$ кг ва  $G_2=1500$  кг аралашмадан ҳар бир компонентнинг оғирлик улушини топинг.

*Ечиш:* Биринчи компонентнинг оғирлик улушини топамиз:

$$X_1 = \frac{G_1}{G} \quad G = G_1 + G_2 = 500 + 1500 = 2000 \text{ кг}$$

$$X_1 = \frac{G_1}{G} = \frac{500}{2000} = 0,25$$

Иккинчи компонентнинг оғирлик улуши.

$$X_2 = \frac{G_2}{G} = \frac{1500}{2000} = 0,75$$

Шунингдек иккинчи компонентнинг оғирлик улушини (48) тенглик орқали ҳам топиш мумкин:

$$x_1 + x_2 = 1;$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0,25 = 0,75.$$

### Молли улуш

Аралашмадаги ҳар қандай компонентнинг мол улуши  $x_i'$  берилган компонентнинг киломоллар сони  $N_i$  ни аралашманинг киломол сони  $N$  га нисбатига тенг:

$$x_1' = \frac{N_1}{N}; \quad x_2' = \frac{N_2}{N}; \quad x_n' = \frac{N_n}{N}$$

Аралашмадаги алоҳида компонентлар киломол сонлари йиғиндиси ҳам массалар йиғиндиси сингари аралашманинг умумий киломол сонига тенг.

Олинган натижалардан қуйидагини қўлга киритамиз:

$$\sum_1^n x_i' = 1 \quad (49)$$

Агар аралашма алоҳида компонентларнинг мол улушлари ва молекуляр оғирликлари маълум бўлса, аралашманинг ўртача молекуляр оғирлиги қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$M_{cp} = x_1^1 M_1 + x_2^1 M_2 + \dots + x_n^1 M_n \quad (50)$$

Берилган компонентнинг мол улушини оғирлик улушига айлантириш мумкин:

$$x_i = x_i^1 \frac{M_i}{M_{cp}} \quad (51)$$

2 – **Масала.** Аралашма 500 кг бензол ва 250 кг толуолдан ташкил топган. Аралашманинг молли таркибини аниқланг.

*Ечиш:* Бензолнинг молекуляр оғирлиги 78, толуолники 92 га тенг.

Килограмм-моль сонлари қуйидагига тенг:

$$N_1 = \frac{500}{78} = 6,41; \quad N_2 = \frac{250}{92} = 2,72$$

Аралашманинг умумий килограмм-моль сони:

$$N = N_1 + N_2 = 6,41 + 2,72 = 9,13$$

Бензолнинг моль улуши:

$$x_1^1 = \frac{N_1}{N} = \frac{6,41}{9,13} = 0,70 \text{ га тенг.}$$

Толуолнинг моль улушини (49) тенгликдан келтириб чиқариш мумкин:

$$x_1^1 + x_2^1 = 1 \quad x_2^1 = 1 - x_1^1 = 1 - 0,70 = 0,30 \quad (3)$$

3 – **Масала.** 2 – Масала берилганларидан фойдаланиб, аралашманинг ўртача молекуляр оғирлигини аниқланг.

*Ечиш:* 2 иловадан компонентларнинг молекуляр оғирликларини топамиз: Бензол  $M=78$ , Толуол  $M=92$ . Молли улушлари топилган (2 Масалада): бензол  $x_1^1 = 0,70$  ва толуол  $x_2^1 = 0,30$

Бу қийматларни (50) формулага қўямиз.:

$$M_{yp} = x_1^1 M_1 + x_2^1 M_2 = 0,70 \cdot 78 + 0,30 \cdot 92 = 54,6 + 27,6 = 82,2$$

Аралашма компонентларининг ҳажмий улуши  $v_i$  берилган компонентнинг ҳажми  $V_i$  аралашма ҳажми  $V$  га нисбатига тенг.

$$v_1 = \frac{V_1}{V}; \quad v_2 = \frac{V_2}{V}; \quad v_n = \frac{V_n}{V} \quad \text{бундан}$$

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_1^n V_i$$

$$\text{у холда,} \quad \sum_1^n v = 1 \quad (52)$$

**Масала 4.** Газ икки компонентдан ташкил топган:  $V_1=15,2 \text{ м}^3$  метан ва  $V_2 = 9,8 \text{ м}^3$  этан. Аралашма ҳажмий таркибини ҳисобланг.

*Ечили:* Аралашманинг умумий ҳажми қуйидагига тенг:

$$V = V_1 + V_2 = 15,2 + 9,8 = 25 \text{ м}^3$$

Метаннинг аралашмадаги ҳажмий улуши:

$$v_1 = \frac{V_1}{V} = \frac{15,2}{25} = 0,60$$

Этан (52) формула ёрдамида топилади.

$$v_2 = 1 - v_1 = 1 - 0,60 = 0,40.$$

## **VI. МУСТАҚИЛ ИШ МАВЗУЛАРИ**

### **Мустақил ишни ташкил этишнинг шакли ва мазмуни**

Мустақил таълим “Нефть ва газ кимёси” модули бўйича ишлаб чиқилган топшириқлар асосида ташкил этилади ва унинг натижасида тингловчилар битирув иши (лойиха иши) ни тайёрлайди.

Битирув иши (лойиха иши) талаблари доирасида ҳар бир тингловчи ўзи дарс бераётган фани бўйича электрон ўқув модулларининг тақдимотини тайёрлайди.

Электрон ўқув модулларининг тақдимоти қуйидаги таркибий қисмлардан иборат бўлади:

Кейслар банки;

Мавзулар бўйича тақдимотлар;

Бошқа материаллар (фанни ўзлаштиришга ёрдам берувчи қўшимча материаллар: электрон таълим ресурслари, маъруза матни, глоссарий, тест, кроссворд ва бошқ.)

Электрон ўқув модулларини тайёрлашда қуйидагиларга алоҳида эътибор берилади:

- тавсия қилинган адабиётларни ўрганиш ва таҳлил этиш;
- соҳа тараққиётининг устивор йўналишлари ва вазифаларини ёритиш;
- мўтахассислик фанларидаги инновациялардан ҳамда илғор хорижий тажрибалардан фойдаланиш.

### **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.
9. Кислород сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
10. Азот сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
11. Олтингугурт сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари.
12. Нефт ва нефт маҳсулотларининг термик ўзгаришлари (крекинг, висбрекинг, пиролиз)
13. Нефт ва нефт маҳсулотларининг каталитик ўзгаришлари (каталитик крекинг, каталитик риформинг, гидрогенизацион жараенлар)
14. Нефт ва нефт маҳсулотларининг 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. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 2008.



6. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
7. Аскарлов М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А. Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 2005 йил.
8. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд. – М.: Химия, 2010.

9. 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.
10. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.
11. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза – М.: Химия., 1985, 599 с.
12. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп-бизнес». – М.: 2001. 244 с.
13. Щелкачев В.Н. Отечественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. – М.: Недра 2002. 132с.
14. Аскарлов М., Ёриее О., Ёдгаров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1993.
15. Аскарлов М., Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси Тошкент, «Ўзбекистон »нашриёт-матбаа ижодий уйи, 2004.
16. П.С. Белов и др. «Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа». М., «Химия» 2000.
17. <http://www.softline.ua.pr>
18. <http://www.chem.msu.su.ru>
19. <http://chem.kstu.ru/butlerov>
20. <http://goodgoods.ru/shop/book.html>
21. <http://knorus.ru/cgi-bin/book>
22. <http://www.u-g.ru>
23. <http://www.gubkin.ru>