

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАҲБАР КАДРЛАРИНИ
ҶАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ
ТАШКИЛ ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ

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

“НЕФТЬ-ГАЗ КИМЁ САНОАТИ ТЕХНОЛОГИЯСИ”

йўналиши

“НЕФТЬ ВА ГАЗ КИМЁСИ”

модулидан

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

Тошкент -2021

Мазкур ўқув-услубий мажмуа Олий ва ўрта маҳсус таълим вазирлигининг 2020 йил 7 декабрдаги 648 сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув дастур асосида тайёрланди

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

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

Ўқув-услубий мажмуа Тошкент давлат техника университети Кенгашининг 2020 йил 18 декабрдаги 4 сонли йиғилишида кўриб чиқилиб, фойдаланишга тавсия этилди.

МУНДАРИЖА

I. ИШЧИ ДАСТУР.....	4
II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ.....	9
III. НАЗАРИЙ МАТЕРИАЛЛАР	11
IV. АМАЛИЙ МАШГУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ.....	108
V. ГЛОССАРИЙ.....	139
VI. ФОЙДАЛАНГАН АДАБИЁТЛАР	144

I. ИШЧИ ДАСТУРИ

Кириш

Дастур Ўзбекистон Республикасининг 2020 йил 23 сентябрда тасдиқланган “Таълим тўғрисида”ги Конуни, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февраль “Ўзбекистон Республикаси янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги ПФ-4947-сон, 2019 йил 27 август “Олий таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг узлуксиз малакасини ошириш тизимини жорий этиш тўғрисида”ги ПФ-5789-сон, 2019 йил 8 октябрь “Ўзбекистон Республикаси олий таълим тизимини 2030 йилгача ривожлантириш концепциясини тасдиқлаш тўғрисида”ги ПФ-5847-сонли Фармонлари ҳамда Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2019 йил 23 сентябрь “Олий таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш бўйича қўшимча чоратадбирлар тўғрисида”ги 797-сонли Қарорида белгиланган устувор вазифалар мазмунидан келиб чиқсан ҳолда тузилган бўлиб, у олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касб маҳорати ҳамда инновацион компетентлигини ривожлантириш ҳамда олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касбий компетентлигини мунтазам ошириб боришни мақсад қиласди.

Ишчи ўқув дастурда. нефт кимё ва газкимё саноатининг ҳозирги холати ва истиқболи, нефт ва газни компонентларга ажратиш усуллари, алканларнинг хоссалари ва уларни нефт кимё саноатида ишлатилиши ва адсорцион ва каталитик тозалаш усуллари буйича маълумотлар кен ёритилиб берилган.

МОДУЛНИНГ МАҚСАДИ ВА ВАЗИФАЛАРИ

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

Модулнинг вазифаси:

- нефть ва газни ҳосил бўлиш гипотезаларини тахлил қилиш ва уларни замонавий гипотезалар билан таққослаш;
- нефть ва газни ташкил этувчи углеводородларни таркибини ва кимёвий хоссаларини тахлил қилиш;
- тўйинган, тўйинмаган, циклик ва ароматик бирикмалар кимёвий хоссалари ҳамда уларни қайта ишлаш жараёнларда қўлланиладиган технологияларни изоҳлаш;

- нефтнинг физик-кимёвий хоссаларини унинг таркибига боғлаб тахлил қилиш;
- нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлардан тозалаш усулларини технологик жараёнга тадбиқ этиш йўлларини очиб бериш.

Модул бўйича билимлар, кўникмалар, малакаларга қўйиладиган давлат талаблар

Кутилаётган натижалар: Тингловчилар “Нефть ва газкимёси” модулини ўзлаштириш орқали қўйидаги билим, кўникма ва малакага эга бўладилар:

Тингловчи:

- нефть ва газни ҳосил бўлиш гипотезаларини тахлил қилиш ва уларни замонавий гипотезалар билан таққослаш;
- нефть ва газни ташкил этувчи углеводородларни таркибини ва кимёвий хоссаларини тахлил қилиш;
- тўйинган, тўйинмаган, циклик ва ароматик бирикмалар кимёвий хоссалари хамда уларни қайта ишлаш жараёнларда қўлланиладиган технологияларни қўллаш;
- нефтнинг физик-кимёвий хоссаларини унинг таркибига боғлаб тахлил 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 холда 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 холда уларни технологик жараёнини олиб бориш **малакаларига** эга бўлиши зарур.

Модулни ташкил этиш ва ўтказиш бўйича тавсиялар.

“Нефть ва газкимёси” модули маъруза ва амалий машғулотлар шаклида олиб борилади.

Модулни ўқитиши 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

- маърўзанинг интерфаол шаклларидан;
- ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, экспресс-сўровлар, тест сўровлари, “Кичик гурухларда ишлаш”, “Инсерт”, “Кейс стади” ва бошқа интерактив таълим усулларини қўллаш назарда тутилади.

Модулнинг ўкув режадаги бошқа фанлар билан боғлиқлиги ва узвийлиги.

«Нефть ва газ кимёси» модули ўкув режадаги “Нефть-газ кимёсаноати махсус жиҳозларининг конструкцияси, ҳисоби ва лойихалаш асослари”, “Нефть ва газни йиғиш ҳамда узатишга тайёрлаш” ва “Технологик жиҳозларни коррозиядан ҳимоя қилиш” модули билан узвий алоқада ўрганилади.

Модулнинг олий таълимдаги ўрни

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

Модуллар бўйича соатлар тақсимоти

№	Модул мавзулари	Тингловчининг ўкув юкламаси, соат			
		Жами	Назарий	Амалий манифулот	Кўчма манифулот
1.	Нефт кимё ва газ кимё саноатининг ҳозирги холати ва истиқболи	4	2	2	
2.	Нефт ва газни компонентларга ажратиш усуллари	4	2	2	
3.	Алканларнинг хоссалари ва уларни нефт кимё саноатида ишлатилиши	8	2	2	4
4.	Адсорцион ва каталитик тозалаш усуллари	4	2	2	
	Жами:	20	8	8	4

НАЗАРИЙ МАШГУЛОТ МАЗМУНИ

1-мавзу: Нефт кимё ва газ кимё саноатининг ҳозирги холати ва истиқболи.

Нефт ва газ саноатининг ҳозиргига холати. Нефт, газни қайта ишлаш заводлари. Нефть маҳсулотларининг таркибини кимёвий, физикавий, аралаш усувларда тадқиқотлаш усувлари.

2-мавзу Нефт ва газни компонентларга ажратиш усувлари. Нефтни ҳайдаш ва ректификациялаш.

Нефт ва газни компонентларга ажратиш усувлари. Ҳайдаш ва азеотроп, экстрактив ректификация. Абсорбция ва кристаллизация. Нефт маҳсулотларини экстракция билан тозалаш ва ажратиш.

3-мавзу Алканларнинг хоссалари ва уларни нефт кимё саноатида ишлатилиши.

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги углеводородлар, уларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари. Алканлар уларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссалари. Алканларнинг асосий реакциялари. Алканларнинг нефт-кимё саноатида ишлатилиши.

4-мавзу Адсорцион ва каталитик тозалаш усувлари.

Водород босим остида алюмокобалтмолибденлти, алмосиликатлар ёрдамида тўйинмаган углеводородлардан тозалаш, табиий боксит катализаторлар ёрдамида олтингугуртли бирикмалардан тозалаш, каталитик демеркаптанлаш.

АМАЛИЙ МАШГУЛОТ МАЗМУНИ

1-амалий машғулот: Нефть таркибидаги тўйинмаган углеводородлар.

Алкенлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари. Алкинлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари. Алкадиенлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари. Аренлар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссаларига оид масалалар ечиш.

2-амалий машғулот: Нефть таркибидаги гетероатомли бирикмалар

Кислород сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари. Азот сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари. Олтингугурт сақлаган гетероатомли бирикмалар, уларнинг номенклатураси, изомерияси, олиниши ва физик-кимёвий хоссалари оид масалалар ечиш.

3-амалий машғулот: Нефть таркибидаги алканлар циклоалканлар

Алканлар номенклатураси ва изомерияси. Акланларнинг олиниши ва физик-кимёвий хоссалари. Циклоалканлар номенклатураси ва изомерияси. Циклоалканлар олиниши ва физик-кимёвий хоссалари оид масалалар ечиш.

4-амалий машғулот: Нефт ва нефт махсулотларининг термик ва катализитик ўзгаришлари.

Нефт ва нефт махсулотларининг термик ўзгаришлари. Нефт ва нефт махсулотларининг каталитик ўзгаришлари. Нефт ва нефт махсулотларининг термокаталитик ўзгаришлари.

КЎЧМА МАШГУЛОТ МАЗМУНИ

1-мавзу: Алканларнинг хоссалари ва уларни нефт кимё саноатида ишлатилиши

Кўчма машғулотда тингловчиларни “Химавтоматика” Маъсулияти чекланган жамиятга олиб бориш кўзда тутилган. Мавзу юзасидан янги техника ва технологияларлар билан танишиш режалаштирилган.

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 ўқитиши жараёнида қуидаги таълимнинг ташкил этиш шаклларидан фойдаланилади:

- маъруза;
- амалий машғулот.

Ўқув ишини ташкил этиш усулига кўра:

- жамоавий;
- грухли (кичик грухларда, жуфтликда);
- якка тартибда.

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

Грухларда ишлаш – бу ўқув топширигини ҳамкорликда бажариш учун ташкил этилган, ўқув жараёнида кичик грухларда ишлашда (3 тадан – 7 тагача иштирокчи) фаол роль ўйнайдиган иштирокчиларга қаратилган таълимни ташкил этиш шаклидир. Ўқитиши методига кўра грухни кичик грухларга, жуфтликларга ва грухларора шаклга бўлиш мумкин.

Бир турдаги грухли иши ўқув грухлари учун бир турдаги топшириқ бажаришни назарда тўтади.

Табақалашган грухли иши грухларда турли топшириқларни бажаришни назарда тўтади.

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

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 биргалиқдаги 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 машғулотида муҳокама учун тавсия эиладиган муаммоли саволлар.

1. Республикаизда материалшунослик соҳасида эришилган энг сўнгги ютуқлар хақида нималар дея оласиз?
2. Металл материалларни таҳлил қилишда қайси хориж тажрибалари ҳозирги кунда илгор 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» - маърӯзачи 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 маърӯзани мустақил ўзлаштирган тингловчилар ўзларини қизиқтирган саволлар билан мурожаат қиласилар, ўз фикр-мулоҳазаларини баён этадилар ва янги материални ўзлаштирадилар.

Инсерт методи

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

Матнни белгилаш тизими

- (v) - мен билган нарсани тасдиқлади.
(+) – янги маълумот.
(-) – мен билган нарсага зид.
(?) – мени ўйлантириди. Бу борада менга қўшимча маълумот зарур.

Методнинг ўқув жараёнига татбиқ этилиши

Инсерт жадвали

Тушунчалар	V	+	-	?
<i>Кристалланинг тушунчаси</i>				

<i>Металл объектлари</i>				
<i>Кристалланиши қонуниятлари</i>				
<i>Кристалланиши жараёнигининг кинетикаси</i>				
<i>Кристалланиши жараёнигининг механикаси</i>				
<i>Металл структураси</i>				

“Кичик гурухларда ишлаш” методи - Ушбу метод таълим олувчиларни фаоллаштириш мақсадида уларни кичик гурухларга ажратган ҳолда ўқув материалини ўрганиш ёки берилган топшириқни бошқаришга қаратилган. Метод қўлланилганда таълим олувчи кичик гурухларда ишлаб, ўз фикрларини ифода этиши, бир-биридан ўрганиши, турли нуқтаи-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 гурухларда ишлаш” методидан фойдаланилади. Гурухни кичик гурухларга ажратиб, мавзу юзасидан топшириқлар берилади. Гурухлар белгиланган вақт оралиғида топшириқни бажарадилар ва қоғозга ёзадилар. Белгиланган вақт тутагандан сўнг, бажарилган вазифалар гурух вакили томонидан тақдимот қилинади.. Ҳар бир тақдимотчи таълим берувчи ва тингловчилар томонидан баҳоланиб борилади. Тингловчилар баҳолаш мезонлари билан амалий машғулот бошлангунга қадар таниширилади ва баҳолаш варақалари тарқатилади. Барча тақдимотдан сўнг муҳокама бўлиб ўтади. Муҳокамада бажарилган вазифалар тўлдирилади ва хулоса қилинади.

Методнинг ўқув жараёнига татбиқ этилиши:

Гурухдан 3 та кичик гурух шакллантирилади ва қуйидаги амалий топшириқларни бажариш топшириғи берилади:

1-гурух: Бринел усулидан фойдаланиб материалларни қаттиқлигини синааб кўринг. Афзаллик ва камчиликларини қиёсий таҳлил қилинг.

2-гурух: Виккерс усулидан фойдаланиб материалларни қаттиқлигини синааб кўринг. Афзаллик ва камчиликларини қиёсий таҳлил қилинг.

3-гурух: Роквелл усулидан фойдаланиб материалларни қаттиқлигини синааб кўринг. Афзаллик ва камчиликларини қиёсий таҳлил қилинг.

Гурухлар фаолиятини баҳолаш мезонлари.

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

III. НАЗАРИЙ МАТЕРИАЛЛАР

1-мавзу: Нефт кимё ва газ кимё саноатининг ҳозирги холати ва истиқболи.

Режа:

1. Ўзбекистонда нефт ва газни қайта ишлаш соҳасининг вужудга келиши ва ривожланиши. Нефть, газни қайта ишлаш заводлари.
2. Нефть махсулотларининг таркибини кимёвий, физикавий, аралаш усулларда тадқиқотлаш усуллари.
3. Нефть, тошкўмир ва газнинг органик синтезда асосий хом ашё сифатидаги ўрни.
4. Парафинлар, олефинлар, ароматик углеводородлар, ацетилен, синтез газ - асосий хом ашё моддалари сифатида.

Углеводород газлари ва нефть хом ашёси асосий турларини қайта ишлаш усуллари ҳамда улардан олинадиган маҳсулотлар

Ўзбекистонда нефт-газ кимё ва унинг саноатига ёндош бўлган тармоқлар ривожланиши тарихи. Нефт ва газ саноатининг ҳозирги холати.

Таянч сўз ва иборалар: Нефть ва газ маҳсулотлари, холдинг компанияси, олимлар. Хом ашё, нефть, нефтнинг типлари, углеводород газлари, газ конденсати, нефтнинг ёши, синтез газ, ёнилғи, ёниш иссиқлиги, технологик классификация, олтингугурт бирикмалари, кимёвий синтез.

1.1. Ўзбекистонда нефть ва газни қайта ишлаш соҳасининг вужудга келиши ва ривожланиши. Нефть, газни қайта ишлаш заводлари.

МАГАТЭ, ОПЕК, БМТ саноат ривожланиши департаменти маълумотлари ва Жаҳон Энергетика Агентлиги (ЖЭА) башорати бўйича 2030 йилда жаҳон энергия балансида нефтнинг улуши 40 %, газники – 27 %, кўумирники – 24 %, бошқаларники – 9 % ни ташкил қиласди.

Ҳозирги пайтда дунёда 1 йилда таҳминан 5 млрд. тонна, Россияда – 0,5 млрд. тонна, Ўзбекистонда – 6 млн. тонна нефт қазиб олинмоқда. Шуни қайд этиш лозимки, АҚШда 1 йилда 19 млн. баррел (2,9 млн. тонна) нефтдан фойдаланилади ва Америка нефт институти маълумотлари бўйича 43 % нефт маҳсулотларидан автомобиллар учун енгил ёнилғи сифатида, 11% – дизел ёнилғиси сифатида, 9 % – авиация ёнилғиси сифатида, 16 % – мой, гудрон, пластик сифатида, 4 % – печ ёнилғиси сифатида, 5 % – оғир ёнилғиси ва 12 % – турли ёнилғи сифатида фойдаланилади¹.

1.1-жадвал

¹ Richard Folkson, Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance. Woodhead Publishing Limited, 2015. 17 p.

2010...2050 йилларга дунёнинг башоратий ёнилғи энергетик баланси, %

Энергия манбаларининг турлари	2010 й.	2020 й.	2050 й.
Нефт	35...39	30	28...29
Табиий газ	24...25	29	28...30
Күмір	18...19	17	22...24
Бошқалар	13...14	24	20

Юртимизда нефт ва газни қайта ишлаш соҳасининг вужудга келиши, XIX аср охирида Фарғона водийсидаги очилган дастлабки конлар асосида 1904–1906 йилларда республикамиздаги биринчи Олтиариқ нефтни қайта ишлаш заводининг ишга туширилишидан бошланган. Завод асосан нефтни бирламчи қайта ишлашга мўлжалланган бўлиб, ишлаб чиқариш қуввати йилига 1,5 млн. тоннани ташкил этарди.

Ўзбекистонда биринчи нефтнинг фракцион таркибини ўрганиш бўйича кимёвий лаборатория Тошкент шаҳрида Н.Б. Тейх томонидан ташкил этилди ва бу лабораторияда 1931 йилгача илмий изланишлар олиб борилди.

Тошкент давлат университетида профессор С.Н. Наумов раҳбарлигида ўлкамиздаги нефтларни ўрганиш ташкил қилинди, сўнгра бу илмий изланишлар С.Л. Гусинская томонидан давом эттирилди. 1932 йилда Республика Фан қўмитаси ташкил этилди ва унинг негизида 1940 йил январида Ўзбекистон фанлар академияси ташкил топди. Фанлар Академияси таркибига Кимё институти ҳам кирди, бу институтда нефтнинг углеводород таркибини аниқлаш ва нефт маҳсулотларини сифатини яхшилаш усусларини ишлаб чиқиш бўйича муҳим илмий изланишлар олиб борилди.

1941-1945 йилларда Ўзбекистондаги нефтларни ўрганиш бўйича гурӯҳ ташкил этилди. Уриш даврида кимё институтида Н.Д. Рябова раҳбарлигида суюқ ёқилғиларни олиш ва уларни ўрганиш лабораторияси ташкил этилди.

1943 йил ноябррида ЎзФА кимё институтида кўмир ва нефт кимёси, органик синтез, табиий бирикмалар кимёси ва бошқа бир қатор лабораториялар ташкил этилди. Институтда кимё фани ва технологиялари

барча соҳалари бўйича фундаментал изланишларни олиб бориш жадаллаштирилди, шунингдек Г.Х. Ходжаев раҳбарлигида нефтни углеводород таркибини ўрганиш, А.С. Султонов раҳбарлигида органик синтез ва нефт кимёси саноати учун янги катализаторларни яратиш ишлари бўйича тадқиқотлар олиб борилди.

1965 йилда Э А Арипов раҳбарлигида адсорбция лабораториясида маҳаллий хом ашёлар асосида адсорбентлар яратилди ва улар нефт маҳсулотлари адсорбциясини яхшилаш учун ишлатилди. Н.Д. Рябова ва унинг илмий ходимлари проф. Б.Н. Хамидов ва проф. Г.Р. Нарметовалар адсорбция лабораториясида нефт ва газоконденсатлар таркиби ва хоссаларини ўрганиш, ҳамда нефт ва газоконденсат фракциялардан турли нефт маҳсулотлари олиш мақсадида янги адсорбентлар қўллаб, уларни таҳлил қилиш ва ажратиш бўйича катта амалий ишларни амалга оширдилар.

1.2. Нефть маҳсулотларининг таркибини кимёвий, физикавий, аралаш усусларда тадқиқотлаш усувлари.

Махсулот ишлаб чиқаришни кўпайтириш мақсадида 1958 йилда Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи ишга туширилди. Завод нефт ва конденсатни қайта ишлашга мўлжалланган бўлиб, унинг ишлаб чиқариш қуввати йилига 5,5 млн. тоннани ташкил этади. Заводда хом ашёни бирламчи ва иккиламчи ҳайдаш билан бирга, йилига 500 минг тонна мой ишлаб чиқариш қуватига эга қурилмалар мавжуд.

Мамлакатимиз мустақилликка эришган йиллардан бошлаб ишлаб чиқаришнинг асосий соҳаларидан ҳисобланган нефт ва газ саноатига катта эътибор қаратилди. Бу борада Президентимиз И.А. Каримовнинг 1992 йилдаги нефт ва газ соҳасини ривожлантириш тўғрисидаги қарор ва фармонларида соҳада қилиниши керак бўлган ишлар кўлами аниқ белгилаб олинди. Республикаизда ёқилғи-энергетика мустақиллигига эришиш мақсадида мавжуд ишлаб турган заводлар қаторига янги заводлар қуришга киришилди. Янги қуриладиган заводлар ишга туширилиши билан ички бозордаги ёқилғи маҳсулотларига бўлган талабни қондириш билан биргалиқда ташқи бозорга ҳам маҳсулот чиқариш кўзда тутилган эди.

1996 йил Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи чет эл илфор технологиялари (Япония) асосида қайта реконструкция қилинди. Ҳозирда заводда нефт маҳсулотларини 50 дан ортиқ хили ишлаб чиқарилади.

Республикаизда нефтни қайта ишлаш билан биргалиқда табиий газни қайта ишлаш соҳасига ҳам катта эътибор берилди. 1971 йил декабрда Муборак газни қайта ишлаш заводи биринчи навбати ишга туширилди. Завод асосан ҳалқ хўжалиги учун энг арzon ёқилғи, табиий газ етиштириб беради. Заводнинг дастлабки қуввати йилига 5 млрд. м³ газни қайта ишлашдан бошланган. 1978–80 йилларда заводнинг иккинчи ва учинчи навбатлари

ишга туширилиб, умумий қувват йилига 10 млрд. м³ ни ташкил этди. 1984 йил тўртинчи навбати ишга туширилди ва умумий қуввати йилига 25 млрд. м³ ни ташкил этди. Ҳозирги вақтда умумий қуввати йилига 30 млрд. м³ ни ташкил этади. Табиий газдан асосан полимер материаллар полиэтилен, поливинилхлорид, нитрил, акрил кислота ва ундан халқ хўжалиги учун жуда зарур бўлган нитрон толаси олинади.

1997 йилда газ конденсатини қайта ишлашга мўлжалланган чет эл илғор замонавий технологиялардан бири Франция «Текнип» компанияси технологияси асосида Бухоро вилояти Қоровулбозор туманида Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи ишга туширилди. Заводда нефъ ва газ конденсати аралашмасини бирламчи қайта ишлаш жараёнлари олиб борилади. Заводнинг умумий қуввати йилига 2,5 млн. тонна нефт ва газ конденсати аралашмасини қайта ишлашга мўлжалланган. БНҚИЗ УКда автомобил бензинларининг этилсиз маркалари Аи-80 TSh 39.3-203:2004 стандарти асосида, Аи-91, Аи-95 маркалари TSh 39.3-200:2003 стандарти асосида, Джет А-1 русумли авиацион ёқилғи O'z DSt 1117:2007 стандарти асосида, ЭКО русумли дизел ёқилғиларининг ёзги ва қишки навлари O'z DSt 1134:2007 стандарти асосида, С4-135/220 русумли углеводородли эритувчи TSh 39.3-235:2007 стандарти асосида, ёқилғи мазутларининг 40 ва 100 маркалари ГОСТ 10585-99 стандарти асосида, суюлтирилган газ ГОСТ 20448-90 стандарти асосида ва техник олтингугурт ГОСТ 127.1-93 стандарти асосида ишлаб чиқарилмоқда. Заводга хом ашё асосан «Муборакнефтегаз» УШК, «Муборак ГҚИЗ» УШК, «Шўртан ГҚМ» УШК, «Устюргаз» УШК, «Кўкдумалоқгаз» ҚҚ, «Ҳисорнефтегаз» ҚҚ, «Шўртангазмаҳсулот» ҚҚ, «Жарқўрғон нефтни қайта ишлаш» ҚҚ, «Uz Gazoil» ОҲЖ, «Uz-Kor-Gas» ОҲЖ ҚҚлар томонидан етказилиб турилади.

Республикамизда нефт кимёси ва органик синтез моддаларини олишни кўпайтириш мақсадида 17 феврал 1998 йил «Ўзбекнефтегаз» Миллий Холдинг Компаниясининг мустақиллик йилларидаги энг муваффақиятли лойиҳаларидан бири ҳисобланган Шўртан газ кимё мажмуасини лойиҳалаш, қурилмаларини етказиш, ўрнатиш ва ишга тушириш бўйича дунёning нефть ва газ соҳасидаги кўзга кўринган «ABB Lummus Global» (АҚШ), «ERMAFA», «Fisher» (Германия), «ABB Soimi» (Италия), ВНИИГаз, «Союзвнештранс» (Россия), «Mitsui&Co.Ltd», «Nissho Iwai Corp.», «Toyo Engineering Corp.» (Япония) хорижий компаниялари билан ҳамкорликда шартнома имзоланди. 2001 йил охирида Шўртан газ кимё мажмуаси ишга туширилди ва 2002 йил 15 августидан биринчи ўзбек полиэтилени чиқарилди.

Майдони 150 гектар бўлган Шўртан газ кимё мажмуаси Қашқадарё вилоятидаги Шўртан газ конлари базаси асосида қурилган бўлиб, бу конлардан Республикада қазиб олинадиган табиий газнинг 30 % олинади.

Шўртан газ кимё мажмуаси умумий қуввати йилига 4,2 млрд. м³ табиий газни қайта ишлашга мўлжалланган бўлиб, улар асосида— донадор полиэтилен (125 минг тонна); – суюлтирилган газ (137 минг, тонна); – газконденсати (103 минг тонна); – донадор олтингугурт (4 минг тонна) ишлаб чиқарилаяпти. Шўртан газ кимё мажмуасида ишлаб чиқарилаётган барча полиэтилен маҳсулотлари экологик ва гигиеник сертификатларга эгадир. Завод маҳсулотларига 2005 йил Ҳалқаро ISO-9001 сифат сертификати берилди.

Шўртан газ кимё мажмуаси маҳсулотларининг 70 % и Европа мамлакатлари (Италия, Голландия, Польша, Венгрия, Туркия), Осиё (Эрон, Покистон, Хитой) ва МДҲ давлатлари (Россия, Украина, Озарбайжон, Кирғизистон, Тожикистон) га экспорт қилинмоқда.

«Ўзбекнефтегаз» МХК «Petronas» (Малайзия) ва «Sasol» (ЖАР) билан хамкорликда Шўртан ГКМ тозаланган метани базасида GTL технологияси бўйича синтетик суюқ ёқилғи ишлаб чиқарувчи қўшма корхона қиймати 2,8 млрд. доллар бўлган лойиҳа асосида 2017 йилда ишга туширилади. Лойиҳадаги завод йилига 3,5 миллиард метр куб газни қайта ишлаб, 672 минг тонна дизел ёқилғиси, 278 минг тонна авиакеросин, 361 минг тонна нафта ҳамда 63 минг тонна суюлтирилган газ ишлаб чиқаришга мўлжалланган. Шунга асосан Евро-4 ва Евро-5 стандартларига жавоб берувчи дизел ёқилғиси, керосин, нафта ва суюлтирилган газ ички бозор ва экспортга чиқарилиши режалаштирилган.

Бугунги кунда Республикаизда ёқилги энергиясига бўлган талабни тўла қондиришда «Ўзбекнефтегаз» миллий холдинг компанияси асосий ўрин тұтади. Компания 154 корхона ва ташкилотларни ўз ичига олиб, улардан 87 таси акционерлик ҳамда 67 таси давлат корхоналариdir. «Ўзбекнефтегаз» тизимида 8 та йирик компания фаолият юритади: «Ўзгеонефтгаз қазиб чиқариш», «Ўзнефтгаз-бурғалаш», «Ўзнефтни қайта ишлаш», «Ўзнефтмаҳсулот», «Ўзнефтгазқурилиш» ва бошқалари нефт ва газ саноатида мухим рол ўйновчи компаниялардир, яъни «Ўзнефтгазмаш», «Ўзнефтгазҳимоятъминот», «Ўзнефтегазалоқа», «Ўзташқинефтегаз». Ҳозирда Республикаизда жаҳон сифат андозаларига мос келувчи тайёр нефт маҳсулотлари ташқи бозорга ҳам чиқарилмоқда.

Ҳозирги вақтда Республикаиз нефт кимёси ва технологияси ривожига кўплаб олимлар ўз хиссаларини қўшмоқдалар. Профессор Ш.М. Сайдахмедов маҳаллий хом ашёлар асосида нефт мойларини олиш, профессор И.М. Сайдахмедов дизел ёқилғилари сифатини яхшилаш, нефтнинг коллоид хоссаларини ўрганиш, профессор Н. Ёдгоров нефт кудуқларидан нефт чиқимини яхшилашда полимер гидрогеллардан фойланиш, марҳум профессор О.М. Ёриевнинг шогирдлари томонидан нефт ва нефт маҳсулотлари учун

гетерохалқали бирикмалар асосида депрессор қўндиrmалар синтези ва уларнинг тадқиқи бўйича илмий изланишлар самарали олиб борилмоқда

1.3.Нефт-кимёвий синтези хом ашёларининг асосий манбалари. нефт кимёси синтези жараёнлари учун асосий хом ашёлар.

Оддий моддалар асосида мураккаб органик моддалар синтез қилиш XIX аср ўрталарида пайдо бўлди. Тошкўмир смоласидан ароматик углеводородлар синтез қилина бошланди. Кейинчалик XX асрга келиб органик бирикмалар олишда хом-ашё манбаи сифатида нефт ва табиий газ муҳим ўринни эгаллади. Шундай қилиб, юқоридаги учта хом-ашё: тошкўмир нефт, газ асосида органик синтез саноати ривожланмоқда ва такомиллашмоқда. Асосий органик синтез маҳсулотлари олиш учун қўлланиладиган асосий хом-ашё моддаларни қўйидаги бешта синфга ажратиш мумкин:

- 1) парафинлар (метан CH_4 -дан то $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ -гача);
- 2) олефинлар (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 C_5H_{10} ва x.к.);
- 3) ароматик углеводородлар (бензол; толуол; ксиол, нафталин ва x.к.);
- 4) ацетилен ($\text{CH} \equiv \text{CH}$);
- 5) углерод оксид ва синтез газ (CO ва H_2 аралашмаси).

Халқ хўжалиги тармоқлари орасида асосий органик ва нефт кимёси синтези саноати муҳим ўринни эгаллайди. Асосий органик синтез деган иборанинг маъноси – бу кўп тоннали маҳсулот ишлаб чиқариш бўлиб, улар бошқа органик маҳсулотлар олиш технологиялари учун таянч ҳисобланади. Нефть, табиий ва синтетик газлар кимё саноати учун қимматли хом ашёdir. Нефть-кимёвий синтез бутун дунёдаги кимёвий маҳсулотларнинг 30 фоиздан кўпроғини беради.

Нефт сарғиши, кўнғир, қорамтири рангли мойсимон суюқлик, зичлиги 0,73 дан 0,95 g/cm^3 гача – 20 да $+20^\circ\text{C}$ гача ҳароратда қотувчи жуда мураккаб таркибли турли углеводородлар ва гетероатомли органик бирикмалар аралашмасидан таркиб топган моддалар. У юқори колорияли ёқилғи (40000 дан 44000 гача k/g). Нефтнинг кимёвий таркиби асосан қўйидаги элементлардан ташкил топган :

$$\text{C} = 83\text{--}87 \% ; \text{H} = 12\text{--}14 \% ; \text{S} = 0,3\text{--}3 \% ; \text{O} = 0,1\text{--}1,0 \% ; \text{N} = 0,001\text{--}0,4 \%$$

Шунингдек жуда кам миқдорда металлоорганик бирикмалар шаклида ванадий, никель темир, титан, кобальт, германий ва бошқа элементлардан иборат бўлади. Нефт таркибида уч типдаги суюқ ва эриган ҳолда қаттиқ углеводородлар мавжуд: алканли углеводородлар (acosan тўғри занжирли, $\text{C}-1$ дан $\text{C}-30$ гача) нефтда тўйинмаган углеводородлар бўлмайди, турли узунликдаги ён занжирлари бўлган циклопентан ва циклогексан ҳамда уларнинг ҳосилалари типидаги монозицлик нафтенлар ва ди-, три ҳамда полицицлик полиметиленли углеводородлар, (шу жумладан, ён занжирни бўлганлари ҳам) ароматик углеводородлар, бензол ва уларнинг

гомологлари, нафталин, антрацен ва унинг гомологлари, нафтеароматик гибрид углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари, нефт, таркибида у ёки бу синф моддаларининг кўплигига қараб олти типга бўлинади. *Метанли* (ёки алканли), *метанонафтенли*, *нафтенли*, *металонафеноароматик*, *нафтаноароматик ва ароматик*. Нефтнинг ёши ароматикдан метанли углеводородларга ўтган сайин ўсиб боради. Технологик классификацияга биноан нефт 0,5 % гача олтингугурт сақловчи - кам олтингугуртли 0,51 % дан 2 % гача олтингугурт сақловчи олтингугуртли, 2 % дан ортиқ олтингугурт сақловчи – кўп олтингугуртли, 1,5 % гача алкан сақловчи кам алканли 1,51 дан 6 % гача алкан сақловчи–алканли, 6 % дан кўпроқ алкан сақловчи кўп алканли нефтларга бўлинади.

Нефтнинг муҳим кўрсатикичларидан бири бу унинг зичлигидир. Унинг таркибидаги оғир углеводородлар (масалан, смолалар) улуши ошган сари зичлик ҳам ошади. Зичлиги бўйича енгил (800—870 кг/м³), ўрта (871—910 кг/м³) ва оғир (910кг/м³ дан ортиқ) зичликдаги нефтлар бўлади. Мутахассислар учун шунингдек –қайнашнинг бошланиш ҳарорати (28° С дан юқори), солиштирма ёниш иссиқлиги (43,7—46 МДж/кг) ва чақнаш ҳарорати (35—120°C) ҳам муҳим маълумотлардан ҳисобланади. Қовушоқлик нефт оқувчанлигини белгилайдиган кўрсаткич бўлиб, унинг зичлиги ошиши билан ошади.

Нефтнинг суюқ қисми қайнаш ҳароратига қараб фракцияларга ажратилади

1-жадвал

T/p	Фракция	Қайнаш ҳарорати °C
<u>1</u>	Петролей эфир	20–60 °C
<u>2</u>	Сольвинт нафта	60–120°C
<u>3</u>	Бензин	40–200 °C
<u>4</u>	Керосин	175–325°C
<u>5</u>	Газойль	300–500 °C
<u>6</u>	Вакуум–дистилат	400 °C

Нефтдан учувчан углеводородлар: метан, этан, пропан ва бутан (йўлдош газ) алоҳида ажратиб олинади ва, асосан, ёқилғи сифатида ишлатилади. Бу аралашмани паст ҳароратда фракциялаб ҳайдаш йўли билан ундан юқоридаги моддаларни айрим–айрим ажратиб олиш ва олинган моддалардан соғ органик бирикмалар (мономер моддалар) синтезлаш нефтекимё саноатнинг энг асосий вазифаларидандир.

Ёнувчан (ёнилғи) газлар асосини метан, этан, пропан, бутан ва пентан газсимон углеводородлари аралашмаси ташкил этади. Ёнилғи газларидағи углероднинг улуши 42-78% ни, водород улуши эса 14-24 % ни ташкил этади.

Одатда аралашма сифатидаги азотнинг микдори 11% дан ошмайди, аммо баъзан 30-50% гача ҳам етиши мумкин. Бундан ташқари карбонат ангидрид гази ва сув буғлари ҳам мавжуд бўлиши мумкин. Карбонат ангидрид газининг микдори жуда кам ёки 2-4% гача, баъзан жуда кам ҳолларда эса 10-15% гача ва ундан ортиқ бўлиши мумкин. Табиий газ одатда рангсиз ва ҳидсиздир, факат таркибида водород сульфиди бўлган газ сассиқроқ ҳидга эга бўлади.

Дунёда соҳалар бўйича нефтдан хом ашё сифатида фойдаланиш динамикасини қўйидаги 2-жадвалда кўриш мумкин:

2-жадвал

Соҳаларда нефтдан фойдаланиш	Транспорт	Саноат	Бошқа энергетик эҳтиёжлар	Ноэнергетик фойдаланиш
1973 йил	45,4%	19,9 %	23,1 %	11,6 %
2014 йил	64,5 %	8,0 %	11,3 %	16,2 %

Ёнилғи газлари асосан метандан (85-99,5%) иборатdir. Газ конденсатлари газсимон ва осон қайнайдиган суюқ углеводородлар аралашмасидан иборатdir. Бу рангсиз ёки оч жигар ранг суюқликdir. Барча ёнилғилар ичida энг катта ёниш иссиқлиги кўрсаткичи табиий газ (38—40 МДж/кг) ва нефтда (42—47 МДж/кг) бўлади.

Нефть-кимёвий синтез саноатида нефть ва газдан хом ашё сифатида фойдаланишнинг тобора ривожланиб бораётган йўналишлари 3-жадвалда кўрсатилган.

Кимёвий синтезда ишлатиладиган хом ашёлар орасида этилен биринчи ўринда туради. У АҚШда кўп ишлаб чиқарилади. Этилен ишлаб чиқариш МДХда ҳам кенг ривожланган. Ҳар беш йилда этилен ишлаб чиқариш деярли уч марта ортиб боради. Унинг энг кўп микдори этил спирт, этилен оксид, гликоллар ва пластик массалар ишлаб чиқаришга сарфланади. Этилендан антифризлар, эритувчилар, пластификаторлар, елимловчи моддалар, фармацевтика препаратлари ва кўпгина бошқа маҳсулотлар тайёрланади. Этиленнинг ишлатилиш соҳалари бу- этил спирти, этилен оксид, гликоллар, дихлорэтан, этилбензол, этил хлорид, полиэтилен, ацетальдегид кабилар синтези билан боғлиқдир.

3-жадвал

Углеводород газлари ва нефть хом ашёси асосий турларини қайта ишлаш усуллари

Хом ашв	Қайта ишлаш усуллар	Синтез махсулотлари
1	2	3
Ацетилен	Гидратлаш Фенолни алкиллаш Гидратлаш Цианид кислотани биректириши Гидрохлорид таъсири эттириши Сирка кислотани биректириши Димерлаш, гидрохлоридлаш ва полимерлаш	Бутил спирт Бутилфенол; синтетик смолалар, сурков мойларига қўшимчалар Ацетальдегид, сирка кислота, сирка ангидрид, ацетат тола Акрилонитрил пластмассалар, синтетик каучуклар, синтетик тола
Бензол	Этилен таъсирида алкиллаш Пропилен таъсирида алкиллаш Додецен таъсирида алкиллаш Оксидлаш Нитролаш Хлорлаш Гидрогенилаш Формальдегид билан конденсатлаш Алкиллаш Капролактам олиш учун кўп боскичли синтез қилиш	Винил хлорид Винилацетат, поливинилацетат, синтетик материаллар Винилацетилен, хлоропрен, синтетик каучук Винилацетилен, ацетон, органик елим Этилбензол Кумол Додеценбензол ювиш воситалари Фенол, маленин ангидрид Нитробензол, анилин Хлорбензол ва унинг ҳосилалари Циклогексан, синтетик тола Новолак ва резол смолалар, фенопластлар
Фенол	Углеводородларни каталитик синтез қилиш Углерод (II)-оксидни гидрогенилаш Оксосинтез углерод (II)-оксид, водород ва алкенлар орасидаги Гидратлаш Полимерлаш Амиак билан синтез қилиш Цианид кислота билан синтез қилиш Этиленгликоль билан конденсатлаш	Алкилфеноллар Синтетик тола найлон ёки анид Мотор ёқилғилари, қаттиқ парафинлар ва церезинлар Метанол Альдегидлар, юқори спиртлар, ювиш воситалари Этиленгликоль, синтетик толалар Полигликоллар Этаноламиналар Этиленциангидрин акрилонитрил Диэтингликоль
Синтез газ		
Этилен оксид		

Нефть махсулотларининг таркибини кимёвий, физикавий, аралаш усулларда тадқиқотлаш усуллари.

Ҳамма ушбу системалар синфланишнинг асос бўладиган алломатлар бўйича уч гурух – кимёвий, геокимёвий ва технологик гурухларга киритилади.

Кимёвий синфланиш

Кимёвий синфланишлар нефтлар ёки уларнинг маълум фракцияларини кимёвий таркибларининг фарқланишига асосланадилар.

Бундай синфланишларнинг бирида ўрталаштирилган молекуладаги алифатик радикаллар, наften ва ароматик ҳалқаларга тўғри келган углерод

атомларининг сони асос қилиб олинади ва ушбу аломат бўйича нефтлар 7 гурухга бўлинади. Ундан ташқари, улардаги олтингугурт, смолалар, асфальтенлар, парафин ва енгил фракциялар микдори бўйича 12 нимгурухлар кўзда тутилган.

Бошқа синфланиш бўйича аниқловчи аломатлар сифатида нефтнинг зичлиги, ундаги олтингугурт микдори ва алканлар ҳамда ароматик углеводородлар микдорини циклоалканлар микдорига нисбатлари қабул қилинган. Зичлик бўйича нефтлар 4 гурух (енгил, ўрта, оғир ва жуда оғир) га, олтингугуртнинг микдори бўйича эса 3 (кам олтингугуртли, олтингугуртли ва юқори олтингугуртли) га бўлинади.

АҚШ да зичлик ва углеводород таркибининг ўзаро таъсирига асосланган нефтларни синфланиши ишлаб чиқилган. Нефть учун яхлит ҳолда углеводород таркибни аниқлашнинг иложи йўқдир, шу боис базавий қилиб нефтнинг икки ўрта фракцияси олинган: бири – атмосфера босимида, 250-275°C чегарада қайновчи; иккинчиси – оғирроқ, 275-300°C ҳароратда, 40 мм. симоб уст., қолдиқ босим (5,3 кПа) да қайновчи.

Ушбу синфланиш бўйича, агарда 250-275°C фракциянинг зичлиги 0,825 га тенг ёки ундан қуий бўлса, нефть – парафинлига; агарда 0,860 ва ундан юқори бўлса – наftenли нефтга киради. 275-300°C фракция учун парафинли ва наftenли нефтлар зичлик чегаралари қилиб мос равишда 0,876 ва ундан қуий, ҳамда 0,934 ва юқори қўрсаткичлар қабул қилинган. Ушбу синфланиш бўйича нефтларнинг 7 типи аниқланган: парафинли; парафинли-оралиқ; оралиқ-парафинли; оралиқ; оралиқ-наftenли; наftenли-оралиқ; наftenли.

1-Жадвал

АҚШ тоғ бюроси таклиф қилган нефтни кимёвий синфланиши

Номер	Нефтни асоси (синфи)	Нефтни енгил қисмининг асоси	Нефтни оғир қисмининг асоси
1	Парафинли	Парафинли	Парафинли
2	Парафинли-оралиқ	Парафинли	Оралиқ
3	Оралиқ-парафинли	Оралиқ	Парафинли
4	Оралиқ	Оралиқ	Оралиқ
5	Оралиқ-наftenли	Оралиқ	Наftenли
6	Наftenли-оралиқ	Наftenли	Оралиқ
7	Наftenли	Наftenли	Наftenли

Грозний нефтни илмий-изланиш институти томонидан оригинал синфланиш таклиф этилган бўлиб, у нефтни кимёвий таркибини ўзида ифода

этган. Ушбу синфланишга ассо қилиб нефть таркибидаги қайсиdir углеводород синфини ёки бир неча синфларини афзалроқ миқдори олинган. Нефтларни қуидаги фарқлайдилар: парафинли; парафин-нафтенли; нафтенли; парафин-нафтен-ароматикали, нафтен-ароматикали, ароматикали.

Конторович А.Э. ва бошқалар нефтнинг икки нимсинфланишини бирга кўрадилар: бири-физик-кимёвий характеристикалар бўйича, бошқаси – углеводород таркиби бўйича.

Синфланишнинг физик-кимёвий параметрлари сифатида қуидагилар қабул қилинган:

зичлик: жуда енгил нефтлар ($\rho_4^{20} \leq 0,8$); енгил (0,8-0,84); ўрта (0,84-0,88); оғир (0,88-0,92) ва жуда оғир ($> 0,92$).

360°C гача қайнаб бўладиган тиниқ фракцияларнинг миқдори: қуи миқдорли [25% (масс.) гача], ўрта (25-50%), юқори (50-75%) ва ўта юқори (75-100%);

олтингугурт миқдори: кам олтингугуртли [олтингугуртни миқдори 0,05% (масс.)]; ўрта олтингугуртли (0,5-1,0%); олтингугуртли (1-3%) ва юқори олтингугуртли ($>3\%$);

смоласимон-асфальтен моддалар миқдори: кам смолали [10% (масс.) гача асфальто-смолали]; смолали (10-20%) ва юқори смолали (20-35%);

қаттиқ парафинни миқдори: кам парафинли [5% (масс.) гача парафин]; парафинли (5-10%) ва юқори парафинли (10% дан ортиқ).

Углеводородли таркиб бўйича синфланишда нефтлар 16 синфга бўлинган:

2-жадвал

Нефть синфи	Миқдори, % (масс.)		
	алканлар	циклоалканлар	аренлар
Ароматик	0-25	0-25 25-50 50-75 75-100	50-75
Жиддий-ароматик			75-100
Ароматик-нафтен			25-50
Нафтен-ароматик			50-75
Нафтен			0-25
Ароматик-нафтен			25-50
Жиддий-нафтен			0-25
Ароматик-метан углеводородли	25-50	0-25 25-50 50-75	25-50
Метано-ароматик			50-75
Нафтен-метан углеводородли			0-25
Ароматик-нафтен-метан углеводородли			25-50
Метано-нафтен			0-25
Метан углеводородли	50-75	0-25 25-50	0-25
Ароматик-метан углеводородли			25-50
Нафтен-метан углеводородли			0-25

Технологик синфланиш

Технологик синфланиш одатда амалий мақсадларни күзлайды ва муассаса харкети (геокимёвий каби) ни белгилайды. Унинг асосида нефтни қайта ишлаш технологиясида, у ёки бу моддалар ассортиментини олишда аҳамият касб этувчи аломатлар ётади.

Хориждаги бундай синифланишларни турли-туманлигига тұхталиб үтирмасдан Россияда қабул қилинган технологик синфланиш (1967 йилдан 1980 йилгача – ГОСТ 912-66, 1980 йилдан то шу кунгача – ОСТ 38.1197-80) ни күриб чиқамиз. Ушбу синфланиш бүйича нефтларда 5 синфланиш аломатлари қабул қилинган:

- олтингугуртни миқдори (нефть синфи);
- 350°C гача бўлган тиниқ фракцияларни миқдори (нефть типи);
- базавий мойларни потенциаль миқдори (нефть групхи);
- қовушқоқлик индекси бўйича мойларни сифати (нефть нимгурухи);
- қаттиқ парафинларни миқдори (нефть кўриниши).

Ушбу аломатлар бўйича қуйидаги синфланиш меёrlари регламентланган:

3-Жадвал

Нефть синфи

Нефть синфи	Олтингугурт миқдори, % (масс.)			
	нефтда	бензин (К.Б.-180°C) да	авиацион керосин (120-240°C) да	дизель ёқилғиси (240-350°C) да
Кам олтингугуртли	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,2
Олтингугуртли	0,51-2,0	≤ 0,1	≤ 0,25	≤ 1,0
Юкори олтингугуртли	> 2,0	> 0,1	> 0,25	> 1,0

4-Жадвал

Нефть типи

Нефть типи	350°C гача фракцияларни миқдори, % (масс)
Енгил	≥ 55,0
Ўрта	45-54,9
Оғир	< 45

5-Жадвал

Нефть гурухи

Нефть гурухи	Базавий мойларни потенциал миқдори, %(масс)	
	нефтга нисбатан	мазут (350°C фракция) га
1	> 25	> 45
2	15-24.9	45
3	15-24.9	30-44.9
4	< 15	< 30

6-Жадвал

Нефть нимгурухи

Нефть нимгурухи	Мойларни қовушқоқлик индекси
1	> 95
2	90-95
3	85-90
4	< 85

7-Жадвал

Нефть күриниши

Нефт күриниши	Парафин миқдори % (масс)	Депарафинизация бўйича талаблар	
		талаб қилинмайди	талаб қилинади
1 (кам парафинли)	≤ 1,5	Реактив ва дизель ёқилғиларни ҳамда дистиллат базавий мойлар-ни олиш учун	-
2 (парафин ли)	1,51-6,0	Реактив ва ёзги дизель ёқилғиларни олиш учун	Қишки дизель ёқилғини ва дистиллат базавий мойларни олиш учун
3(юқори парафинли)	> 6,0	-	Реактив ва дизель ёқилғиларни ва дистиллат базавий мойларни олиш учун

Олтингугурт ва парафинларни миқдори бўйича ушбу меёrlардан кўриниб турибдики, талаблар нафақат нефтга тегишли, энг кўп қўлланиладиган ёнилғилар (ва базавий мойлар) нинг ҳам сифатига алоқадордир; нефтни у ёки бу синф ёки кўринишга киритиш учун ҳал қилувчи бўлиб дистиллатларга қўйилган талаблар хисобланади. Масалан, агарда нефтда 0,48% (масс.) олтингугурт бўлсада, 120-240°C фракциясида 0,15% олтингугурт бўлса, нефть иккинчи синфга киритилади. Ва аксинча, агарда нефтдаги олтингугурт 0,6% миқдорда бўлса, ҳамда ҳамма дистиллатларда унинг миқдори биринчи синф меёрида бўлса, бундай нефтни 1-синфга киритадилар.

Нефтни бундай синфлашнинг мавжудлиги юқорида айтиб ўтилди ва у нефтни қайта ишлаш саноатида 20 йилдан ортиқки, муваффақият билан қўллаб келинмоқда.

Ушбу синфланиш бўйича нефть шифри 5 хонали шифрлар билан ёзилиб, рақамлар нукталар билан ажратилади. Масалан, 1.2.2.1.3. – кам олтингугуртли, тиник дистиллатларини миқдори ўртача, юқори индексли мойлари етарли юқори миқдорда ва юқори миқдордаги парафинли нефть; 3.2.3.4.1. – юқори олтингугуртли, тиник дистиллатлари ўртача миқдорли, қуйи сифатли мойлари қуйи миқдорда ва парафинлари кам миқдорли нефть.

Нефтнинг шифри – бамисоли унинг технологик паспорти бўлиб, уни қайта ишлаш йўналишини (ёқилғига ёки мойга), технологик жараёнлар мажмуасини (олтингугуртдан тозалаш, депарафинизация) ва охирги маҳсулотлар ассортиментини белгилаб беради.

Нефть ёқилғилари

Нефтни асосий қўлланилиши – ёқилғи ва мой ишлаб чиқариш (нефтнинг ҳар бир тоннасидан 700-800кг) эканлиги маълум. Нефть ёқилғилари бошқа кўринишши ёқилғилардан биринчи навбатда улкан афзалликлари мавжудлиги билан ажралиб туради. Ушбу афзалликларга уларнинг юқори ёниш иссиқлиги (40-43,5 МДж/кг), кам қул ҳосил қилиши (фоизни юздан бир улушлари), транспортировкасини, қўйиш (ортиш) ва сақлашларнинг оддийлиги, сарфини ва ёниш жараёнини туслашнинг осонлиги ва бошқалар.

Нефть ёқилғиларига қўйиладиган асосий умумий талаблар шундан иборатки, улар физик-кимёвий хоссалари бўйича истеъмолчи параметрларига, эксплуатация иқлимий шароитларига ва атроф-муҳит минимал ифлослантиришига мос келиши шарт ва у ёқилғининг мос стандартларида ўз ифодасини топади.

Ушбу талаблар нефтни табиий кимёвий таркиби билан ва ундан ёқилғи олиш технологияси билан ҳамда мос ҳолдаги присадкалар қўшиши билан қондирилади.

Нефтнинг табиий кимёвий таркиби факат ТС-1 реактив ёқилғини, ёритиш керосинлари ва айрим нефть асосидаги эритувчиларни стандартлар

талағи бүйіч ағындағы физик-химиялық қоссаларини белгилайды; башқа ҳамма товар ёқилғилар учун эса у сифатнинг асосий күрсаткышлары қысман таъсир қилади.

Товар ёқилғиларни олиш технологияси юқорида зикр қилинган талабларни қондиришда жиддий рол үйнайды. Мос равищдаги ёқилғи фракцияларини химиялық таркибіда йўналтирилган ўзгаришлар олиб борувчи технологик жараёнлар ҳақида гап бораяпти. Булар каталитик реформинг, гидротозалаш ва гидрокрекинг, депарафинизация, каталитик крекинг ва бошқалар. Ёқилғи олиш технологиясининг аҳамиятли босқичи бўлиб якуний – компаундлаш босқичи ҳизмат қилади, яъни олинаётган ёқилғи учун стандарт күрсаткышлар бўлмиш керакли зичлик, фракцион таркиб, груп-химиялық таркиб, қовушқоқлик, олтингугурт миқдори, қотиш ва лов этиб ёниш ҳароратлари, кислоталик ва бошқалар бир неча компонентлар аралаштириб вужудга келтирилади.

Присадкаларни киритиш – амалга оширилган босқичлар оқибатида ёқилғининг қоссалари охирги, лозим бўлган күрсаткичгача етказилмай қолганда амалга оширилади.

Присадкалар – маҳсус химиялық моддалар бўлиб, жуда кам миқдорда қўшилганда ёқилғиларнинг бир ёки бир неча эксплуатацион қоссаларини истеъмолчи қўллаганда ўзгаришига эришади.

Таклиф қилинган синтезнишга кўра ҳамма присадкалар икки групга бўлинади – барқарорлаштиргичлар ва модификаторлар.

Барқарорлаштиргичлар – юқорида баён қилинган икки босқич оқибатида ёқилғининг вужудга келтирилган физик-химиялық қоссаларини сақлаб қолиш (барқарорлаштириш) имкониятни берувчи присадкалардир.

Модификаторлар – ёқилғиларга киритиш орқали уни ўзгартирадиган (модификацияловчи) ёки уларга янги хусусиятлар берувчи ҳамда хусусиятлар бүйіч ағындағы талабларига жавоб беришни таъминловчи присадкалардир. Модификаторлар ўз таъсир механизмі бүйіч радикал ва коллоид-химиялық таъсирли присадкаларга ажратилади.

Куйида ушбу груп асосий присадкалари ёқилғидаги мумкин бўлган концентрация диапазони (қавсларда) билан санаб ўтилган [% (масс.) да]:

Барқарорлаштиргичлар	оксидланишга қарши (0,002-0,100); металлар деактиваторлари (0,003-0,005); биоцидлilar (0,0001-0,010).
Радикал-таъсирли модификаторлар:	антидетонаторлар (0,05-0,30); цетан сонини оширувчилар (0,25-2,0); тутунга қарши (0,25-0,5); курумга қарши (0,003-0,020).

Коллоид-кимёвий таъсирили модификаторлар:	еилишга қарши (0,001-0,050); коррозияга қарши ва химоявий (0,0008-0,0050); юувучи ва диспергияловчи (0,001-0,100); депрессор (0,01-1,50); антистатик (0,0001-0,0100); яхлаб қолишга қарши (0,05-0,5).
---	---

Нефть ёқилғисининг ҳар бир кўринишига ўз присадкалар йиғмаси (биттадан бештагача) қўшилади ва ёқилғи тавсифномасида айнан эслатиб ўтилади.

Нефтдан олинадиган асосий ёқилғиларга қўйидагилар киради:

- углеводородли газ ёқилғилари – табиий газ (C_1-C_2) ёки суюлтирилган газ (C_3-C_4);
- бензинлар (30-180 ёки $30-195^{\circ}\text{C}$ – фракция) – авиацион ва автомобиль;
- авиацион керосинлар ($140-230$ ёки $190-315^{\circ}\text{C}$ - фракция);
- трактор керосини ($100-300^{\circ}\text{C}$ - фракция);
- дизель ёқилғилар ($150-320$ ёки $180-360^{\circ}\text{C}$);
- газотурбина ёқилғилари – стационар ва транспорт газотурбина қурилмалари учун;
- майиший печ ёқилғилари – майиший комунал печлар учун;
- буғ қозони ёқилғилари – энергоқурилмалар, металлургия, кимёвий саноат ва бошқалар, ўтхона ва печлари учун;
- нефть кокси (агарда у энергоқурилмада қўлланилса).

Нефть ёқилғиларини халқаро синфланиши (стандарт ISO 8216-86) мавжуд бўлиб, унга кўра ушбу ёқилғилар синфи F (Fuel) ҳарифи билан белгиланиб, сўнг эса кўриниши мос ҳолдаги ҳарф билан ифодаланади:

G – газ ҳолатдаги ёқилғилар (C_1-C_2);

L – ёқилғи сифатида ишлатилувчи суюлтирилган газлар (C_3-C_4);

D – дистиллат ёқилғилар (бензиндан газотурбина ёқилғиларигача);

R – қолдик ёқилғилар (буғ қозони);

C – ёқилғи каби ишлатилувчи нефть кокси.

Ҳамма ёқилғилар қўлланилиш области бўйича қўйидагича маркаланадилар: S – стационар двигателлар учун ёқилғи ва M – денгиз двигателлари ёқилғиси.

Шу стандартга кўра ёқилғи белгиланиши мумкин, масалан, ISO-F-DMT-3 (сўнгги ҳарф ва ундан кейинги рақам ёқилғи сифат даражасини белгилайди).

1.Нефть, газ, конденсатлар ва уларнинг хоссалари

Нефть ва газ геологияси фани олдида турган асосий вазифалардан бири уюмнинг ички тузилишини, шунингдек қатламнинг нефть, газ, конденсат ва сувга тўйинганлигини ўрганишdir.

Нефть, газ ва конденсатлар углеводород аралашмаларидан иборат бўлиб, таркиби асосан углерод ва водород бирикмала-ридан таркиб топган.

Табиий шароитда углеводородлар ўзининг физик ҳолати бўйича CH_4 дан C_4H_{10} гача газлар, C_5H_{12} дан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ гача суюқликлар, $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ дан $\text{C}_{56}\text{H}_{174}$ гача қаттиқ жинслардан иборатdir. Қаттиқ ҳолатдаги углеводород жинсларини парафин, церезин каби моддалар ташкил қилади.

5.1. Нефтнинг таркиби

Нефть кимёвий ва изотоп таркибини ўрганиш ер қаърида унинг кимёвий жараёнлар таъсирида ўзгаришини тушуниш учун аҳамиятлиdir.

Нефтни текшириш давомида қўйидагилар аникданади:

- нефтларнинг кимёвий элемент таркиби;
- гурухли таркиб, яъни нефтларнинг турли синфлар ёки гурух бирикмалари;
- индивидуал алоҳида бирикмаларнинг кимёвий таркиби ва нефтларнинг изотоп таркибини мажмуасидан иборатdir.

Углеводородларнинг қайси ҳатордан кўп ёки озлигига караб уларни таснифи тузилган. Қуйида нефтнинг углеводород таркибига караб гурухли таснифи берилган. Бу таснифга асосан нефтлар олтига синфга ажратилади:

1) метанли (Me); 2) наftenли-метанли; 3) наftenли (Na); 4) метанли-наftenли-ароматик; 5) ароматик-наftenли; 6) ароматик (Ar).

Олтинчи синфдаги нефтлар табиатда деярли учрамайди.

Нефть шамол таъсирида секин-аста таркибидаги енгил буғланадиган углеводород бирикмаларини йўқотади. Натижада уларнинг ўрнини смола ва асфальтен моддалари эгаллайди ва уларнинг миқдори ортади. Бурғилаш жараёнида смола моддаларининг зичлашиши, оксидланиши ва қаттиқ массага айланиши мумкин. Бундай ўзгаришлар натижасида малъталар ҳосил бўлади.

Малъта - қуюқ, ёпишқоқ, кислород ва олtingугуртга бой модда, қора нефтга ўхшайди, зичлиги бирга яқин, баъзида ундан ҳам ортиқ. Кейинчалик ўзгариши натижасида у асфальтга айланади.

Парафинли нефтлардан озокерит минерали ҳосил бўлади. У ташки кўринишидан асал арини мумига ўхшайди, шунинг учун кўпинча тоғ муми ёки минерал муми дейилади.

Озокерит - асосан қаттиқ, қисман суюқ ва газ ҳолатидаги парафин каторидаги ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) углеводородлар аралашмасидан иборат.

Уни қуруқ ҳайдаш натижасида қўйидаги миқдорда (%) маҳсулот олиш мумкин:

бензин -3,67 - 4,32; керосин -5,67 - 23,63; парафии -56,84 - 82,33; смола - 2; газ ва кокс - 6.

Озокерит кимёвий таркиби жиҳатидан парафинли нефть таркибига яқин: углерод 84,0-86,0%, водород 13,7 -15,3% ташкил қилади.

Агарда озокеритни таркибida асфальтен моддалари бўлса, унда кислородни микдори 4-5% га етади. Озокерит таркибидаги суюқлик ва газлар микдорига қараб қаттих. мўртдан то мойсимонгача бўлиши мумкин. Уни зичлкги 0,90-0,94г/см³ гача ўзгаради. Озокерит сувда эримайди, аммо ҳар ҳил смола, бензин, нефть, хлороформда яхши эрийди. Эритмаси яшил рагли флуоресценция (нурлантирилганда ялтираб кўринади) беради. Озокерит яхши диэлектрик хусусиятига зга, тез ёнади ва ёрқин тутунли аланга беради.

Озокеритдан ишлаб чиқаришда қимматбаҳо маҳсулот - церезин олинади. Церезин озокерит ёки нефтдан олинган қаттиқ углеводороддир. Уни формуласи $C_{37}H_{76}$ дан $C_{53}H_{108}$ гача. У ёмон кристалланади, одатда аморф ёки майда кристалл ҳолида бўлади. Ўзбекистонда озокерит кони Фарғона водийсида Шорсу майдонида эоцен қатламларида очилган. Дунёда энг каттаси Борислав конидир. Бундан ташқари Фарғона водийсида Мойлисойда, Байкал кўли атрофида, Шимолий Кавказда (Майкоп районида), Грузияда Лехидарида, АҚШнинг Юта ва Техас штатларида, Мексикада Чихуахуада, Венгрияда Пенора майдонида, Руминиянинг Славники ва Цитризини конлари атрофида очилган.

Кимёвий таркиби жиҳатдан озокеритга яқин ва унга ўхшаш минераллар тошкўмир конларида учрайди. Буларга мойсимон, яrim суюқлик қолатидаги хризматит минерали мисол бўла олади. У Саксония кўмир конларида топилган. Англия ва Венгриядаги кўмир конларида Уриетит минерали топилган. Табиатда аниқ кристалл тузилишга эга бўлган минералогик бирикма кўринишида парафин учрайди, уни гатчетитлар дейилади. Гатчетитлар Польша, Венгрия, Англия, Бельгия ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Нефть ва ёпишқоқ битумлар гурухига нафтоидлар ҳам киради.

Нафтоидлар деб отқинди (маматик) тоғ жинсларида учрайдиган нефтсимон томчи суюқликларга айтилади. Генетик жиҳатдан органик моддали Локал термик жараёнда қайта ҳайдалганда қосил бўлади. Нафтоидлар кенг тарқалган бўлишига қарамай амалий аҳамиятга эга бўлмаган кам микдорда учрайди. Улар Грузияда, Болгарияда, Скандинавия ярим оролларида, Жанубий ва Шимолий Америкада ва бошқа жойларда мавжуд.

Парафинли углеводородлар ёки алканларнинг умумий формуласи – C_nH_{2n+2} . Булар тўйинган углеводородлар ҳам дейилади. Алканлар нормал тузилишга (мисол учун $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$) ва изо тузилишга (масалан: эга бўладилар.

Оддий аъзолари ўз молекуласида бирдан - бешгача углерод атомидан ташкил топган углеводородлар нормал ҳароратда газ ҳисобланади. Углеводородларнинг бешдан - ўн бешгача атомдан ташкил топганлари суюқ ва ундан юқорилари қаттиқ ҳолатда бўладилар.

Парафин - метан - алкан - тўйинган углеводородлар вакили.

Парафинли утлеводородлар реакцияга жуда кам киришиши билан ажралиб туради, кимёвий жиҳатдан турин.

Нафтенли (полиметилен) углеводородлар ёки цикланлар.

Умумий формуласи C_nH_{2n} , углерод атоми ўз циклига учта ёки кўпроқ метилен групхарини бириктириб олиши мумкин. Нефтларда углеводородларнинг C_5 ва C_6 циклли тузилмалари кенг тарқалган.

Ўзларининг кимёвий ҳусусиятлари бўйича нафтенли углеводород алканларга яқин. Нафтенли углеводородларнинг муҳим ҳусусиятларидан бири уларни изомерланиш ҳусусиятига эгалигидир. Каталитик ва термик жараёнлар таъсирида олти аъзоли цикллар тизими беш аъзолига осон ўтади. Масалан: циклогексанни метил циклопентанга ўтиши шулар жумласидандир.

Ароматик утлеводородлар (аренлар). Уларнинг оддийларини умумий ифодаси C_nH_{2n-6} ва ўзининг таркиби бензол ароматик ядроси деб аталувчилардан таркиб топган. Бу бирикмалар анча мустаҳкам. Шунингдек улар юқори кимёвий фаолликка эга (албатта, метанли ва нафтенлиларга нисбатан); улар анча енгил ажралиши мумкин.

Аренлар юқори эриш қобилиятига эга бўлиб, чекланмаган миқдорда бир-бирида ва бошқа эритувчиларда эрийдилар.

Айтилган углеводород бирикмалари нефтнинг асосий массасини ташкил этади. Ҳолбуки улардан ташқари нефть таркибида смола ва асфальтен, кислород ва олtingугурт ҳам учрайди. Айрим ҳолларда смола ва асфальтен 10 - 20% гача етади. Нефтнинг қоралиги унинг зичлик ва қовушқоқлик катталикларини, шунингдек унда енгил фракцияларнинг камлигини тавсифлайди.

Нефтнинг оксидланиш жараёни табиатда анча кенг тарқалган. Нефтнинг оксидланиши тўйинган қатлам юзага чиққанида кислород билан ўзаро реакцияга киришиши натижасида содир бўлади. Бундан ташқари нефть уюмига эриган кислородли ва сульфатдан ташкил топган инфильтрацион сувларнинг сингиши натижасида, шунингдек сув-нефт туташ юзаси чегараларида сульфит ва оксидданган углеводородларни тиклаш юзага келиши микро организмлар таъсири натижасида содир бўлади. Нефтнинг физик-кимёвий хоссалари бошқа жараёнлар таъсирида (парчаланиш, сириқиши, олtingугуртланиш) ҳам ўзгариши мумкин. Шундай қилиб, нефтнинг турлилиги унинг иккиламчи ўзгариши билан узвий боҳликдир.

Айрим тадқиқотчиларнинг айтишича нефтнинг қайта тузилишида оксидланиш жараёни асосий аҳамиятга эга. Бошқа бир гурух тадқиқотчи - олимларнинг фикрича аксинча, тикланиш (қайтарилиш) жараёни асосий аҳамиятга эгадир. Бироқ Г. А. Амосов, Н. В. Вассоевич, А. А. Карцевлар ўтказган тадқиқотлар нефтнинг физик-кимёвий хоссаларини ўзгаришига табиатда оксидланиш ва қайтарилиш жараёнларининг (маълум бир геологик ва геокимёвий шароитлар билан боғлиқ) таъсири жуда катта эканлигини кўрсатади.

Нефтнинг физик - кимёвий хоссалари ҳақида гапирап эканмиз, шуни айтиш лозимки, бу ҳодисапар фақат иккиласмчи ҳодисалар билан боғлиқ эмас.

И. М. Губкин нефть хоссаларини турлилигини бирламчи сабаблар билан тушунтиради, органик моддалар таркибида нефтни ҳосил бўлишидаги геокимёвий шароит ва нефтгаз ҳосил қилувчи жинсларнинг литологик ҳусусиятларига ҳам боғлиқ.

Асфальт-мум аралашмалари баъзан нефть таркибининг 40% ини ташкил қилиши мумкин. Кимёвий таркиби бўйича бу моддалар юқори молекуляр органик бирикмалардан иборат бўлиб, таркиби углерод, водород, кислород, олтингугурт ва азотдан ташкил топган. Бу аралашмалар кўпроқ нейтрал мумлардан ташкил топган бўлиб, оддий ҳолатда суюқ ёки ярим суюқ ҳолатда бўлади. Ранги тўқ сариқдан-жигаррангча ўзгариб, зичлиги 1000-1070 кг/м³ ни ташкил қиласди. Ранги тўқ бўлиши асосан нейтрал мумларнинг кўплигидан далолат бериб турди. Нейтрал мумлар жуда яхпга адсорбцияланади ва натижада асфальтен ҳолатига келади.

Парафинларга углеводороддарнинг C₁₈H₃₈ дан C₃₅H₇₂ гача бўлган қисми киради. Уларнинг эриш ҳарорат 27-71 °C ни ташкил этади. Парафинлар нефть ҳаракатланаётган вактда, термодинамик шароитлар ўзгариши натижасида, майда пластиксимон кристалл ҳолдаги тасмачалар ҳосил қиласди. Бу тасмачалар ўзаро бирлашиб ҳар хил тугунчалар ҳосил қилиши мумкин. Бу жараёнлар натижасида парафин моддалари нефтдан ажралиб чиқа бошлайди. Айниқса ажралиб чиқиш жараёни нефть қудуғи ичидаги ёки йиғувчи қувурлар ичидаги кучаяди ва натижада қувурларнинг ички юзасига парафин моддалари ёпишиб қолиб нефть ҳаракатини қийинлаштиради. Оқибат натижада, умуман суюқликни ҳаракатини тўхтатиб қўйиши мумкин. Парафинлар нефть таркибида 1,5-2,0 % бўлса, қувурлар ичидаги ажралиб чиқиши бошланади, айниқса бу жараён нефть ҳароратининг пасайиши ва ундан эриган газларни ажралиб чиқиши билан кескин тезлашади.

Нефть таркибидаги церезинларга углеводороддар қаторидаги энг оғир бирикмалар, яъни C₃₆H₇₄ дан юқоридагилари киради. Церезинларнинг эриш ҳарорати 65-88°C ни ташкил этади. Нефтга нисбатан церезинларнинг зичлиги ва қовушқоғлиги анча каттадир. Церезинларнинг кристалланиш жараёни жуда кичик игнасимон кристалл занжирлардан бошланади. Аммо бу игнасимон

кристаллар бир-бири билан ўзаро бирлашмаганлиги туфайли, қотиб қолувчи моддалар хосил қилмайды ва нефть ҳаракатига сезиларли таъсир кўрсатмайди.

Нефтнинг таркибида қатлам ҳолатида албатта қандайдир микдорда эриган газ бўлади. Нефть ҳаракатга келгандан кейин ва айниқса, кудук ичига киргандан кейин эриган газ ажралиб чиқа бошлайди.

Нефтларни таркибидаги парафин микдорига қараб қуийдагича ажратиш мумкин:

- 1) кам парафинли, бунда парафин микдори 1,5% гача бўлиши мумкин;
- 2) парафинли, бунда парафин микдори 1,5-6,0% гача бўлиши мумкин;
- 3) кўп парафинли, бунда парафин микдори 6,0% дан юқори бўлиши мумкин.

Нефтларни таркибида олтингугурт микдорига қараб қуийдагича ажратиш мумкин:

- кам олтингугуртли, бунда олтингугурт микдори 0,5 % гача бўлиши мумкин;
- олтингугуртли, бунда олтингугурт микдори 0.5-2,0 % гача бўлиши мумкин;
- кўп олтингугуртли, бунда олтингугурт микдори 2,0 % дан юқори бўлиши мумкин.

Агарда нефть таркибидаги олтингугурт микдори 0,5% дан юқори бўлса, у ҳолда бундай нефтлар таркибидаги олтингугурт саноат аҳамиятига эга бўлади.

Нефтларни таркибида мум микдорига қараб ўйидагича ажратиш мумкин:

- 1) кам мумли, бунда мумнинг микдори 5 % гача бўлиши мумкин;
- 2) мумли, бунда мум микдори 5-15 % гача бўлиши мумкин;
- 3) кўп мумли, бунда мумнинг микдори 15% дан юқори бўлиши мумкин.

Юқори мумли нефтлар таркибидаги ноёб металлар (ваннадий, титан, никель ва бошқалар), айрим ҳолларда саноат аҳамиятига ҳам эга бўлиши мумкин.

Нефтнинг физик ҳоссалари.

Нефтнинг асосий физик ҳоссаларига унинг зичлиги, қовушқоклиги, сирт таранглик кучлари, нефтнинг оптик фаоллиги, нефтнинг қотиши ва эриши, исеиклик берувчанлик хусусиятлари, сиқилувчанлиги, реологик хусусияти, электр хусусияти, молекуляр массаси, нефтни иссиклиқдан кенгайиш хусусиятлари, ҳажм коэффициенти, сирт таранглик кучлари, нефтни киришиши, нефтни тўйинганлик босими, иссиқлик ҳоссалари, оптик хусусиятлари ва бошқа ҳоссалари киради.

Кўйида нефтнинг физик кўрсаткичларини яхши тушунтириш мақсадида 1.7-1.9 жадваллар орқали Ўзбекистондаги нефть конлари худудларидаги нефтларнинг физик хоссаларини кўрсаткичлари берилган.

8-Жадвал

Бухоро-Хива нефтгаз вилоятидаги конлар нефтларининг физик кўрсаткичлари

Конларнинг номи	Уюм ёки горизонт	Зичлиги, г/см ³	Қовушқоқлиги мПа·с	Нефтни қайта хисоблаш коэффициенти, %
1	2	3	4	5
Фарбий Тошли	XIII-горизонт	0,984	6	0,909
Фарбий Тошли	XVa-горизонт	0,894	1,6	0,909
Фарбий Юлдузқоқ	XIII-горизонт	0,870	1,30	0,654
Фарбий Юлдузқоқ	XVa-горизонт	0,851	1,7	0,740
Жануб-Фарбий Юлдузқоқ	XIIIб-горизонт	0,776	0,35	0,600
Шарқий Тошли	XII-горизонт	0,911	5	0,819
Шарқий Тошли	XIII-горизонт	0,901	8,8	0,819
Шарқий Тошли	XV-горизонт	0,894	4,1	0,73
Шимолий Ўртабулоқ	XV-горизонт	0,887	2,7	0,84
Жарқоқ	XIII-горизонт	0,826	1,23	-
Жарқоқ	XV-горизонт	0,841	1,35	-
Оқжар	XV-горизонт	0,878	5,28	-
Оқжар	XVI-горизонт	0,912	5,28	-
Газли	XIII-горизонт	0,821	0,64	-
Қоравулбозор-Саритош	XIII-горизонт	0,776	1,16	-
Қоравулбозор-Саритош	XV-горизонт	0,893	2,40	-
Умид	XV-горизонт	0,891	1,17	0,909
Шўрчи	XV-горизонт	0,878	1,72	-
Шўрчи	XVI-горизонт	0,895	1,70	-
Шўрчи	XVII-горизонт	0,881	1,70	-
Қуруқ	XVHP+XVПР-г	0,866	1,28	0,91
Қорахитой	XV-горизонт	0,881	2,10	-

9-Жадвал

Сурхандарё нефтгаз вилоятидаги конлар нефтларининг физик кўрсаткичлари

Конларнинг номи	Уюм	Зичлиги, г/см ³	Қовушқоқлиги мПа·с	Нефтни қайта хисоблаш коэффициенти бирлик улушида, %

Лалмикор	I-IV- горизонт	0,9	3,5	0,882
Кокайти	I+II+III- гор.	0,94	129	0,841
Хаудаг	I-IV- горизонт	0,945	40	0,89
Амударё	I+II+III- гор.	0,98	30	0,97
Қоштар	I+II+III- гор.	0,98	30	0,95
Миршоди	I+II+III- гор.	0,963	63,5	0,932

10-Жадвал
Фарғона нефтгаз вилоятидаги конлар нефтининг физик қўрсаткичлари

Конларнинг номи	Уюм	Зичлиги, г/см ³	Қовуш-қоқлиги мПа·с	Нефтни қайта ҳисоблаш коэф-фициенти, %
1	2	3	4	5
Тергачи	KKC	-	1,6	0,805
Тергачи	V-горизонт	0,829	1,6	0,91
Тергачи	VII-горизонт	0,837	1,6	0,835
Косонсой	III-горизонт	0,825	1,24	0,9
Полвонтош	BPC+I+III- гор.	0,843	5	0,9
Полвонтош	V+V+VI-гор.	0,853	4	0,9
Полвонтош	VII+VIII-гор.	0,853	4	0,91
Андижон	KKC+I-гор.	0,865	3	0,9
Андижон	V-горизонт	0,837	2,2	0,873
Андижон	VII-горизонт	-	-	0,935
Жанубий Оламушук	Ia+I-горизонт	0,83	2,5	0,85
Жанубий Оламушук	Iб-горизонт	0,84	2,5	0,85
Жанубий Оламушук	KKC	0,843	2,3	0,88
1	2	3	4	5
Жанубий Оламушук	III-горизонт	0,86	4	0,92
Жанубий Оламушук	V+VI+VII- гор.	0,853	1,48	0,92
Жанубий Оламушук	XVIII- горизонт	0,858	2,35	0,9
Жанубий Оламушук	XIX+XXII- гор.	0,815	1,2	0,9

Шахрихон Хўжаобод	БРС+I-гор.	0,855	3	0,985
Шахрихон Хўжаобод	III-горизонт	0,863	4,8	0,909
Шахрихон Хўжаобод	XX+XXII-гор.	0,809	0,9	0,7
Шахрихон Хўжаобод	XXIII-гор.	0,83	0,8	0,85
Шахрихон Хўжаобод	XXVIII-гор.	0,83	0,8	0,84
Хўжаобод	III-горизонт	0,875	4,8	0,7
Хўжаобод	VII-горизонт	0,830	4,0	0,76
Хўжаобод	VIII-горизонт	0,858	6,05	0,7
Бўстон	Ia+I+KKC	0,86	2,3	0,85
Бўстон	III-горизонт	0,854	3,44	0,85
Бўстон	XXX-горизонт	0,851	9,34	0,82
Ходжи-Осмон	XVIII-горизонт	0,802	1,2	0,92
Хартум	III-горизонт	0,857	3,3	0,07
Хартум	VI-горизонт	0,865	0,87	0,90
Хартум	VIII-горизонт	1,19	0,09	0,826
Хартум	XXII-горизонт	0,836	1,2	-

5.2. Табиий газлар

Углеводород-газлар асосан метандан ташкил топган (80-95%), қолгани метан гомологларидан – озроқ микдорда этан, пропан, бутан ва айрим (камдан-кам) ҳолларда пентандан иборат. Метан – рангсиз, ҳидсиз ва ҳаводан енгил газ. Чуқурликда ҳосил бўлган метан газидан юзада пайдо бўладиган метан изотоп таркиби бўйича бир-биридан тубдан фарқ қиласади.

Табиий газлар – углеводородлар ва углеводород бўлмаган бирикмалардан ташкил топган аралашмадир. Улар қатламларда газ ҳолда ёки нефть ва сувда эриган эриган ҳолда учрайди.

Табиий газ – газ конларидан олинадиган газларнинг умумий кўриниши C_nH_{2n+2} ифодаси билан аниқланиб, метан гомологлари қаторидан ташкил топади. Таркибида углеводородлардан ташқари ноуглеводородлар – азот (N_2), углерод (IV) оксиди (CO_2), водород сульфид (H_2S), шунингдек инерт газлар аргон (Ar), гелий (He), криптон (Kr), ксенон (Xe) ва меркаптанлар бўлиши мумкин, Меркаптанлар (баъзан тиоспиртлар дейилади) жуда ўткир, ўзига хос ҳиди билан ажралиб туради.

Соф газ конларидан чиқадиган газларнинг таркибининг 90-98% метан ташкил қиласи. Газлар таркибида тўйинган углеводородлардан ташқари, тўйинмаган углеводородлар ҳам бўлиши мумкин.

Газлар таркибидаги метан ва оғир углеводородларга қараб қуруқ (қашшоқ) ва мойли (бой) ларга бўлинадилар. Агар газлар таркибида метан кўп бўлса, қуруқ ва аксинча кам бўлса, мойли дейилади. Мисол учун Шебелин, Шимолий Ставрополь конларининг газлари таркибини 97% гача метан ташкил қиласи.

Табиий газлар қандай уюмлардан олинаётганига қараб, қуйидагича тавсифланади:

1) Соф газ конларидан олинадиган табиий газлар. Бу газларда ҳеч қандай суюқ ҳолатдаги углеводород бўлмайди ва улар қуруқ газлар ҳисобланади.

2) Нефть билан бирга олинадиган йўлдош газлар. Йўлдош газлар таркибида метан камроқ микдорда, лекин этан, пропан бутан ва юқори углеводородлар кўп бўлади. Нефть билан бирга олинадиган газлар қуруқ, ярим ёғли ва ёғли гурухларга бўлинади. 1m^3 қуруқ газлар таркибида бензин микдори 75г га тўғри келади. Бундай газларнинг нисбий зичлиги (ҳавога нисбатан) 0,75 атрофида бўлади. Ярим ёғли газлар таркибида бензин микдори 75-150г ни ташкил этади. Нисбий зичлиги 0,9-1,0. Ёғли газлар таркибида бензин микдори 150г дан юқори бўлади ва унинг нисбий зичлиги 1,15-1,40 гача етиши мумкин.

3) Газ – конденсат конларидан олинадиган газлар. Бу газлар қуруқ газлар билан суюқ ҳолатдаги конденсатлар аралашмасидан иборат бўлади.

Аввал айтиб ўтганимиздек, газлар таркибида водород сульфид бўлади. Водород сульфид (H_2S) - палағда тухум ҳиди келадиган жуда заҳарли газдир. Одатда таркибида водород сульфид бўлган газ конларини ишлатиш анча мураккаблашади, бунга сабаб – олинаётган газ таркибида қанча водород сульфид бор эканлигини олдиндан билиш шартдир.

Табиий газлар водород сульфид бўйича ҳам ўз таснифига эгадир. Фақат бу тасниф водород сульфид бўйича айтилмасдан, балки олтингугурт микдори бўйича ёритилади:

1) олтингугуртсиз табиий газлар, бунда водород сульфид 0,001 % ҳажмгача бўлиши мумкин;

2) кам олтингугуртли газлар, таркибида 0,001 дан 0,3 % гача водород сульфид бўлиши мумкин;

3) ўртача микдордаги олтингугуртли газлар, бунда водород сульфид 0,3% дан 1,0% гача бўлиши мумкин;

4) юқори микдордаги олтингугуртли газлар, бунда водород сульфид 1,00% дан кўпроқ бўлиши мумкин.

Бу таснифга қараб конлардаги газ тайёрлаш иншоотлари ҳам ҳар хил бўлади. Олтингугуртсиз ва кам олтингугуртли газ конларида олтингугуртни тозаловчи иншоатлар қурилиб, табиий газ конларида олтингугуртни тозаловчи иншоотлар қурилиб, табиий газ олтингугуртдан тўла тозаланади ва соф ҳолдаги олтингугурт ажратиб олиш мумкин. Агар табиий газ таркибида олтингугурт қолса, истеъмолчиларга шу ҳолда етказилса, заҳарланиш мумкин, ёки ҳатто портлаш ҳодисалари ҳам бўлиши мумкин.

Ўзбекистондаги Қултоғ, Помук, Зеварди, Шўртан, Олан каби конлар ўртacha микдордаги олтингугуртли конларга ва Ўртабулок, Денгизқўл, Кандим каби конлар ўта юқори олтингугуртли конларга киради. Улардан олинаётган табиий газлардан асосан «Муборак газни қайта ишлаш» ва Шўртан газни тозалаш заводида соф олтингугурт ажратиб олинмоқда.

Табиий газлар таркибида 0,05% дан юқори гелий бўлса у ҳам ажратиб олиниши шарт. Чунки гелий халқ хўжалигининг жуда кўп тармоклари учун хом ашё сифатида ишлатилади.

Табиий газларнинг асосий физик хоссалари – унинг молекуляр массаси, намлик микдори, зичлиги, сиқилувчанлик, қовушқоқлиги, критик параметрлари киради. Табиий газларнинг асосий физик ва кимёвий хоссалари 1.10-жадвада берилган.

11-Жадвал

Табиий газлар таркибидаги асосий бирикмаларнинг физик ва кимёвий хоссалари

Ўрсаткичл	Метан	Этан	Пропан	Изобутан	Гормал бутан	Изолентан	Нормал пентан	Гексан	Глерод (Г оксиди	Водород супъфил	Азот	Сув бути
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Кимёвий формуласи	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	C_6H_{14}	CO_2	H_2S	N_2	H_2O
Молекуляр массаси	6,04	30,0 7	44,09 7	58,12 4	58,12 4	72,15 1	72,15 1	86,17 8	44,011	34,08 2	28,01 6	18,01 6
Углерод микдори, %	74,9	79,9 6	81,80	82,7	82,66	83,23	83,23	83,6	27,29	-	-	-
Газ доимийси ж/кг ^0K	21	78	89	43	43	15	15	6	89	45	97	63
Эриш ҳарорати ^0C , 760мм с.у.б.ў.	182, 5	172, 5	187,5	145,0	135,0	160,6	129,7	95,5	56,6	82,9	209,9	0
Қайнаш ҳарорати ^0C ,	161, 3	88,6	42,2	10,1	0,5	8,0	6,2	9,0	78,5	61,0	195,8	100

760мм с.у.б.ў.												
Критик параметрлар и ҳарорат, $^{\circ}\text{K}$	90,5	06,0	69,6	04,0	20,0	60,8	70,2	07,8	04,5	73,5	26,0	647,3
Мутлоқ босим	4,7	4,9	4,3	3,7	3,8	3,3	3,4	3,9	7,5	9,2	3,5	22,5
Газнинг зичлиги $^{\circ}\text{C}$, 760мм с.у.б.ў. $\text{кг}/\text{м}^3$	0,71 7	1,34 4	1,967	2,598	2,598	3,220	3,220	3,880	1,977	1,539	1,251	0,805
Ҳавога нисбатан нисбий зичлиги	0,54 4	1,03 8	1,523	2,007	2,007	2,488	2,488	2,972	1,520	1,191	0,970	0,622
Солиштирма хажми $^{\circ}\text{C}$, 760мм с.у.б.ў. $\text{м}^3/\text{кг}$	1,40 0	0,74 6	0,510	0,385	0,385	0,321	0,321	0,258	0,506	0,650	0,799	1,248
Суюқ ҳолатдаги зичлиги $^{\circ}\text{C}$, 760мм с.у.б.ў.ва қайнаш ҳароратида $\text{кг}/\text{м}^3$	416	546	5585	600	6625	637	664	625	950	634	634	1,0
Солиштирма иссиқлик сигими $^{\circ}\text{C}$, 760мм с.у.б.ў.	2220	1729	1560	1490	1490	1450	1450	1410	842	1060	1040	2000

Конденсатлар

Конденсатлар – табиий ҳолатда қатламда суюқ бўлган энг енгил углеводородлардир. Буларга пентан (нормал ва изомер ҳолда), гексан, гептан каби енгил углеводородлар киради. Конденсатлар газоконденсат конларида табиий газ таркибида эриган ҳолда учрайди.

Конденсатларнинг қандай ҳолда эканлигига қараб бекарор ва барқарор конденсатларга бўлинади. Бекарор конденсат-қатламдаги ёки конденсатларни ажратиб оладиган асбоб-ускуналаргача бўлган ҳаракатдаги газларда эриган конденсатларга айтилади. Барқарор конденсатлар деб, маҳсус конденсат ажратиб оловчи асбоб-ускуналарда ажратиб олинган тайёр ҳолдаги маҳсулотга айтилади.

Шуни ҳам айтиш керакки, қатlam ичида бошланган газоконденсат ҳаракати, то у конденсат ажратувчи асбоб ускуналарга боргунча жуда мурраккаб жараёнлардан ўтади. Бу жараёнлар эриган ҳолдаги конденсат, бошлангич термодинамик ҳолатларини ўзгариши натижасида газдан ажралиб чиқиб, қатlam ғовакларида чўкиб қолади, айниқса, бундай ажралишлар қудук атрофида кўплаб юз бериши мумкин. Натижада, бу ажралиш ва чўкиб қолишлар конденсатнинг маълум бир қисмини қатlam ичида қолиб кетишига, яъни олиб бўлмас йўқотишиларга олиб келади.

Конденсатларни йўқотилишига термодинамик ҳолатларни ўзгаришидан ташқари яна жуда кўп омиллар таъсир кўрсатади. Масалан, газконденсат аралашмасининг қатlam ичидаги ва қудуқдан кўтарилишидаги ҳаракат тезлиги босимлар ва ҳароратлар айирмаси, газконденсат ажратиб оловчи асбоб-ускуналар қанчалик яхши ишлиши каби омиллар таъсир кўрсатиши мумкин. Одатда қатlam ҳолатида аниқланган бекарор конденсатдан 60-85 % гача барқарор конденсат олиш мумкин.

Ҳар қандай суюқдиклар каби конденсатлар ҳам маълум физик хоссаларга эгадир. Булардан асосийларига зичлик, қовушқоқлик ва молекуляр массани киритиш мумкин.

Мавзу бўйича саволлар:

1. Асосий органик синтез маҳсулотлари олиш учун қўлланиладиган хом-ашё моддалари гурухларини изоҳланг.
2. Нефтнинг физикавий хоссалари.
3. Нефтнинг кимёвий таркиби.
4. Таркибида у ёки бу синф моддаларининг нисбатига қараб нефть неча турга бўлинади.
5. Таркибидаги олтингугурт бирикмалари миқдорига қараб нефть неча турга бўлинади.
6. Ёнувчан углеводород газлари таркиби ва хоссалари.
7. Саноатда нефть ва газдан хом ашё сифатида фойдаланишининг тобора ривожланиб бораётган йўналишлари
 1. Кимё фани тарихида назарий асосларни ишлаб чиқиши даврининг қисқача тавсифи.
 2. Тошкентда 1869-йилда ташкил этилган кимё лабораторияси фаолиятининг тарихий натижалари ҳақида нимани биласиз?
 3. Ўзбекистонда нефт ва газни қайта ишлиш соҳасининг вужудга келиши ва ривожланиши
 4. Ўзбекистонда нефт кимёси ривожланиши тарихига ҳисса қўшган олимлар.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Sami Matar, Lewis F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes. – Houston., Texas (USA)., 2000., p.392.
2. Uttam Ray Chaudhuri. Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering. – CRC Press., Taylor & Francis Group, LLC., printed in the USA., New York., 2011., p.380.
3. Фозилов С.Ф., Хамидов Б.Н., Сайдахмедов Ш.М., Мавлонов Б.А. Нефт ва газ кимёси (дарслик). Тошкент «Муҳаррир» нашриёти -2014. 588 б.
4. S.M. Turobjonov, D.X. Mirxamitova, V. N. Jo'rayev, S.E. Nurmonov, O.E.Ziyadullayev. Neft-gaz kimiysi-fizikasi. Toshkent «Tafakkur bo'stoni» 2014 у.
5. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – Москва. ИД «ФОРУМ», 2013. 334 С.
6. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.
7. Harry Silla. Chemical process engineering. Design and Economics. – Stevens Institute of Technology Hoboken, New Jersey, USA., 2003., p. 158.
8. Базаров Б.И., Калауов С.А., Васидов А.Х. Альтернативные моторные топлива. -Ташкент: SHAMS ASA, 2014. -189 с. (18-27 сс.)
9. <http://www.fueleconomy.gov>

2-мавзу Нефт ва газни компонентларга ажратиш усуллари.

Режа:

1. Нефть ва газни компонентларга ажратиш усуллари.
2. Ҳайдаш ва азеотроп, экстрактив ректификация.
3. Азеотроп ва экстрактив ректификация, экстракция, абсорбция
4. Нефть маҳсулотларини экстракция билан тозалаш ва ажратиш.

Таянч сузлар: компонент, азеотроп, ректификация, экстракция, дефлегмация, кристаллизация, фракция, абсорбция, адсорбция.

2.1.Нефтни фракцияларга ажратиш

Нефть ва нефть маҳсулотларини таҳлил қилишни енгиллаштириш учун уни турли фракцияларга – молекулалар массаси ва кимёвий таркиби турлича бўлган фракцияларга ажратилади.

Нефтни фракцияларга ажратиш учун **кимёвий** ва **физикавий** усуллар қўйланилади.

Кимёвий усул – ажратиб олинадиган фракцияларни реакцияга киришиш қобилиятини ҳар хил бўлишига асосланган. **Физикавий** усул – ҳайдаб олинаётган моддалар фракцияи таркибида улар концентрациясининг турлича бўлишига асосланган.

Нефтни фракцион таркиби стандарт аппаратда атмосфера босимида нефтни ҳайдаш усули билан аниқланади. Бу усул 300°C гача бўлган

фракциянинг микдори билан баҳоланади. (Энглер аппаратида фракцияларга ажратилади).

Нефть ва нефть маҳсулотларини фракцияларга ажратиш учун Энглер аппаратидан фойдаланилади. Бу аппаратда асосан 300°C ҳароратгача гача ҳайдаш мумкин. Бундан юқори ҳароратда ҳайдаш мақсадга мувофиқ эмас, чунки юқори ҳароратда нефть компонентлари парчаланиб кетиши кузатилган. Бундай ҳайдаш натижасида ҳосил бўлган фракциялар ҳажм ёки оғирлик бирлигида ўлчаниши мумкин.

Нефтни гурӯҳ таркибини ва структура – гурӯҳ таркибини аниқлаш учун уни АРН-2 аппаратида атмосфера босимида қуидаги стандарт фракцияларга ажратилади: ҚБ-60, 60-95, 95-122, 122-150, 150-200 $^{\circ}\text{C}$. Кейин вакуум остида олинган қайнаш ҳароратини атмосфера босимидағи қайнаш ҳарорати даражасига ўтказиш учун номограммалардан фойдаланилади.

Нефть қайнаш ҳарорати ва молекуляр массаси ҳар-хил бўлган парафин, наften, ароматик углеводородлар аралашмасидан ташкил топгандир. Улар:

$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ – метан ёки парафин углеводородлар (алканлар).

C_nH_{2n} – циклопарафинлар, наftenлар, цикланлар.

$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ – бициклли полиметиленлар, дициклопарафинлар.

$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ – трицикллик полиметиленлар,

трициклопарафинлар.

$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ – моноциклли ароматик, бензол қатори углеводородлари, аренлар.

$\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ – бициклли аралаш наften-ароматик углеводородлар.

$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$ – бициклли ароматик углеводородлардир.

Ҳозирги, замонавий нефтни қайта ишлаш заводларида биринчи босқичда нефтни фракцияларга ажратиш жараёни – нефтни буғлатиб ҳайдашдир. Саноатда тўхтовсиз ишлайдиган қурилмаларда нефтни бир марта ва қўп марта буғлатиши жараёлари мавжуд. Бир марта буғлатиши жараёнида нефтни маълум ҳароратгача қиздирилади ва буғ фазага ажралиб чиққадиган ҳамма фракциялар олинади. Бунда углеводородлар ўз қайнаш ҳарорати бўйича, яъни, бошқача қилиб айтганда, молекуляр массасига қараб, аввал енгил, кейин оғирроқ фракцияларга ажралади.

Қўп марта (3 марта) буғлатиши жараёнида, нефть олдин маълум ҳароратгача қиздирилади, бунда енгил бензин олинади, кейин яна ҳарорат оширилиб қайнаш ҳарорати 350°C гача бўлган фракция олинади, қолган қолдиқ – мазут дейилади. Кейин вакуум остида ҳайдаб мазутдан сурков мойлари олинади. Қолдиқ – гудрон дейилади. Бошқа сўз билан айтганда нефть 3 марта қиздирилади, ҳар гал буғланган фазани суюқ фазадан ажратилади. Ҳосил бўлган буғ ва суюқлик ректификация қилинади.

Турли конлардан қазиб чиқарылған нефтлар үз таркиби ва хусусиятлари бүйича бир-бираидан анчагина фарқланиши мүмкін. Нефтни кимёвий ва фракцион таркибини билиш уни қайта ишлаш әндегі рационал комплексларини танлаш учун, моделлаш ҳамда қурилмалар құватини асослаш учун зарурдир.

Мураккаб аралашмаларни ажратиш ва таҳлил қилиш замонавий физик-кимёвий усуллари техникасими ривожланиши нефтнинг элемент таркибини аниклаш ва айрим фракцияларини ажратищдан гурух изланишлари, сүнгги вактда эса нефт фракциялари индивидуал таркибини изланишларига ўтиш имконини берди. Газ ва бензин фракциялари (C_{10} гача) индивидуал таркибини ўрганиш мүмкін бўлиб қолди, керосин ва газойл фракция (C_{20} гача) ларини гурухларга ажратиш амалга оширилди ва компонентларни қисман идентификация қилинди.

Юқоримолекуляр фракцияларда (C_{21} ва ундан юқори) ҳозирча фақат айрим индивидуал бирикмаларни аниклашга эришилди; турли гибрид тузилмаларни үз ичига олган ушбу фракцияларни гурухларга ажратиш ҳам етарли мураккаб бўлиб ва тўлақон ечимли вазифа эмасдир. Нефть ва газни қайта ишлаш маҳсулотларини таҳлил қилишни енгиллаштириш учун хоҳ молекуляр масса, хоҳ молекулалар типи бўйича углеводородли ва гетероатомли компонентларни олдиндан ажратиб олиш турли-туман усуллари ишлатилади. Нефт ва газ компонентларини ажратишнинг кимёвий ва физикавий усулларини фарқлайдилар. Кимёвий усуллар ажратилаётган компонентларни бир хил бўлмаган реакцион қобилияtlарига асосланган, физик эса- ўзаро бирга мавжуд бўлган мувозанатли фазаларда концентрацияларни ҳар хиллигига асослангандир. (4.1-жадвал)

4.1-Жадвал

Нефть, газ ва уларни қайта ишлаш маҳсулотлари компонентларини ажратиш физик усуллари

Фазовий ҳолат	Оддий усуллар	Мураккаб усуллар	
Газ-газ	Мембрана диффузия	Ташувчи – газ билан диффузия	
Газ-суюқлик	Хайдаш ва ректификация	Азеотроп ректификация Экстрактив ректификация Сув буғи билан ҳайдаш Абсорбция.	
Газ-қаттиқ фаза	Қаттиқ жисмни бевосита буғга айлантириш	Адсорбция	
Суюқлик-суюқлик	Гермик Мембрана диффузия	диффузия орқали	Экстрация
Суюқлик-қаттиқ фаза	Кристаллизация	Адсорбция. Экстрактив кристаллизация. Аддуктив	

		криSTALLизация.
--	--	-----------------

2.2. Ҳайдаш ва азеотроп экстрактив ректификация.

Молекуляр массалар бўйича нефт ва уни қайта ишлаш маҳсулотларини компонентларга ажратиш энг аҳамиятли усуллари бўлиб турли кўринишлардаги ҳайдаш ва ректификациялар қолмоқда. Бирон-бир схема йўқки нефтларни таҳлил қилишда атмосфера босимида ёхуд вакуумда фракцияланмаса.

C_{20} ва ундан юқори юқориқайнайдиган углеводородлар фракцияларини изланишларида молекуляр ҳайдашни қўллаш мумкин. Одатдаги ҳайдашда иситилаётган суюқлик юзасидан буғланган молекулалар ўзаро тўқнашадилар, уларнинг бир қисми буғланиш юзасидан орқага қайтади ва конденсиранади, шунинг учун қўшимча энергия сарф қилишга, системани ҳароратини кўтаришга тўғри келади. Молекуляр ҳайдаш чуқур вакуумда (қолдиқ босим $< 0,1$ Па) амалга оширилади; буғланиш ва конденсаланиш юзалари орасидаги масофа катта эмас (10-30мм), молекулаларни эркин ҳаракатда бўлиш узунлигидан кам. Шу билан биргаликда буғланган молекулалар тўқнашмайдилар ва конденсаторга минимал энергия сарфи билан етиб оладидар, бу эса моддаларни уларни қайнаш ҳароратлари паст ҳароратда ҳайдаш имконини беради.

Ректификация бензинни тор фракцияларга ажратишида ва бензинни барқарорлаштириш – унда эриган газларни йўқотишида ҳам қўлланилади.

Қайнаш ҳароратлари ўзаро яқин бўлган моддалар аралашмаларини, масалан, C_8 – аренларни ажратиш учун кўп сонли ликопчалар билан тавсифланувчи колонналардан иборат ва юқори карралик суғоришли ўта аник ректификация қўлланилади.

Керакли тозалик билан маҳсулот олиш учун зарур ректификацион колоннани самарадорлиги ажратилаётган компонентларни нисбий учувчанлик коэффициенти (α) га боғлиқдир. Биринчи яқинлашишда углеводород системаларни Раул қонунига бўйсинувчи худди идеал системалар каби кўриб чиқиш мумкин. Ушбу ҳолда:

$$\alpha = P_1^0 / P_2^0 \quad (4.1)$$

бу ерда: P_1^0, P_2^0 – система ҳароратидаги компонентларни тўйинган буг босимлари.

Масалан, C_8 – аренлар энг юқори қайновчи о-ксилол изомердан (калит қўш компонент м-ксилол-о-ксилол лар учун 180°C да нисбий учувчанлик коэффициенти $\alpha = 1,135$) 150-200 ликопчаларга эга, карралик суғориши 7-9 бўлган колонналарда ажратилади. Ушбу шароитларда о-ксилолни тозалиги 99% га яқиндир.

Этилбензолни ксилоллар аралашмасидан (калит қүш компонент н-ксилол-этилбензол учун 180°C да нисбий учувчанлик коэффициенти $\alpha = 1,05$) ажратиб олиш учун 300-400 ликопчалар йифиндиси, карралик сугориш ≈ 100 га тенг бўлган кетма-кет бириткирилган бир нечта колонналар қўлланилади.

Абсорбция билан бир қаторда газни ажратиши усууларидан бири бўлган совутиш агенти сифатида аммиак ёки пропан қўлланилган қуйи ҳароратли ректификациядир.

Ректификация нефть кимёсида нефткимёвий синтезнинг турли-туман маҳсулотларини ажратиб олиш ва тозалаш усули сифатида кенг қулланилади. Шу билан бирга жараён селективлигини ошиб бориши оқибатида ректификацияни роли ошади, қатор ҳолларда мураккаброқ усууллар-экстракция, экстрактив ёки азеотроп ректификацияни қўллаш имкониятлари юзага келади.

Ҳайдашнинг энг муҳим турлари қуйидагилардир.

1. Оддий босим остида ҳайдаш
2. Кичик босим остида ҳайдаш яъни вакуумда ҳайдаш.
3. Сув буғи билан ҳайдаш.
4. Мураккаб ҳайдаш (ректификатсияли ҳайдаш).

2.2.Нефтни ҳайдаш ва ректификатсиялаш

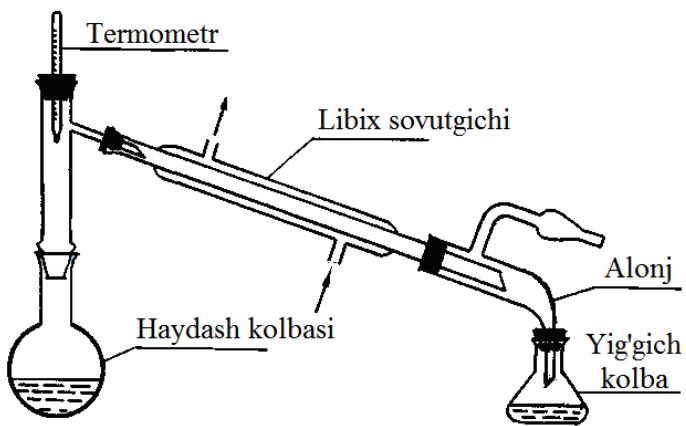
Нефт маҳсулотларини ҳайдаш усули билан тозалаш, уларнинг қайнаш ҳароратидаги фарққа асослангандир. Ҳайдаш усулида бир-бирида аралашадиган суюқ моддаларни ёки суюқ нефт маҳсулотларни қаттиқ моддалардан (уларнинг эритмаларида) ажратилади.

Ҳайдаш усулида $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$ қайнайдиган моддаларни тозалашда ёки бир-биридан ажратища сув совуткичлардан шиддат билан ўтказилади, 130°C дан юқори ҳароратда қайнайдиган моддаларни тозалаш ва ажаратища сув совуткичидан сувни секинлик билан ўтказамиз.

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

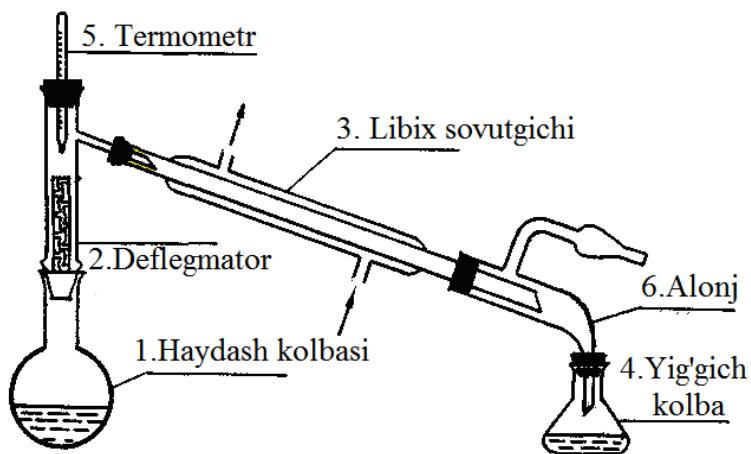
Моддаларни қайнаш ҳарорати орасидаги фарқи катта бўлса, уларни **оддий ҳайдаш** усули билан ажратиб олинади. Аввал паст ҳароратда қайнайдиган модда ажратиб, кейин юқори ҳароратда қайнайдиган модда ҳайдашда ёки қаттиқ модда ажралиб кристалланиб қолади.

Моддаларнинг қайнаш ҳароратидаги фарқ унчалик катта бўлмаганда, аввал паст ҳароратда қайнайдиган И модда ҳайдалади. Бу биринчи фраксия дейилади ва уни алоҳида ажратиб олинади. Ҳарорат кўтарила бошлиғич йифгич колбани алмаштирамиз, бунда ҳарорат аста кўтарилиб, юқори ҳароратда қайнайдиган (ИИ модда) ҳам қўшилиб ҳайдала бошлайди бу ИИ фраксия дейилади. Ҳудди шундай учинчи мартта ҳарорат кўтарилиши билан йифгич колба алмаштирилади ва тоза иккинчи модда ажралади бу ИИИ фраксиядир. Демак бунда аввал И модда ҳайдалади, яъни аралашма учта фраксияга бўлинади. Бу фраксиялаб ҳайдаш дейилади.



Оддий ҳайдаш қурилмаси

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

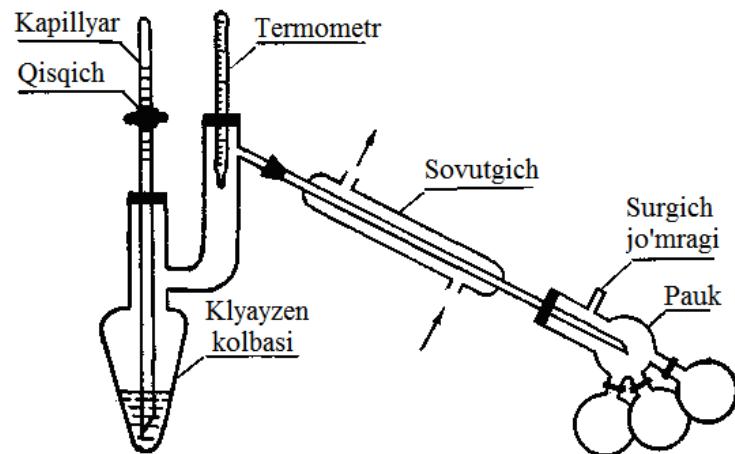


Дефлекматор билан ҳайдаш усули

Тўлароқ тозалаш учун аралашма яъни ИИ фраксия яна қайта–қайта ҳайдалади. Бундай такрорий ҳайдаш усула моддаларни Тўла ажратиш мумкин. Бундай ҳайдаш усули кўп вақт ва меҳнатни талаб қиласди. Буни енгиллаштириш ва вақтни тежаш учун дефлекматорлар ишлатилиди. Кўтариладиган модда буғлари дефлекматорларда совуб, қисман колбага қайтиб тушади, қисман эса дефлекматорларнинг маҳсус ликопчаларида конденсалланади, лекин пастдан кўтарилаётган буғ таъсирида яна қизиб қайтадан буғланади ва ҳайдалади.

Колбадаги суюқликнинг бир текис қайнashi учун «қайнатгичлар» дан (чинни бўлаклари, пемза ёки икки томони кавшарланган шиша капилярлардан) фойдаланилади. Оддий ҳайдаш усулида баъзи бир моддалар, айниқса қайнаш ҳарорати юқори бўлган моддалар ҳайдаланилаётганда қисман парчаланади. Шунинг учун бундай моддаларни вакуум остида ҳайдаб олинади. Босимни икки марта камайтириш моддаларнинг қайнаш ҳароратини $14\text{--}20^{\circ}\text{C}$ га, босимни $10\text{--}20$ мм. симоб устунига камайтириш эса модданинг қайнаш ҳароратини атмосфера босимида қараганда $80\text{--}120^{\circ}\text{C}$ га камайтиришга олиб келади. Масалан: модда нормал атмосфера босимида 220°C да қайнаса,

380 мм симоб устинида 200–205 °C да, 10–20 мм. Симоб устунида 200–205 °C да 190 мм симоб устунида 185–190 °C да, 10–20 мм. Симоб устунида эса 100–120 °C да қайнайди.



Лабораторияда вакуумда ҳайдаш асбоби

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 йифиндисига тенглигига асосланган:

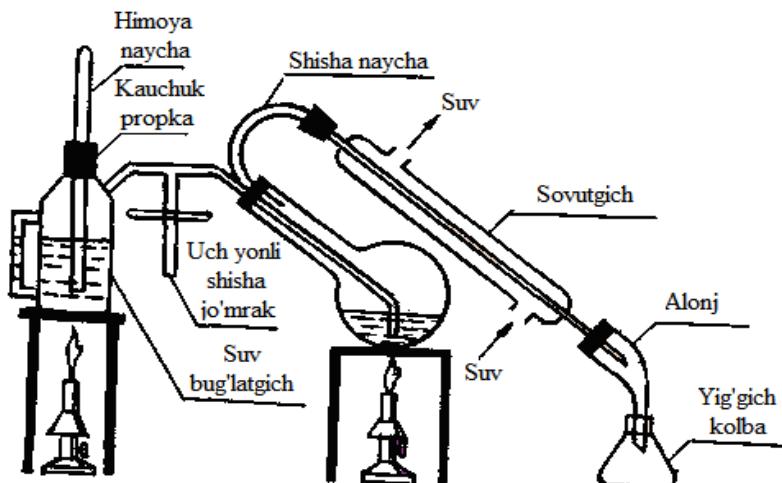
$$P = P_c + P_x$$

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 қуий ҳароратда қайнайдиган компонентларнинг қайнаш ҳароратидан паст бўлади. Бу усулдан фойдаланиб сувда кам эрийдиган ёки эримайдиган, аралашмайдиган, сув билан реаксияга киришмайдиган, қайнаш ҳароратида парчаланадиган моддалар тозаланади ёки ажратилади.

Сув буғи билан ҳайдашда қуйидаги асбоби ишлатилади.



Сув буги ёрдамида ҳайдаш лаборатория асбоби

Нефтни ҳайдаш. Табиий нефт таркибида ҳамма вақт сув, минерал тузлар ва турли ҳил механик аралашмалар бўлади. Шунинг учун нефтни ҳайдашдан олдин сув, туз ва бошқа аралашмалардан тозалаш мақсадга мувофиқ бўлади.

Нефтни ҳайдаш натижасида олинадиган асосий фраксиялар

Фраксиялар	Фраксияларнинг қайнаш чегараси °C	Углеводородлар молекуласидаги углерод атомларининг сони
Бензин	20 – 200	4 – 12
Керосин	175 – 275	9 – 16
Газойл	200 – 400	15 – 25
Сурков мойлари	300 дан юкори (вакуумда ҳайдалади)	20 – 70

Лабораторияда нефтни ҳайдаш йўли билан бирин–кетин фраксияларга ажратиб, нефт маҳсулотлари олинади. Бу усулни саноатда тадбиқ этиб бўлмайди. Бу усул жуда унумсиз, кўп маблағ сарфланади ва углеводородларни молекуляр массасига мос ҳолда фраксияларга аниқ ажратиб беролмайди.

Термик крекинг газларининг таркиби (огирлик фоизларда)

Модда	%
Метан	14
Етан	15
Пропан	20
Бутанлар	10
Етилен	4
Пропилен	11
Бутиленлар	10
ЙУкори углеводородлар	16
Жами	100

Каталитик крекинг газларининг ўртача таркиби (огирлик фоизларда)

Модда	%	Модда	%
Водород	1,2	н–бутиленлар	13
Метан	6,5	изобутилен	13
Етилен	1,7	н–бутан	6,5
Етан	5,5	н–аминлар	5,75
Пропилен	11	изоаминлар	1,2
Пропан	12	пентанлар	23
Изобутилен	1,3		

Нефтни узлуксиз ишлайдиган найсимон асбобларда ҳайдаш усулида ҳайдалади. Қурилма иккита асосий қурилмадан – нефт қиздириладиган найсимон печ ва дектификатсиялаш коланнасидан иборат; бу колоннада нефт фраксияларга (дистиллятларга) – қайнаш ҳароратлариға қараб, айрим углеводородлар аралашмасига бензин, лигроин, керосин ва бошқаларга ажралади.

Ректификатсия усули: Ҳайдаш ажралиб чиққан буғ конденсатсия жараёнига учрайди, ҳосил бўлган конденсат дистилят ёки ректификат деб аталади. Ректификатсияли ҳайдаш, атмосфера босимида ёки вакуум остида олиб борилади. Ҳаттоқи, XIX асрнинг охирларида ректификатсия усули билан нефт фраксияларга ажратилиб идентификатсия қилинган эди. Булар жумласига: пентан, изопентан, 2–метилпентан, 2 ва 3–метилгексан, 2,3–диметилбутан ва қатор паст ҳароратда қайновчи углеводородлар киради.

Кўп компонентли аралашмани ректификатсия қилишда мисол учун бензинни ҳайдаш жараёнида ҳароратнинг ихтиёрий интервалида ($5,6$ ёки 10^0C да) кам микдордаги конпонентларни таҳлил қилиш учун қисман олиб текшириш мумкин. Лаборатория шароитида ректификатсион колонна кўп поғонали бўлиб, ажралишнинг аниқлик даражаси кўп омилларга боғлиқ. Бу қерда 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.

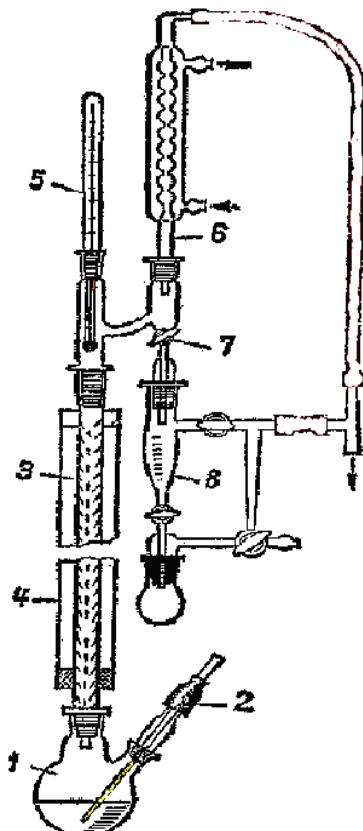
Ректификатсиялашнинг аниқлиги бундан ташқари яна колонна диаметрига ҳамда бошқа конструктив характеристикаларига ҳам боғлиқ. Бошқача қилиб айтганда, иссиқликдан изолясияланганлигига ҳам боғлиқ. Лаборатория колоннасининг иш шароитида эффективлигини назарий тарелкалар сони билан баҳолаш қабул қилинган. Амалиётда фойдаланиладиган компонентларнинг таркибиға қамраб, 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 бугланиши юз беради. Одатда бу усул суюқ аралашмаларни бирламчи ажратиш ҳамда мураккаб аралашмаларни кераксиз қўшимчалардан тозалаш учун ишлатилади.

Суюқ аралашмаларни компонентларга тўла ажратиш учун ректификатсия усулидан фойдаланилади, яъни ректификатсия усули билан бир жинсли суюқ аралашмаларни компонентларга ажратишда фойдаланилади. Ректификатсия жараёни аралашмани буғлатишда ажратилган буғ ва буғнинг

конденсатсияланиши натижасида ҳосил бўлган суюқлик ўртасида кўп маротабалик контакт пайтидаги модда алмашинишга асосланган.

Суюқ аралашмаларни ректификатсия ёрдамида ажратиш колоннали аппаратларда олиб борилади, бунда буғ ва суюқлик фазалари ўртасида узлуксиз ва кўп маротабалик контакт юз беради. Фазалар ўртасида модда алмашиниш жараёни боради. Суюқ фазадан енгил учувчан компонент буғ таркибида ўтади, буғ фазасидаги қийин учувчан компонент эса суюқликка ўтади.



Ректификатсиялаши қурилмаси:

1—колба; 2—капиляр; 3—колонка; 4—изолясия; 5—термометр; 6—конденсатор; 7—флегма ва конденсатмиқдорлари орасидаги нисбатни ростлаш крани; 8—йигиҷ.

Ректификатсион колоннанинг юқориги қисмидан чиқаётган буғ асосан энгил учувчан компонентлардан иборат бўлиб, у конденсатсияга учраганда сўнг икки компонентга ажралади. Конденсатнинг биринчи компоненти дистилят ёки ректификат (юқоридаги маҳсулот) деб айтилади. Конденсатнинг иккинчи компоненти эса аппаратга қайтарилади ва у флегма деб юритилади. Ҳозирги вақтда кимёвий технологиянинг кўпчилик соҳалари айниқса нефт соҳасида шунингдек, органик синтез, изотоплар, полимерлар, ярим ўтказгичлар ва ҳоказолар тоза маҳсулот ишлаб чиқаришда ректификатсия кенг қўлланилади. Бундан ташқари спирт, вино, ликёр-ароқ ва эфир мойлари ишлаб чиқаришда ҳам ректификатсиядан фойдаланилади.

2.3. Азеотроп ва экстрактив ректификация, экстракция, абсорбция

Нефть фракцияларини молекулалар типига кўра ажратиш, нефтни қайта ишлаш маҳсулотларидан аренлар, алкинлар ва алкадиенларни одатдаги ректификация йўли билан ажратиб олиш, қоидага мувофиқ, кам самарадордир ва компонентларни қайнаш ҳароратларини ўзаро яқинлиги ва азеотропларни ҳосил бўлиши боис кўпинча амалда мумкин эмас. Масалан, бензол циклогексан ва циклогексен билан, метилцикlopентан ва изогептанлар билан азеотроплар ҳосил қиласи. Шунга ўхшаш углеводородлар аралашмаларини ажратишда экстракция, абсорбция, экстрактив ва азеотроп ректификациялар кенг қўлланилишга эга. Ҳамма шундай жараёнлар учун умумий бўлган ажратилаётган углеводородларга турли энергия билан таъсир этувчи селектив эритувчиларни ишлатишдан иборат.

Углеводородлар аралашмасига қутбланган эритувчи киритилганда система ноидеал бўлиб қолади, ва ажратилувчи компонентларни ажратувчи агент иштирокидаги нисбий учувчанлик коэффициенти қиймати (α_p) қуидагича ифодаланади:

$$\alpha_p = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0 \quad (4.2)$$

бу ерда: γ_1 ва γ_2 - компонентларни активлик коэффициентлари. Компонентларни нисбий учувчанлигини ўзгариши эритувчини селективлиги, ёки танловчанлиги (S):

$$S = \alpha_p / \alpha = \gamma_1 / \gamma_2 \quad (4.3)$$

Активлик коэффициентларини қиймати авваламбор молекулалараро ўзаротаъсир энергияларига боғлиқдир:

$$\lg \gamma_A = K(E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC}) \quad (4.4)$$

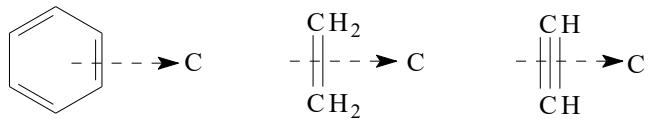
бу ерда: γ_A – А углеводородни С эритувчидаги активлик коэффициенти; К- углеводород ва эритувчи молекулаларини хажмлари нисбатига боғлиқ константа; E_{AA} , E_{CC} , E_{AC} - углеводород, эритувчи молекулалари ва углеводород молекуласи билан эритувчиси молекулалари ўзаро таъсир энергиялари.

Турли гомолитик қатор углеводородлари (молекулалар-даги бир хил сонли углеродларда) ни қутбланган эритувчилар-даги активлик коэффициентлари қийматлари, қоидага биноан, қуидаги кетма-кетликда ўзгаради.

алканлар > циклоалканлар > алкенлар > алкадиенлар > алкинлар > аренлар

Активлик коэффициентларини ўзгариш характери углеводородлар табиатига боғлиқлиги (4.4) билан тушунтирилиб, худди юқорида кўрсатилган кетма-кетликда углеводород ва эритувчи молекулалари орасидаги тортишиш кучи ошиб боради.

Алкенлар, алкинлар ва аренлар тўйинган углеводородлардан фарқли ўлароқ, π -орбитални эгаллаган электронлар ҳисобига специфик ўзаро таъсирда бўлган электрон-акцепторли эритувчи молекуласи С билан π -комплекс ҳосил қилиш қобилиятига эга:



π – комплексларни барқарорлиги углеводород молекулаларини электрон-донорлик қобилиятини ошиши ва эритувчи молекулаларида зарядларни нотекис тақсимланишини күчайиши билан ортади. Айрим ҳолларда π – комплекслар шунчалик барқарорки, улар характерли эриш ҳароратга эга, масалан, аренларни пикрин кислота, 2,4,7-тринитрофлурен, пентафтор нитробензол билан ҳосил қылган комплекслари.

Үзига хос ўзаро таъсирлашувни бошқа кўриниши – айниқса α – алкинлар ва протонли эритувчилар учун характерли бўлган водородли боғларни ҳосил бўлишидир.

Алканлардан аренларга ўтиш кетма-кетлигига молекулаларни бирлик хажмига тўғри келган қутбланиш ҳам ортади, шундай экан Ван-дер-Ваальс кучлари, хусусан индукцион ўзаро таъсир энергияси ҳам.

Ажратилаётган углеводородлар билан эритувчи молекулаларни ўзаро таъсир энергияси қанчалик кўп фарқланса, эритувчининг селективлиги шунчалик юқорироқ бўлади. Селективлик π – комплексларни каттароқ барқарорлигига боғлиқ ҳолда ҳароратни пасайиши ва системадаги эритувчи концентрациясини ошиши билан ортади. Селективликни берилган ҳароратдаги макисмал қийматига углеводородларни чексиз суюлтирилганда эришилади:

$$S_{\max} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0 \quad (4.5)$$

бу ерда: γ_1^0 ва γ_2^0 – эритувчи билан чексиз суюлтирилган углеводородларни активлик коэффициентлари.

S_{\max} катталигини турли эритувчилар елективликларини экстракция, абсорбция, экстрактив ва азеотроп ректификация жараёнларида таққослаб ишлатиш учун қулайдир.

Масалан, 4.2-жадвалда гексан-бензол системасига нисбатан саноатда қўлланиладиган қатор энг самарали ажратувчи агентлар учун селективлик қийматлари келтирилган.

4.2-Жадвал

Гексан, бензолларни активлик коэффициентлари ($\gamma_e^0, \gamma_\delta^0$) ва эритувчиларни селективлиги (60°Cда)

№	Эритувчи	γ_e^0	γ_δ^0	$S = \gamma_e^0 / \gamma_\delta^0$
1	2	3	4	5
1	Ацетон	5.1	1.6	3.2
1	2	3	4	5
2	Метил спирти	19	5.8	3.3

3	Ацетонитрил	15.8	2.6	6.0
4	Фенол	12.0	2.5	4.8
5	Фурфурол	18	2.6	6.9
6	Диметилформамид	11.5	1.4	8.3
7	N-Метил-2-пирролидон	8.6	1.0	8.6
8	N-формилморфолин (50°C)	37.8	1.95	19.4
9	Этиленгликоль	300	20	15
10	Диэтиленгликоль	64	6.5	9.8
11	Триэтиленгликоль	40.5	4.2	9.6
12	Диметилсульфоксид	39	3.05	12.8
13	Сульфолан	48	2.45	10.6

Селектив эритувчилар ароматик ёки түйинмаган углеводородларни экстракция ва абсорбция жараёнларида танлаб эритадилар, экстрактив ва азеотроп ректификация жараёнларидаги түйинган углеводородларни нисбий учувчанлик коэффициентларини оширади.

Азеотропли ректификация

Азеотроп ректификация жараёнида, масалан, аренлар (бензол толуол, ксилоллар) ни түйинган углеводородлар билан аралашмасидан ажратиш ва тозалашда нисбатан қуйи қайновчи эритувчилар-ацетон, метил спирт, ацетонитриллар қўлланилиши мумкин.

Азеотропларни ҳосил бўлиш шароитига кўра система азеотроп бўлади-агарда эритмадаги углеводород чегаравий активлик коэффициенти (γ_1^0) эритувчи ва углеводород түйинган буғ босими нисбатидан като бўлса:

$$\gamma_1^0 > P_c^0 / P_1^0 \quad (4.6)$$

(4.6) тенгизлиқдан қуйидаги оқибати чиқади: углеводород-эритувчи системаси қанчалик ноидеал бўлса ва компонентларни түйинган буғ босими қанчалик бир бирига яқин бўлса азеотропни ҳосил бўлиш эҳтимоли шунчалик юқорироқ бўлади.

Юқорида санаб ўтилган эритувчилар бир-биридан ажратилаётган углеводородлар қайнаш ҳароратларига яқин қайнаш ҳароратига эга ва одатда фақат C₆-C₈ түйинган углеводородлар билангина азеотроп аралашмалар ҳосил қиласди. Гоҳо эритувчи ароматик углеводородлар билан ҳам азеотроплар ҳосил қиласди, бироқ ушбу ҳолда система идеалга яқиндир.

Шунинг учун умумий босим компонентларни парциал босимлари йигиндисидан

$$P = P_1 + P_c = \gamma_1 P_1^0 X_1 + \gamma_c P_c^0 (1 - X_1) \quad (4.7)$$

кам бўлиб қолади, оқибатда азеотропни қайнаш ҳарорати-тўйинган углеводородлар азеотроп аралашмалариникига нисбатан юқорироқ бўлиб қолади.

Масалан, ацетонитрил яқин қайнайдиган углеводородлар бўлмиш циклогексан ва бензоллар билан азеотроплар ҳосил қиласди. Бироқ циклогексан-ацетонитрил азеотропини қайнаш ҳарорати 62°C га тенг, бензол-ацетонитрил азеотропиники эса 74°C дир. Азеотроплар қайнаш ҳароратларини фарки $\Delta t = 12^{\circ}\text{C}$ бензол-циклогексан аралашмасини азетропли ректификация усули билан ажратишга имкон беради.

Азеотропли ректификация углеводородларни бир биридан ажратишда ўзига ҳос қуидаги камчиликлари бўлганлиги учун ҳозирги вақтда уни қўлланиши чегераланганд: эритувчиларни танлаш (4.7) билан чегараланганд, эритувчилар селективлигини нисбатан пастлиги, эритувчини буғлатиш учун иссиқликни сарфланиши ва жараённи технологик бежашни нисбатан мураккаблиги. Азеотропли ректификация мақсадий маҳсулотни қўшимчалардан тозалашда иқтисодий афзал жараён бўлиб қолмоқда, чунки ушбу қўшимчалар азеотроп ҳосил қилувчи нисбатан кам миқдорда азеотроп ҳосил қилувчи компонент қўшиб ҳайдаш орқали йўқотилиши мумкин.

Экстрактив ректификация

Экстрактив ректификация жараёнида ажратиладиган компонентлар билан азеотроплар ҳосил қилмайдиган нисбатан юқори қайновчи эритувчилар қўлланилади. Бунинг учун эритувчининг қайнаш ҳарорати аралашма компонентлариникидан одатда 50°C ва ундан ортиқ юқорироқ бўлиши лозим.

Азеотроп ректификацияда системадаги эритувчи миқдори азеотроплар таркиби билан белгиланади ва у, кўпинча етарли бўлмагани боис моддаларни ажратиш самарадорлигига салбий таъсир этади. Экстрактив ректификация жараёнида эса колоннани юқорисига берилаётган эритувчи концентрацияси кўпинча катта [70-80% (масс)] бўлиб, углеводородларни ажратиш самарадорлигини оширади.

Бир ва ўша бирикмаларни ўзи-ҳам азеотроп-, ҳам экстрактив ректификация усуллари билан турли углеводородларни ажратиб олишда қўлланилиши мумкин. Масалан, ароматик углеводородларни ажратиб олишда ишлатилувчи энг селектив азеотроп ҳосил қилувчи компонентлардан бири бўлган ацетонитрил экстрактив ректификация усули билан пиролиз ёки дегидрилаш маҳсулоти бўлмиш C₄-фракциядан бутадиенни ажратиб олиш учун саноатда кенг қўлланилади.

Бутадиенни ажратиб олишда ацетонитрил билан бир қаторда диметилформамид ва N-метилпирролидон ишлатилади. Ушбу эритувчилар билан экстрактив ректификацияда изопрен – изоамилен аралашмаларини дегидрилаш маҳсулотларидан изопренни ажратиб олишда ҳам қўлланилади.

Етарли юқори селективлик ва углеводородларга нисбатан катта эритувчилик қобилиятини ўзларида намоён қилган қатор эритувчилар (*N*-формилморфолин, *N*-метилпирролидон, диметилформамид) экстрактив ректификация усули билан тўйинган углеводородлар билан ароматик углеводородлар аралашмаларидан аренларни ажратиб олишда ҳам қўлланилади. Кўрсатиб ўтилган эритувчиларнинг юқори эритувчилик қобилиятларини углеводородларни активлик коэффициентлари-нинг нисбатан қуи қийматлари гувоҳлик беради (4.2 жадвалга қаранг). Охирги ҳолат анчагина аҳамият касб этади, чунки экстрактив ректификация жараёни юқори самарадорлиги шароити-колонна ликопчаларида суюқликни фазаларга ажralmasлигидир. Камроқ эритувчилик қобилиятли, одатда кўпроқ селективликка эга бўлган эритувчилар – сульфоиан, ди-, три - ва тетраэтиленгликоллар, диметилсульфоксид, *N*- метилпирролидонни этиленгликоль билан аралашмаси саноатда аренлар учун экстрагентлар сифатида қўлланилади. Экстракция жараёнини афзаллиги 62-140⁰C фракцияни риформинги катализатидан C₆-C₈-аренларни бирга ажратиб олиш имконияти бўлса, экстрактив ректификацияни ушбу шароитда ўtkазиш учун эса уни аввало тор – бензолли, толуолли ва ксиолли фракцияларга ажратиш лозимдир. Охирги – тор фракцияларга ажратишни лозимлиги (5.2) – дан келиб чиқсан ҳолда экстрактив ректификация жараёнида углеводородлар учувчанлиги нафақат активлик коэффициентлари қийматлари билан, тўйинган буғ босимлари билан ҳам белигиланади. Шунинг учун юқори қайновчи тўйинган углеводородлар, масалан C₈-C₉ эритувчи иштирокида бензолга нисбатан камроқ учувчанликка эга бўлиб қолиши мумкин.

Экстракцияни камчилиги – контакт назарий поғоналарини кўпроқ сонини таъминлашда анчагина қийинчиликлар борилигидир. Экстракцион колонналар, ротор – дискли экстрапорларни самарадорлигига одатда 10 тагача назарий поғона билан ифодаланади, экстрактив ректификация колонналари эса 100 тагача ва ундан ортиқ назарий ликопчаларга эгадир. Шу сабабли, экстракция жараёни C₄ ва C₅ – фракциялардан бутадиен ва изопренни саноатда ажратиб олишда қўлланилмаслигига асосий сабабдир.

Нефть мойларини қуи қовушқоқлик индексига эга бўлган ва уларни эксплуатацион ҳоссаларини ёмонлаштирувчи полициклик аренлар ва гетероциклик бирикмалардан селектив тозалаш учун фенол ва фурфурол билан экстракциялаш жараёни қўлланилади. Колдиқ мойлар ишлаб чиқаришда гудронни деасфальтлаш – смолосимон – асфальтенли моддаларни чиқариб ташлаш амалга оширилади. Бунинг учун мой компонентлари қутбсиз эритувчилар, масалан суюқ пропан билан экстракцияланади ва асфальтенлардан ажратилади.

Кутбланган эритувчилар билан экстракция қилиш жараёнини моно-, би- ва учциклик аренларни ажратишга қўллаш мумкин.

Турли концентрацияли сульфат кислота билан икки босқичли экстракция қўллаб олтингугуртли бирикмаларни, хусусан сульфидларни нефть фракцияларидан ажратиб олиш таклиф этилган. Кислотали экстракция билан азотли асослар, порфириналар ажратиб олиниши мумкин. Шундай қилиб, экстракция нефт фракцияларини таҳлил қилишда ҳам қўлланилади.

Абсорбция

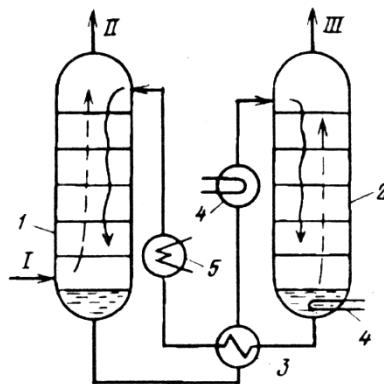
Абсорбция жараёни газларни ажратишда кенг қўлланилади. Табий ва йўлдош нефть газларини бензинсизлантириш учун қутбланмаган эритувчилар – углеводородлар фракциялари билан абсорбциялаш қўлланилади. Жараён атроф-муҳит ҳароратида, ёки совутиш агентларини \approx минус 40°C да қўллаш орқали амалга оширилади. Сўнгти усул иқтисодий самаралироқ, чунки ажратиш жараёнини самарадорлигини оширувчи камроқ қовушқоқликка эга бўлган қуйимолекулярроқ бензин фракцияларини абсорбент сифатида қўллаш имкониятини беради ва абсорбент сарфини камайтиради.

Қутбланган селектив эритувчилар билан абсорбция усули метанни оксидлаб пиролиз қилиш маҳсулотларидан ацетиленни ажратиб олиш учун саноатда қўлланилади. Юқори селектив эритувчи – N – метилпирролидон, диметилформамид билан абсорбция жараёни юқорироқ ҳароратда олиб борилади. Ацетиленни абсорбциясида ўзаро таққосланганда кам селективликка эга эритувчилар - ацетон, метил спирт, аммиак қўлланилиши мумкин; бироқ, ушбу ҳолда селективликни кўтариш учун жараённи қуи ҳароратларда совитувчи агентлар қўллаб олиб боришга тўғри келади.

Абсорбция – газ аралашма компонентларини суюқ ютувчи (абсорбент) билан танлаб ютиш (эритиши) жараёнидир. У газ аралашмаларини енгил ва оғир компонентларга ажратиш учун ҳизмат қиласи.

Абсорбция жараёни десорбция жараёни билан узвий боғланганлиги боис, яъни, ютувчидан ютилган газ компонентларини ажратиш ва ютувчини абсорбция жараёнига иккинчи бор қайтарилиши боис бундай ажратилиши мумкиндири.

Ректификация жараёнидан фарқли ўлароқ, абсорбцияда десорбция бирга қўшиб олиб борилмайди, балки икки мустақил босқичлар – абсорбция босқичида газдан газнинг оғир компонентлари ажратиб олинади (ютувчидан эриб кетадилар), десорбция босқичида эса улар эритувчидан ҳайдаб эритиб олинади (4.1-расм).



4.1-Расм. Абсорбцион-десорбцион қурилма схемаси.

1 – абсорбер; 2 – десорбер; 3 – иссиқлик алмаштиргич; 4 – иситгич; 5 – совутгич;

I-илк (ёғли) га; II, III-газнинг енгил ва оғир компонентлари.

Абсорбцион ютилиш шароити бўлиб берилган ҳароратдаги газ фазадаги ажратиб олинаётган компонент парциал босими ρ_g ни ўша компоненти суюқ фазадаги, яъни, абсорбентдаги босимидан кўпроқ бўлишидир. Фарқ ($\rho_g - \rho_{суюқл.}$) = $\Delta\rho$ ни абсорбциянинг харакатлантирувчи кучи деб аталади.

Десорбция босқичида $\Delta\rho < 0$, яъни, $\rho_{суюқл.} > \rho_g$ шароитлари (ҳарорат, босим) яратилади ва ютилган компонентлар буғ фазага ўтади.

Компонентларни парциал босимлари уларнинг концентрацияларига пропорционаллиги ҳисобига олинган ҳолда, абсорбция (десорбция) нинг ҳаракатлантирувчи кучини газ – ва суюқ фазалар концентрациялари билан ҳам ифодалаш мумкин:

$$\Delta y^l = y^l - y^{l*} \quad (4.8)$$

$$\Delta x^l = x^{l*} - x^l \quad (4.9)$$

бу ерда y^l – ва x^l – компонентни газ – ва суюқ фазалардаги ҳақиқий концентрациялари;

y^{l*} ва x^{l*} – компонентни суюқ (буғ) фазалардаги мувозанатли концентрациялари;

Абсорбциянинг аҳамиятли параметрлари бўлиб абсорбция фактори A ва абсорбентни карралилиги L ҳизмат қиласи:

$$A_i = \frac{L_i}{(K_i G_i)} \quad (4.10)$$

$$L = \frac{L_o}{G_o} \quad (4.11)$$

бу ерда L_o ва L_i – абсорбентни абсорберга киришидаги ва kontaktning i – босқичидаги миқдори; G_o ва G_i – газни абсорберга кирищдаги ва kontaktning i – босқичидаги миқдори; K_i – фазавий мувозанат доимийси.

Абсорбция фактори ва абсорбент карралилиги қанчалик юқори булса, ажратиб олинаётган компонентни абсорбердан чиқишидаги миқдори шунча камроқ, яъни, уни газдан ажратиб олиш «чуқурлиги» юқорироқ бўлади. Сўнгти катталик тоза (регенериранганд) абсорбентда, ажратиб олинаётган компонент концентрациясини пасайиши билан ҳам ўсади.

Абсорбция жараёни қуйидаги каби газни ажратиш ва тозалаш технологик жараёнларида кенг қўлланилади:

- Табиий газни водород сульфид ва карбонат ангидридан тозалаш;
- Табиий газни намдан диэтиленгликоль (абсорбент) билан қуритиш;
- Пропан ва ундан юқори углеводородларни нефтнинг керосин фракцияси билан абсорбциялаб табиий ва йўлдош газлардан ажратиб олиш;
- Каталитик крекинг газидан пропан-пропилен ва бутан-бутилен фракцияларини ажратиб олиш.

Технологик инерт газларни, уларга асосан технологик жараёнда қўшилиб қолувчи углеводород газлари ва бошқа қўшимчалардан тозалаш ҳолларида ҳам абсобцион ажратиш қўлланилади.

Адсорбция

Нефт ва нефт маҳсулотлари таркибида бўлган айрим синф бирикмаларини адсорбентларда ажратиб олиш селектив эритувчилар ёрдамидагига нисбатан каттароқ селективликда амалга ошади. Қаттиқ адсорбентларни тузилиши қутбланган эритувчи эритмаларидағига нисбатан мавжуд бўлган кўпроқ интенсив кучланишли майдонни ўз юзасида тарқалишига йўл қўймаслик ва йўналишини тўғрилаш имкониятини туғдиради.

Алкенлар, масалан, худди шундай молекуляр массали алканларга нисбатан селектив эритувчиларда бирмунча яхшироқ эрийдилар, бу эса уларни экстракция орқали ажратиб олиш принципиал имкониятини беради. Бироқ, қутбланган эритувчиларда углеводородларнинг эрувчанлиги гомолитик қаторда молекуляр массани ортиши билан пасаяди. Шунинг учун кенг фракцион таркибли аралашмаларда алкенлар ва алканларнинг эрувчанлиги ўзаро ёпилиб кетади, натижада ушбу бирикмаларни экстракция йўли билан ажратиш амалда мумкин эмас. Адсорбцион усулни қўллаш эса ушбу вазифани ечишни уddyлайди.

Нефть фракцияларини бирикмалар гурухига ажратиш учун адсорбент сифатида силикагел, актив алюминий оксиdi, активланган кўмирлар ишлатилади.

Силикагеллар-ўзгарувчан таркибли юқоримолекуляр ноорганик бирикмалар бўлиб, молекулалари қатор гидроксил гурухли кремнийкислородли қобиқдандан иборат. Силикагеллар турли маркаларда ишлаб чиқарилмоқда. Маркада биринчи харф силикагел доналарининг форма ва ўлчамини, учинчиси - энг кўп ғовакларнинг ўлчамини кўрсатади. Масалан, КСМ – йириқдонадор

майдағовакли силикагел. Ундан ташқари майдағовакли силикагел ШСМ ва МСМ лар ҳамда йирик ғоваклилари – КСК, ШСК, МСК ҳам ишлаб чиқарилади. Силикагел маркасини танлаш адсорбилаётган компонентлар молекулаларининг ўлчамига боғлиқдир. Масалан, керосин ва мой фракцияларини ажратиш ва таҳлил қилиш учун йирик ғовакли силикагеллар, углеводородларни қуритиш учун эса майдағоваклилари ишлатилади.

Кутбланган адсорбентлар (силикагел, γ - Al_2O_3 ва бошқалар) даги адсорбилиши мөддәлар дипол моменти ёки диэлектрик доимийси қанча катта бўлса шунча юқоридир. Силикагел юзаси актив марказлари нефт фракцияси гетероатомли компонентлари ҳамда аренлар билан специфик ўзаро таъсирлашадилар, улар алканлар ва циклоалканларга нисбатан анчагина яхши ютиладилар. Силикагелда адсорбциялаб моно-, би- ва учциклик аренларни ҳам бир биридан ажратиш мумкин. Алюминий гидрооксиди ва алюминий тузларини $600\text{-}900^{\circ}\text{C}$ гача қиздириб олинадиган γ - формадаги алюминий оксиди алкенларни селектив ютади, бу эса уларни алканлардан ажратишга олиб келади.

Актив қўмир – қутбланмаган адсорбентлар сифатида асосан газ аралашмаларини таҳлил қилишда, ҳамда ундан ҳам нозик, масалан, мой фракциялардан алкан-циклоалканларни ажратиб олиш учун ҳам қўлланилади. Ажратилаётган компонентлар билан ўзаро носпецифик ўзаро таъсирлашучи қутбланмаган адсорбентларда адсорбцияланиш бирикмалар қутбланганлиги қанча катта бўлса шунча юқоридир.

Бироқ юқорида кўриб чиқилган адсорбентлар батартиб кристаллик тузилишга эга эмас ва бирдай бўлмаган ғовакликлар билан тавсифланади. Ушбу адсорбентларда ғовакликларни диаметрлар бўйича тақсимланиши ҳам тор ($2\text{-}5$ нм), ҳам жуда кенг, масалан, актив қўмирда (2 дан то бир неча юз нанометргача) бўлиши мумкин. Бундай адсорбентларни ғовакликлари молекулаларининг хажми ва формаси анчагина фарқланувчи мөддәлар учун кирса бўладигандир.

Шу билан бир вақтда цеолит деб номланган адсорбентлар гурухи мавжуд, уларни ғовакликларини ўлчамлари бўлиб, диаметри ғовакникидан каттароқ бўлган молекулаларни адсорбилаётди. Ушбу хусусиятлардан келиб чиқсан холда цеолитларни қўпинча молекуляр элаклар деб атайдилар. «Цеолит» сўзи грекчадан таржимада «қайнар тош» ни англатади ва у XVIII асрдаёқ табиий цеолитларни қиздирганда кристаллогидратлардан сув ажралиб чиқиши натижасида бўртиб қолиши қобилияти оқибатида ушбу номга сазовор бўлган. 1925 йили шабазит номли табиий цеолитда молекулаларининг критик ўлчами $0,5$ нм дан катта бўлмаган айрим мөддәларни танлаб адсорбцияланиши аниқланган. 1948 йили биринчи бор синтетик цеолитлар олинди. Цеолитлар алюмосиликатларни кристаллогидратлари бўлиб, қуйидаги таркибга эга: $\text{M}_{2/n}\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$, бу ерда: n - катион валентлиги, $x \geq 2$. Катион сифатида

цеолит таркибига I ва II группа элементлари (хусусан, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) киради.

Саноатда турли типдаги цеолитлар ишлаб чиқарилади: A (цеолитларни умумий тузилиш формуласидаги X ни 2 га тенг қийматларида), X ($x = 2,4 \div 2,8$) ва Y ($x = 5$).

Цеолитни каркас тузилиши SiO_4 ва AlO_4 ларни учўлчамли катақда кислороди умумий ионлар билан бириккан тетраэдрлардан ҳосил бўлган Si ни Al^{3+} га алмашиши тузилма бўшлиқларида жойлашган ишқорий ёки ишқорий – ер metallари катиони билан нейтралланувчи ортиқча манфий зарайдни вужудга келтиради. Цеолитлар деярли сферик шаклдаги мос равишда 1,19 ва 0,66 нм ли катта ва кичик бўшлиқларга эгадир. Бўшлиқлар ўлчамлари цеолитларнинг молекуляр – элак хусусиятларини белгиловчи тор йўлкалар – «дарчалар» дан ташкил топади. Дарчаларнинг эффектив диаметри цеолитнинг типига ва катионнинг табиатига боғлиқдир.

Цеолитларни Ҳамдўстлик давлатларида қабул қилинган синфланишига кўра унинг панжарасига кўпроқ кирган катион, ва кристаллик панжара типи кўрсатилади. АҚШ ва қатор бошқа ҳориж давлатлари маркаларида кириш дарчаси диаметри ва панжара типи кўрсатилади. Турли изланувчиларни X типидаги цеолитлар дарчаларининг эффектив диаметри тўғрисидаги берган маълумотлари бир-биридан анча-мунча фарқланади. Қуйида турли маркадаги цеолитлар дарчаларининг эффектив диаметри келтирилган.

МДХ	АҚШ	d, нм
КА	3A	0,3
NA	4A	0,4
CaA	5A	0,5
CaX	10X	0,8
NaX	13X	0,9

Цеолитлар фақат критик диаметри (молекула узунлигига перпендикуляр бўлган юзадаги энг катта айлана билан ифодаланувчи диаметр) туйнукни эффектив диаметридан кичик бўлган молекулаларнигина адсорбциялаши мумкин. Айрим углеводородлар молекулалари критик диаметрларининг қийматлари (нм да): метан-0,40; $C_3\text{-}C_{14}$ - нормал тузилишли алканлар – 0,49; бензол-0,57; циклогексан-0,61; бир метил груухи ён занжирда бўлган изоалканлар -0,63; икки метил груухли алканлар – 0,67; бир этил груухли алканлар – 0,72.

Цеолитлар таркибида кучли, бирдай бўлмаган электростатик майдонлари бўлган областлардан иборат қутбли адсорбенлардир. Шунинг учун улар қутбли молекулаларни, икки ва учибоғли углеводородлар молекулаларини айниқса ғайрат билан адсорбилайдилар. Бундай адсорбилиданаётган молекулаларнинг критик диаметри дарча диаметридан бир мунча ортиқроқ бўлиши ҳам мумкин.

Молекулаларни критик ўлчамлари ва дарча диаметрига кўра КА цеолити амалда фақат сувни, NaA-сув, CO₂, H₂S, NH₃, CH₃OH, этилен, пропилен, қуи диенлар ва нормал алкинлар, этан; CaA цеолити- 20 тагача углерод атоми бўлган нормал углеводородлар ва спиртлар, метил ва этилмеркаптанлар, этилен оксида ҳамда NaA цеолитни ютувчи ҳамма бирикмаларни ютади. CaX цеолити тармоқланган алканлар ва спиртлар, бензол, циклогексан ва уларнинг критик диаметри ≈0,8нм бўлган қуи гомологларини адсорбилайди. CaX да тармоқланган радикалли ароматик характерли бирикмалар ёки катта молекуляр массали бирикмалар, масалан, 1,3,5-триэтилбензол, 1,3-дихлорбензоллар сорбилингизди. Охиргилари NaX цеолити билан адсорбилинади.

Саноатда цеолитлар ёрдамида углеводородларни ажратиш жараёнлари кенг қўлланилади. Масалан, CaA цеолитида адсорбциялаб керосин–газойл фракцияларидан C₁₀-C₁₈ – нормал алкенлар ажратиб олинади, сўнг оқсилларни микробиологик йўл билан олишда ҳамда биологик парчаланувчи ювиш воситаларини ишлаб чиқаришда ҳам қўлланилади. Адсорбция одатда буг фазада олиб борилади, чунки суюқ фазали жараён ҳолида сорбцияланмайдиган компонентларни сорбент қатламидан етарли тўлиқликда ажратиб олиш қийиндир.

Алканларни десорбциясида сиқиб чиқарувчи сифатида пентан, гексан, аммиак қўлланилади.

Сўнгги йилларда Россия ва хорижда бензинларни ёқимли қилиш комбинирланган усуллари таклиф этилган ва муваффақиятли қўлланилган, натижада уларни октан сони ошган. Ушбу жараёнларда бензин фракцияларини цеолитлар ёрдамида адсорбцион депарафинлаш-изомеризация, риформинг ва алкиллаш билан бирга уйғунлаштирилади.

Цеолитлардаги адсорбция C₁₀-C₁₈-тармоқланмаган алкенларни уларнинг алканлар билан аралашмасидан ажратиб олиш учун қўлланилади. X ва Y цеолитларни калий – барийли формалари иштирокидаги жараён саноатда п-ксилолни уни C₈ аренлар аралашмасидан ажратиб олишда қўлланилади; п-ксилолни ажралиш даражаси кристализациядагидан анча-мунча юқорироқдир.

Цеолитлар газ ва суюқликларни ажойиб қури тувлари ҳамда олтингугуртли бирикмаларнинг яхши ютувчилари ҳамdir. Цеолитлар газ-адсорбцион хроматографияда углеводород аралашмаларини таҳлил қилишда қўзғалмас фаза сифатида ҳам ишлатилади.

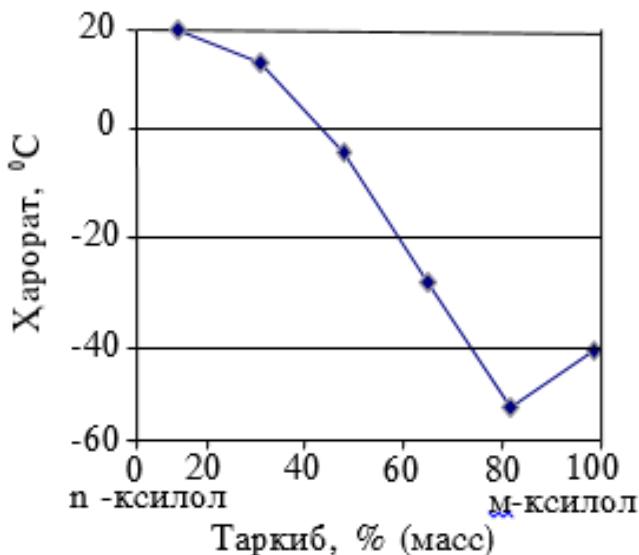
Хусусан, NaX ва CaX типидаги цеолитларни қўллаш бензин фракцияларининг алкан-циклоалкан қисмларини таҳлил қилиш вазифаларини ечишга имкон беради.

Кристаллизация

Кристаллизация усули аралашмадан энг юқори қайнаш ҳароратларига эга бўлган маълум компонентлар гуруҳини ажратиб олишда қўлланилади. Кристаллизация сурков мойлари ишлаб чиқаришда депарафинлаш ҳамда

индивидуал углеводородларни, хусусан n-ксилолни бошқа изомерлар ва этилбензол аралашмаларидан ажратиб олишда саноат қўлланилишига эгадир. n-Ксилол C₈-аренлар билан эвтектик аралашма ҳосил қиласди ва уни эриш ҳарорати 13,26°C дир. Ушбу кўрсатгич бўйича у энг яқин о-ксилол изомернидан 38,5°C га ва энг яқин қайновчи м-ксилолнидан 61°C га ортиқдир.

n-Ксилол – м-ксилол системани эриш диаграммаси 4.2-расмда келтирилган. Берилган А таркибли аралашма ҳароратини 0°C гача пасайтирилса n-ксилол кристалл холда туша бошлайди, суюқ фаза таркиби эса



4.2-Расм. n-Ксилол системаси мувозанатининг фазовий диаграмма-си.

ҳароратни кейинги пасайиши оқибатида мувозанат эгри чизиги бўйлаб сурилиб, эвтетик нуқта (-52,7°C)га яқинлашиб боради. Ушбу ҳароратда эвтектик аралашма кристалланади ва бутун система қотиб қолади, шунинг учун n-ксилолни ажратиб олишда совутишни эвтектик нуқтагача олиб борилмайди ва n-ксилол кристаллари фильтрлаб ёки центрифугалаб ажратилади. Аралашмада м-ксилолдан ташқари бошқа изомерларни бўлиши эвтектик аралашма кристалланиш ҳароратини – 101°C гача пасайишига олиб келади. Саноатда жараён амалга оширилиши учун ксилоллар аралашмаси -60÷ -70°C гача совутилади ва n-ксилол ажратиб олинади.

Қаттиқ ва суюқ фазаларни тўлиқ ажратиш амалда мумкин эмас: кристалларда маълум микдорда юзада адсорбцияланган, ғовакликлар ва кристалл ички йўлакчаларда тиқилиб қолган, капилляр кучлар таъсирида ёриқларга кириб олган бош эритма қолиб кетади. Шунинг учун n-ксилолни қайта кристаллаш ёки маҳсулот бир қисмини эритиш ва қўшимчаларни узлуксиз қарама-қарши оқимли пульсацион колонналарда концентрлаш йўли билан тозалашга тўғри келади. Жараённи камчилиги сифатида n-ксилолни ажратиб олиш даражасининг пастлигини (одатда уни хом ашёдаги микдорини

65% идан камрок), ҳамда изомерлардан фақат биттасини тоза холда ажратиб олиш имкониятини күрсатиш мумкин.

Кристаллизация йўли билан С₁₀-алкилбензолларни энг юқорида эрувчи изомери-дурол (1,2,4,5 - тетраметилбензол) ҳам ажратиб олинади.

Саноатда ва нефть фракцияларини таҳлил қилишда одатдаги кристаллизациядан ташқари экстрактив кристаллиза-ция – эритувчи қўллаш жараёни ҳам қўлланилади. Эритувчи бир нечта функцияларни бажаради: эвтектик аралашмани қуий эрувчи компонентларини экстракциялайди, кристалланиш ҳароратидан паст ҳароратларда суюқ фаза мавжудлигини таъминлайди, бош эритма қовушқоғлигини пасайтиради, бу эса суюқ фазани тўлароқ ажратиб олиниш имконини беради.

Экстрактив кристаллизация мой фракцияларни депарафинлашда қўлланилади. Нисбатан юқори кристалланиш ҳароратига эга бўлган нормал алканларни йўқотиши – мойларни яхши окувчанлигини таъминлаш ва қаттиқ парафинларни кристалл ҳолда чўкиш имкониятини йўқотиши учун керак. Ушбу жараён учун эритувчи етарли даражада селектив, яъни алканларга нисбатан қуий, мой фракциясини қолган бошқа компонентларига нисбатан эса юқори эритиш қобилиятига эга бўлиши лозим. Эритувчилар сифатида кетонлар (ацетон, метилэтилкетон) билан аренларни, масалан толуолни аралашмаси қўлланилиб, уни қўшилиши мой компонентларни эрувчанлигини ва тозаланган мой миқдорини оширади. Айрим ҳориж қурилмаларида камроқ селективликка эга бўлган эритувчи – суюқ пропан қўлланилади; ушбу ҳолда селективликни ошириш учун жараён пастрок ҳароратларда олиб борилади. Сўнгти йилларда катта селективликни таъминловчи пропиленни ацетон билан аралашмаси қўлланилиб, шунга боғлиқ ҳолда қуйироқ қотиш ҳароратига эга бўлган мойлар олинди.

Экстрактив кристаллизация турли тузилишга эга циклоалканлар (моно- ва бициклик, пента- ва гексаметиленли) ни таҳлилий мақсадларда ажратишида, аренларни ажратиб олиш ва тозалашда, изопарафин-нафтен аралашмалар ҳамда тармоқланган алканлар, циклоалканларни ажратишида ҳам қўлланилиши мумкин.

Кристаллизацияни яна бир қўриниши – аддуктив кристаллизация бўлиб, унда қўшиладиган бирикма аралашма айрим компонентлари билан аддуктлар – қаттиқ комплекслар ҳосил қиласи. Бундай жараёнга карбамидни нормал алканлар билан қаттиқ комплекслар ҳосил қилиш қобилиятига асосланган карбамидли депарафинизацияни мисол қилиш мумкин.

Кўпинча аддуктларни ҳосил бўлиши ажратилаётган аралашма айрим компонентларини қўшилаётган бирикма кристаллик панжараси бўшлиқларига кириб олиш қобилияти билан белгиланади. Каналлар кўринишидаги бўшлиқлари бўлган комплекс бирикмалар ва ёпиқ панжара кўринишли,

бошқача қилиб айтганда клатратлар деб номланган бирикмаларни фарқлайдилар.

Милиус томонидан 1886 йили биринчи бор клатратларни ҳосил бўлиши қайд қилинган. У гидрохинон айрим учувчан моддалар, масалан водород сульфид, инерт газлар – азот, аргон, ксенон, криптон билан комплекслар ҳосил қиласди. Ушбу инерт газлар ва гидрохинол орасида кимёвий боғ ҳосил бўлиши мумкин эмас. Комплекс бир молекулани бошқа компонентнинг бир неча молекулалари билан тўла ўраб олиши оқибатида ҳосил бўлади, деб Милиус тахмин қилган.

Ушбу тахмин кейинчалик рентгенографик изланишлар билан тасдиқланди: гидрохинон бирикма молекулалари ўзаро иккинчи компонент молекулаларини ўз ичига олган уч ўлчамли комплекслар ҳосил қилувчи водород боғлари ҳисобига бирикади. Пауэлл шу типдаги бирикмаларни клатрат (лотинча *clatratus*- яъни «киритилган» ёки «қафасга қамалган»)лар деб аташни таклиф этган.

Агарда уларни ўлчамлари ва формаси «хўжайин» молекула кристалл панжараси ячейкаси ўлчамлари ва формасига мос бўлса «мехмон» молекулалари клатрат ҳолида боғланган бўлади. Углеводородларни, хусусан ксилол изомерларини ажратиш шунга асосланган.

Ксилол изомерларини ажратиш учун қуйидаги умумий формулага эга бўлган Вернер комплекслари қўлланилган: металл·(лиганд)₄·(анион)₂. Металл сифатида кўпинча никель, лигандалар сифтида эса азотли асослар, масалан 4-метилпиридин ёки бензиламиналар хизмат қиласди. Масалан, Ni (4-CH₃Pu)₄(SCN)₂ (бу ерда Pu-пиридин) қўллаб ксилоллар аралашмасидан n-ксилолни ажратиб олиш мумкин. Тиоцианат анионини формиат билан алмаштириб клатратланувчи аралашмани о-ксилол билан бойитиш мумкин. Клатратларни чўқтириш пасайтирилган ҳароратда олиб борилади. Бироқ, Вернер комплексини сарфи катталиги (такминан 5 қисм 1 қисм n-ксилолга), ускуналарни коррозияси, никель тузлари ва пиридин ҳосилаларини токсиклиги боис ушбу усул кенг саноат қўлланилишига эришмади.

Клатрат бирикмалар – қаттиқ гидратларни сув куйи алканлар, айрим олтингугуртли бирикмалар, циклогексан, циклопентан билан ҳосил қиласди.

Олти аъзоли циклик углеводородларни сувли клатратлари фақат айрим ёрдамчи газлар, масалан водород сульфид иштирокида ҳосил бўлади. Циклик углеводородлар молекулалари сувли клатратларининг катта йўлкалар, водород сульфид молекулалари эса кичик йўлкаларга киради, натижада кристаллик панжарани барқарорланиши амалга ошади.

Турли углеводородлар билан сувли клатратларни ҳосил бўлиш имконияти ва клатратларни барқарорлиги углеводород молекуласи критик диаметри билан эмас (цеолитдаги адсорбция ёки карбамид билан комплекс ҳосил қилишдагидан фарқли ўлароқ), балки «мехмон» молекуласи мақсимал ўлчамига боғлиқdir.

4.3-жадвалдан охиргини ортиши билан клатратларни барқарорлиги пасаяди, бу эса, эҳтимол йўлкачаларни деформацияси ва клатрат панжарани ўсиб борувчи бекарорлиги билан боғлиқдир.

4.3-Жадвал

Циклик углеводородлар сувли клатратларини парчаланиш ҳарорати Ёрдамчи газ водород сульфид

Углеводород	Молекулани максимал ўлчами, нм	0.1 МПа босимдаги парчаланиш ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$
Циклопентан	0,56	19,8
Циклопентен	0,58	17,2
Циклогексан	0,60	15,3
Циклогексен	0,62	10,0
1.3-циклогексадиен	0,66	9,3
Бензол	0,69	6,5

$\text{C}_5\text{-C}_6$ циклоалканлар қайнаш ҳароратларига яқин алканлар билан, масалан, молекуласининг максимал қиймати 1,03 нм га тенг бўлган гексан билан умуман сувли клатратлар ҳосил қилмайди. Яқинда таклиф этилган циклогексанни газоконденсат ва изомеризат фракцияларидан ажратиб олиш усули шунга асосланган.

Мазу юзасидан назорат саволлари

- 1.Нефтни фракцияларга ажратишнинг кимёвий ва физикавий усуллари.
- 2.Нефть кандай углеводородлар аралашмасидан ташкил топган.
- 3.Нефть, газ ва уларни қайта ишлаш маҳсулотлари компонентларини ажратишнинг физик усуллари.
- 4.Ректификация жараёнини тавсифланг.
5. Компонентларни нисбий учувчанлик коэффициенти (α) нима?
- 6.Хайдашнинг энг муҳим усуллари.
- 7.Neftni haydash natijasida qanday asosiy fraksiyalar olinadi?
- 8.Rektifikatsiya usulini izohlang.
- 9.Азеотропли ректификация жараёнини изохланг.
- 10.Экстрактив ректификация жараёнини изохланг.
- 11.Абсорбция жараёни нима учун кулланилади ва унда кулланиладиган абсорбентлар.
12. Адсорбция жараёни нима учун кулланилади ва унда кулланиладиган абсорбентлар, жараённинг газларни абсорбцион тозалашдан афзаллиги нимада?
- 13.Кристаллизация жараёни нима учун кулланилади ва унда кулланиладиган эритувчилик.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Sami Matar, Lewis F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes. – Houston., Texas (USA)., 2000., p.392.
2. Uttam Ray Chaudhuri. Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering. – CRC Press., Taylor & Francis Group, LLC., printed in the USA., New York., 2011., p.380.
3. Фозилов С.Ф., Хамидов Б.Н., Сайдахмедов Ш.М., Мавлонов Б.А. Нефт ва газ кимёси (дарслик). Тошкент «Мұхаррир» нашриёти -2014. 588 б.
4. S.M. Turobjonov, D.X. Mirxamitova, V. N. Jo'rayev, S.E. Nurmonov, O.E.Ziyadullayev. Neft-gaz kimiysi-fizikasi. Toshkent «Tafakkur bo'stoni» 2014 у.
5. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – Москва. ИД «ФОРУМ», 2013. 334 С.
6. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.
7. Harry Silla. Chemical process engineering. Design and Economics. – Stevens Institute of Technology Hoboken, New Jersey, USA., 2003., p. 158.
8. Базаров Б.И., Калауов С.А., Васидов А.Х. Альтернативные моторные топлива. -Ташкент: SHAMS ASA, 2014. -189 с. (18-27 сс.)
9. <http://www.fueleconomy.gov>

З-мавзу Алканларнинг хоссалари ва уларни нефт кимё саноатида ишлатилиши.

Режа:

1. Тўйинган углеводородлар
2. Нефть алканлари
3. Алканларнинг асосий реакциялари.
4. Алканларнинг нефт-кимё саноатида ишлатилиши.

Таянч сўз ва иборалар: Нефт алканлари, ва табиий газ маҳсулотлари, Хом ашё, нефть, нефтнинг типлари, нефт тўйинган углеводородлари, углеводородли газлар, газ конденсати тўйинган углеводородлари, алканлар классификация, изомерланиш, парчаланиш, бирикиш, урин олиш, алмашиниш, полимерланиш.

АЛКАНЛАР

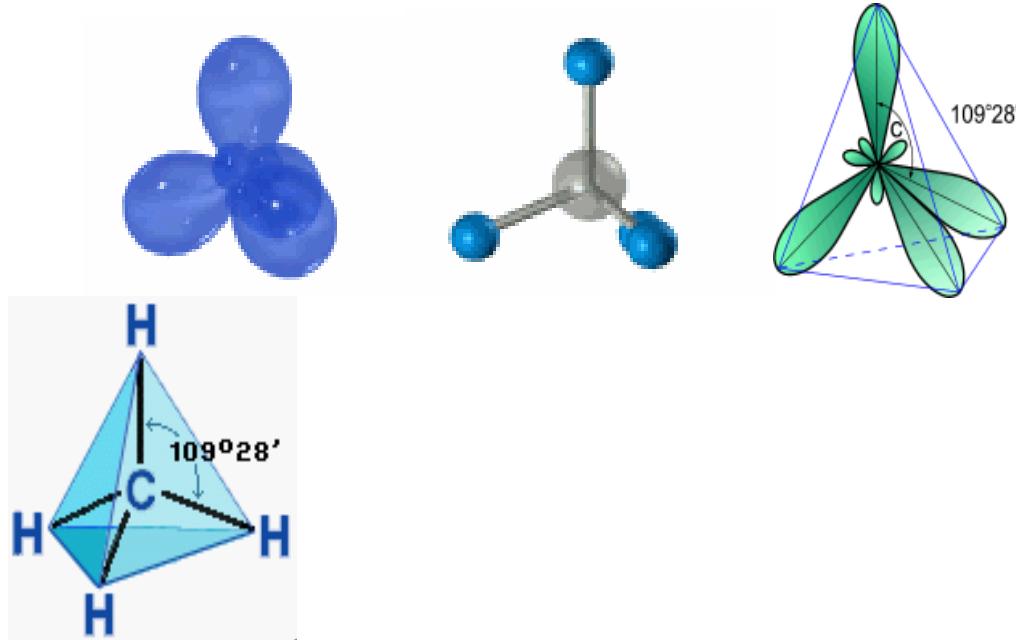
3.1. Тўйинган углеводородлар

Тўйинган углеводородлар. Углеводородлар деб углерод ва водороддан ташкил топган органик бирикмаларга айтилади. Углерод-углерод орасидаги боғланишининг характеристи ва углерод билан водородлар микдорий нисбатига қараб улар тўйинган ва тўйинмаган углеводородларга бўлинадилар.

Тўйинган углеводородлар деб углерод қўшни углерод атомлари билан боғланишга ўзининг фақат бир валентлигини сарфлаб, қолганлари водород

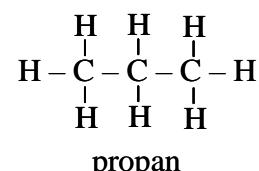
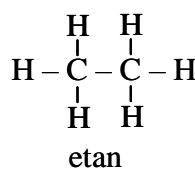
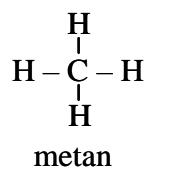
атомлари билан боғланган бирикмаларга айтилади. Углероднинг ҳамма атомлари sp^3 -гибридланган ҳолатда бўлади.

Тўйинган углеводородлар $\text{C}_n\text{X}_{2n+2}$ умумий формулага мувофиқ келадиган гомологик қаторни ҳосил қиласдилар. Бу эрда $n=1,2,3 \dots$ ва х.о. бутун сон.



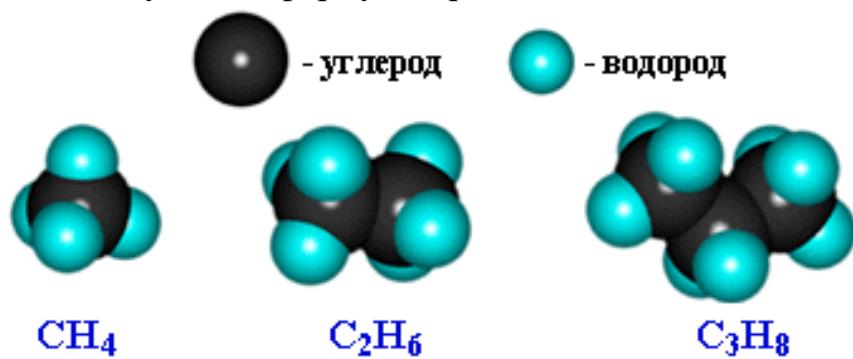
Метан молекуласининг тузулиши

Изомерияси ва номланиши.



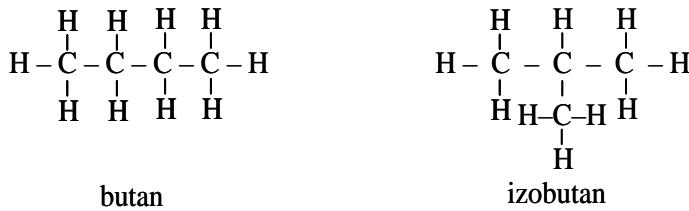
$\text{C}_n\text{X}_{2n+2}$ формулада 1,2 ва 3 га teng бўлган углеводородлар учун фақат битта тузилиш формулалари мавжуд.

Буларнинг бошқа тузилиш формулалар ё‘к.



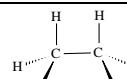
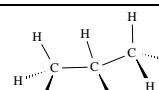
2.1-расм. Метан, этан, пропанларнинг Стюард-Бриглеб бўйича шарстерженли модели.

Гомологик қаторнинг тўртинчи вақилидан бошлаб структура изомерияси ҳодисаси бошланади. $\text{C}_n\text{X}_{2n+2}$ ($n=4$) таркибли углеводородларни икки хил кўринишда ёзиш мумкин:



$n = 5$ бўлганда изомерлар сони 3 та, $n=6$ бўлганда изомерлар сони 5 та бўлади. Тўйинган углеводородлардаги углерод атомларининг сони ортиб бориши билан уларнинг изомерларининг сони ҳам ортиб боради. Углерод атомлари билан изомерлар орасидаги боғланишни қуидаги жадвал кўринишида ифодалаш мумкин (2.1-жадвал).

Кўидатўйинган углеводородларнинг дастлабки ларивуарни гайрим физикконстанталари келтирилган:

Молекуляр формуласи	Номи	Тузилиши	Суюқ.Т., °C	Қайн.Т., °C
CH_4	Метан		-184	-162
C_2H_6	Етан		-172	-88
C_3H_8	Пропан		-190	-42
C_4H_{10}	н-Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-135	-0,5
C_4H_{10}	Изобутан	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	-140	-10
C_5H_{12}	н-Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-132	36
C_5H_{12}	Изопентан	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	-161	28
C_5H_{12}	Неопентан	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$	-20	10
C_6H_{14}	н-Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69
C_7H_{16}	н-Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-91	98
C_8H_{18}	н-Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-57	126
C_9H_{20}	н-Нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-54	151
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	н-Декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	-30	174

3.2.Нефть алканлари

Кўпчилик нефть ўз таркибида тўйинган углеводородлар (алканлар, метан углеводородлар ёки парафин углеводородлар деб ҳам аталади), циклоалканлар (нафтен углеводородлар) ва ароматик углеводородлар (аренлар) ни сақлайди.

Нефть қайси кондан қазиб чиқарилганлигига қараб таркиби турлича бўлади. Айрим ҳолларда 1 региондан қазиб олинган 2 нефть ўзаро кескин фарқ

қилиши мумкин. Масалан, Волгоград обlastидаги ва Фарғона водийсидаги нефтьлар.

C_nX_{2n+2} қаторидаги углеводородлар ҳамма нефть таркибида мавжуд бўлиб, унинг фракцияларини асосий таркибига киради. Метан углеводородлар фракцияларга бир текис тақсимланмайди. Улар, асосан, нефть газлари ва бензин, керосин фракцияларида концентранган бўлади. Мой фракцияларда эса уларнинг микдори кескин камаяди. Айрим нефтларнинг юқори фракцияларида амалда парафинлар бўлмайди.

3.3.Газ ҳолидаги алканлар

$C_1 - C_4$ углеводородлар: метан, этан, пропан, бутан, изобутан, ҳамда 2,2 – диметилпропан (C_5H_{12}) – неопентан нормал шароитда газ ҳолида бўлади. Буларнинг ҳаммаси табиий ва нефть газлари таркибига киради.

Газ конлари уч хил типда бўлиши мумкин.

Тоза газ конлари

Газ конденсати конлари

Нефть конлари

Биринчи типдаги газ конлари табиий газ конлари деб аталиб, асосан метандан ташкил топган бўлади. Метанга қўшимча сифатида оз микдорда этан, пропан, бутан, пентанинг буғлари ҳамда ноуглеводород бирикмалар: CO_2 , H_2 ва айрим ҳолларда X_2C бўлиши мумкин.

Республикамизнинг Шўртан газ конидаги хом газнинг таркиби қўйидагича (мол.% да):

7.1-Жадвал

Шўртан газ кони хом газининг таркиби (% мол.)

Азот	1,584
CO_2	2,307
Метан	90,52
Этиан	3,537
Пропан	1,06
и – Бутан	0,209
н – Бутан	0,260
и – Пентан	0,110
Гексан	0,119
Гептан	0,112
X_2C	0,08
н – Пентан	0,093

Газнинг таркибида метан жуда қўпчиликни ташкил қиласа бундай газ “куруқ газ” дейилади. Газ конденсати конларидан чиқадиган газ, одатдаги газдан фарқ қилиб, метандан ташқари қўп микдорда (2-5% ва ундан ортик) C_5 ва ундан юқори гомологлари мавжуд бўлади. Газ қазиб олинаётганда босимнинг тушиши оқибатида улар конденсатга (суюқликка) айланадилар. Газ

конденсати конларидан ажралиб чиққан газнинг таркиби, конденсатлар ажратиб олингандан кейин, “куруқ газ” таркибига яқин бўлади. Нефть конларидан ажратиб олинадиган газлар йўлдош нефть газлари дейилади. Ушбу газлар нефтьда эриган бўлади ва улар кондан чиқариб олингандан сўнг ажралиб қолади. Йўлдош нефть газлари таркиби “куруқ газлар” дан кескин фарқ қилиб этан, пропан, бутанлар ва юқори углеводородлар ҳам бўлади.

Суюқ алканлар

$C_5 - C_{15}$ углеводородлар нормал шароитда суюқ холатда бўлади. Ўз қайнаш ҳароратлари бўйича пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан ва уларнинг кўпчилик изомерлари нефтьни ҳайдашда ажратиб олинадиган бензин дистиллатлари таркибига киради. Одатда тармоқланган занжирли углеводородларнинг қайнаш ҳарорати мос равишдаги нормал парафинларнидан паст бўлади. $C_5 - C_{10}$ углеводородларни изомерларини сони қуидагича.

2-Жадвал

C_5-C_{10} углеводородлар изомерларининг сони

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

Нефть фракцияларида алканлар микдори турлича бўлиб, дунё нефтьлари бўйича ўртacha кўрсаткич қуидагича:

3-Жадвал

Айрим нефть фракцияларида алканларни микдори (% масс.)

Углеводородлар	Σ алканлар, % да
$60 - 95^{\circ}\text{C}$ фракция	
Гексан	29,5
2 – Метил пентан	14,4
3 – Метил пентан	12,0
2,2 – Диметил пентан	2,4
2,4 – Диметил пентан	3,8
3,3 – Диметил пентан	0,8
2,3 – Диметил пентан	5,7
2 – Метил гексан	17,0
3 – Метил гексан	12,7
3 – Этил пентан	1,7
$95 - 122^{\circ}\text{C}$ (Хориж нефтьлари учун)	
Гептан	49,2
2,2 – Диметилгексан	5,7
2,4 – Диметилгексан	5,1

2,3 – Диметилгексан	11,8
2 – Метил гептан	-
3 – Метил гептан	-
4 – Метил гептан	28,2

Парафин углеводородларни нефтдаги микдори турлича бўлади, рангиз фракцияларда уларнинг микдори 10 – 70 % бўлиши мумкин. Метан углеводородлари 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. Уларни хлор ва бошқа галогенлар билан реакцияга киришиш қобилияtlари маълум. Максус шароитларда (400°C , кўп микдорда метан) метандан метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ ва тўрт хлор углеродлар ҳосил бўлади. Юқори ҳарорат ҳамда максус катализаторлар иштрокида парафин углеводородлар Коновалов реакциясига (нитролаш реакцияси), тўйинмаган углеводородлар билан алкиллаш реакцияларига, оксидлаш реакцияларига киришиши мумкин. Ҳамма ушбу реакциялар саноат ахамиятига эга. Юқори ҳароратларда алканлар термик парчаланади.

Қаттиқ алканлар

C_{16} ва ундан юқори парафин углеводородлар нормал шароитда қаттиқ ҳолатда бўлади. Гексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) $18,1^{\circ}\text{C}$ да эрийди, техник номи цетан.

Айрим қаттиқ парафин углеводородларнинг физик ҳоссалари қўйидаги жадвалда берилган.

4-Жадвал

Айрим қаттиқ парафин углеводородларнинг физик ҳоссалари

Углеводородлар	Ҳарорат, $^{\circ}\text{C}$		ρ^{20} , кг/м ³
	Тэриш	Ткайн.	
1	2	3	4
Гексадекан (цетан)	18,2	287,5	773,0
Гептадекан	22,5	203,5	758,0 ⁵⁰
Октадекан	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰
Нонадекан	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰
Эйкозан	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰
Генэйкозан	40,4	356,0	775,0 ⁵⁰
Докозан	44,4	368,0	778,0 ^{44,4}
1	2	3	4
Трикозан	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸
Тетракозан	50,9	389,2	-
Пентакозан	54,0	405,0	779,0
Гексакозан	60,0	418,0	779,0
Гептакозан	59,5	423,0	779,6 ^{59,5}

Октакозан	65,0	446,0	779,0
Нонакозан	63,6	480,0	-
Триаконтан	70,0	461,0	-
Пентатриаконтан	74,7	500	782 ⁷⁴
Пентаконтан	93,0	607	-

Қаттиқ парафинлар хамма нефть таркибида мавжуд бўлиб, одатда кам миқдорда (0,1 – 5 %), парафинли нефтларда эса 7-12 % гача бўлиши мумкин. Қаттиқ парафинлар нефть таркибида эриган ҳолда ёки муаллақ кристалл ҳолатда бўлади. Нисбатан қуий парафин углеводородларни (чизиқли структурали) парафинлар дейилади. Юқори молекуляр қаттиқ парафин углеводородларни эса церезинлар дейилади. Саноатда турли мойлар ва ёқилғилар таркибидаги парафин углеводородлар депарафинлаш жараёнида ажратиб олинади.

Алканларнинг физик ҳоссалари

Жадвал

Алканларнинг физик ҳоссалари

Углеводородлар	T _{эриш} , 0C	T _{кай} , 0C	ρ ₄ ²⁰ , кг / м ³	n _D ²⁰
1	2	3	4	5
Метан	-182,6	-161,6	0,3020 ⁻¹⁰⁰	-
Этан	-183,6	-88,6	0,5612 ⁻¹⁰⁰	-
Пропан	-187,7	-42,3	0,5794 ⁻⁴⁰	-
Бутан	-138,3	-0,5	0,5789	-
Изобутан	-159,6	-11,7	0,5593	-
Пентан	-129,7	36,08	626,2	1,3577
2 – Метилбутан	-159,6	28,0	620	1,3579
2,2 – Диметилпропан	-16,6	9,5	592	1,3513
Гексан	95,3	68,7	664,7	1,3750
2 – Метил пентан	-153,7	60,2	654,2	1,3715
1	2	3	4	5
3 – Метил пентан	-118	63,2	664,7	1,3765
2,3 – Диметилбутан	-128,4	58,0	661,8	1,3783
Гептан	90,6	98,4	683,7	1,3876
2 – Метил гексан	-118,9	90,1	677,5	1,3877

3 – Метил гексан	-119,4	91,9	687,0	1,3887
2,2 – Диметилпентан	-123,8	79,2	673,0	1,3821
2,3 – Диметилпентан	-	89,8	695,4	1,3920
2,4 – Диметилпентан	-119,5	80,5	672,7	1,3814
3,3 – Диметилпентан	-135,0	86,1	693,3	1,3903
3 – Этилпентан	-93,4	93,5	697,8	1,3934
2,2,3 – Триметилбутан (триптан)	-25,0	80,9	689,4	1,3894
Октан	-56,8	125,6	702,8	1,3976
2 – Метилгептан	-109,5	117,7	696,6	1,3947
2,2,4–Триметилпентан (изооктан)	107,4	99,2	691,8	-
Нонан	-53,7	150,7	717,9	1,4056
Декан	-29,8	174,0	730,1	1,4120
Ундекан	-25,7	195,8	740,4	1,4190
Додекан	-9,65	216,2	748,9	1,4218
Тридекан	-6,2	234,0	756,0	-
Тетрадекан	5,5	252,5	763,0	-
Пентадекан	10,0	270,5	768,9	-
Гексадекан (цетен)	18,2	287,5	773,0	-
Гептадекан	22,5	303,0	758,0 ⁵⁰	-
Октадекан	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰	-
Нонадекан	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰	-
Эйкозан	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰	-
Генэйкозан	40,4	356,0	775,0 ^{40,3}	-
Доказан	44,4	368,0	778,0 ^{44,4}	-
Тиркозан	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸	-
Тетракозан	50,9	389,2	-	-
Пентакозан	54,0	405,0	779,0	-
Гексакозан	60,0	418,0	779,0	-
Гептакозан	59,5	423,0	779,6 ^{59,5}	-
Октакозан	65,0	446,0	779,0	-
Нонакозан	63,6	480,0	-	-
Триаконтан	70,0	461,0	-	-
Пентатриаконтан	74,7	500	782 ⁷⁴	-
Пентаконтан	93,0	607	-	-

Водородни термодинамик хоссалари

	ΔH_b (298)	$\Delta H_{x.b.}$ (298)	C^0	A_0	A_1	A_2	A_3	$A_{\sim 2}$	
H ₂	0.98*	0	298	130,6	32,8	-10,4	10,1	-2,2	-0,15

Газ ҳолатдаги углеводородларни сув билан клатрат бирикмалари

Газли гидратлар ёки сувли клатратлар илгаридан маълум. 1811 йилда Деви хлорни газли гидратини очган. Бироз кейинроқ углеводород газларни сув билан клатрат бирикмаларини изланишлари ўтказилган.

Газли клатратлар ностехиометрик қўшма бирикма бўлиб, умумий формуласи $M \cdot nX_2O$

M – гидрат ҳосил қилувчи молекула

n – 5,67 дан катта ёки тенг.

Ташқи кўриниши бўйича қаттиқ кристалл модда бўлиб қор ёки ғовак музни эслатади. Бироқ газли гидратнинг кристаллик панжараси музникидан 0°C дан юқори ҳароратда стабиллиги билан ва маълум ўлчамдаги ички йўлакчалири билан фарқланади. Ушбу йўлакчалар (ғовакликлар) ва унинг ўлчамлари турли бирикма молекулалари ўлчамлари учун тўғри келади. Хусусан метан, этан, пропан, изобутан, этилен, пропилен, ацетиленлар учун. Газли гидратларнинг тузилиши 1940-50 йиллардаги Штакельберг изланишлари натижасида аниқланган. Гидрат ҳосил қилувчи иштирокида ўзаро водород боғлари билан боғланган сув молекулалари икки хил типдаги кристаллик панжара ҳосил қилиши мумкин:

1 – тип таркибига элементар ячейкаси 46 сув молекулаларидан ташкил топган ўртача диаметри 0,52 нанометр бўган додекаэдр формали 2 кичик йўлкадан ва (ўртача диаметри 0,59 нанометр) 6 тетрадекаэдр формали катта йўлкадан иборат бўлади.

2 – тип таркибининг элементар ячейкаси 136 сув молекулаларидан иборат бўлиб 16 кичик диаметри 0,48 нанометр ва 8 катта диаметри 0,68 нанометр йўлкалардан таркиб топгандир. Агарда «меҳмон» молекуласининг максимал ўлчами 0,48 нм дан кам бўлса, иккинчи тип кристалик структура ҳамма йўлкалари тўлиб кетиши мумкин. Ушбу ҳол газ гидратларининг умумий формуласидаги n нинг қиймати минимал қиймат 5,67 га тенг деб қабул қилинади.

Метан ва C₂ – углеводородлар биринчи тип тузилишли газли гидрат ҳосил қиласди.

Пропилен ва изобутанлар M·17 X₂O таркибли гидратлар ҳосил қиласди ва 2 – тип таркибни фақат катта ғовакларини тўлдиради. Бутан ва юқори гомологлар молекулаларини ўлчами 0,69 нм дан ортиқ бўлгани учун улар гидрат ҳосил

қилиш жараёнида қатнашмайдилар. Турли бирикмалар молекуласи гидрат хосил қилишда иштирок этиши ва аралаш газ – гидратларини вужудга келтириши мумкин. Гидратлар хосил бўлиши билан қувур ва аппаратуралар тўлиб боради. Ушбу ҳолат нефть қазиб чиқариш, газ ва нефтькимё саноатида ва уларнинг турли жараёнларида содир бўлиши мумкин.

Гидрат хосил бўлишини олдини олиш учун ва хосил бўлган гидрат тўсиқларини йўқотиш учун қуидаги усулларни ишлатиш мумкин:

Ҳароратни кўтариш (газни иссиқ сув ёки буғ билан қиздириш).

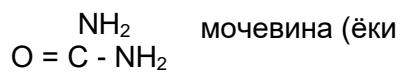
Босимни пасайтириш.

Газ таркибидаги сув миқдорини қуритиш, музлатиш ёки маҳсус қўшимчалар (гликоллар, спиртлар) қўллаб сув буғини парциал босимини пасайтириш.

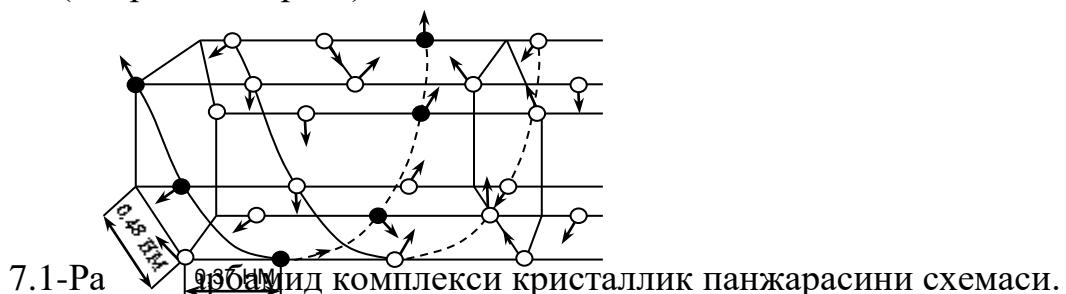
Денгиз ёки океан сувини чучуклаштиришда газли гидратлардан фойдаланиш таклиф қилинган. Масалан, денгиз суви билан суюқ пропан аралаштирилса гидратлар хосил бўлади, сувда эриган тузлар эса гидрат панжарасига киролмай қолади.

Гидрат ҳолида табиий ҳамда инерт газларни сақлаш – газли гидратларни бошқача қўллаш имкониятларини ҳам кўрсатади.

Мочевина билан комплекслари

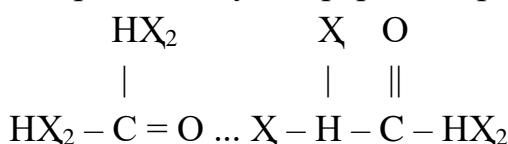


1940 йилда немис олим Бенген таркибида углерод сони 6 дан кўп бўлган н – алканлар мочевина (карбамид) билан кристалл комплексларни хосил қилишини аниқланган. Тармоқланган алканлар ва циклик углеводородлар (циклоалканлар, аренлар) карбамид билан одатда комплекс хосил қilmайди. Комплексни тузилишини рентген – структуравий тахлил кўрсатиб берди. Комплекслар гексагонал тузилишга эга бўлиб, карбамид молекулалари 6 қиррали тенг томонли призма ён қирраларида спирал бўйича жойлашган бўлади (7.1-расмга қаранг).



- карбамид молекуласидаги кислород атомлари;
- бир элементар ячейкадаги кислород атомлари.

Спирал молекулаларо водородли боғлар ҳисобига ушланиб туради:



Спирал ўрами – элементар ячейкалар – 6 карбамид молекуласидан таркиб топган бўлиб, ўзаро параллел ва 0,37 нм масофада жойлашган бўлади. Спирал ичида гексагонал формали канал мавжуд бўлиб, унинг эффектив диаметри 0,49 нм бўлади. Шу сабабли, улар ушбу каналларга яхши жойлашадилар ва Вандер Ваальс кучлари хисобига ушланиб қолади. Тармоқланган алканлар, циклоалканлар ва аренлар молекулаларини критик диаметри 0,49 нм дан ортиқ. Каналнинг эффектив диаметри эса 0,49 нм бўлгани учун карбамид билан аддукт (комплекс бирикма) лар ҳосил қилмайди. Қайнаш тамператураси 350⁰C дан юқори бўлмаган ўртacha нефть фракцияларини депарафинлаш энг самаралидир.

Карбамид ёрдамида депарафинизация жараёни совуққа чидамли қишки сорт ёқилғиларини, трансформатор мойларини олишда, ҳамда оқсил – витаминли концентратлар (ОВК), синтетик ёғ кислоталар ва спиртлар, ювиш воситалари ишлаб чиқариш учун хомашё бўлган суюқ нормал парафинлар олишда қўлланилади.

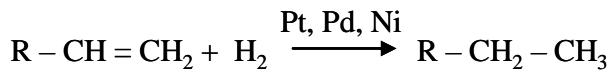
Карбамидли депарафинизацияни таҳлил мақсадларида ҳам ўтказилиши мумкин. Бироқ, ушбу усул билан нормал алканларни микдоран ажратиб олиш мушкул. Уларни тўлароқ ажратиб олиш учун цеолитлар ёрдамида адсорбцияни қўллаш керак.

Углеводородларнинг олинини усуллари. Тўйинган углеводородларни олиш усулларини учга бўлиш мумкин:

а) Табиий бирикмалардан ажратиб олиш.

Тўйинган углеводородларни C₁₁X₂₄ гача бўлганлари нефтдан ва уни қайта ишлаш маҳсулотларидан, табиий газ, тоғ муми, газоконденсатдан олинади.

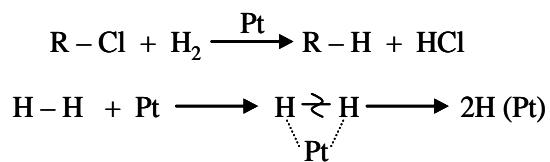
б) Саноатда тўйинган углеводородларни CO ва водороддан, нефтни крекинлаб, тўйинмаган углеводородларга водород бириктириб олиш мумкин.



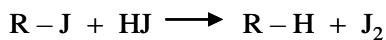
Катализатор сифатида CuO, Cr₂O₃ ва бошқалар ишлатилганда водородни бирикиш жараёни босим остида олиб борилади.

в) тўйинган углеводородларни лаборатория шароитида олишнинг бир неча усуллари ишлаб чиқилган. Уларни тўйинган углеводородларни галогенли ҳосилаларини водород билан катализатор иштироқида қайтариб олиш мумкин.

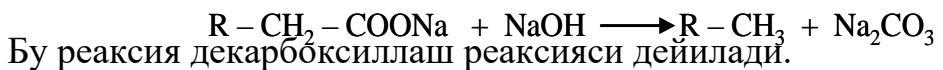
Бунда водород Пд, Pt, ёки Ni металлари юзасида ютилиб қўзғалган (фаол) ҳолатга ўтади.



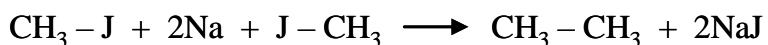
Тўйинган углеводородларни ёдли ҳосилаларини водород ёдид билан қайтариб ҳам олиш мумкин:



Тўйинган углеводородларни органик карбон кислоталарнинг натрийли ёки калийли тузларини ўювчи ишқорлар билан қиздириш орқали ҳам олиш мумкин (Колбе реакцияси):



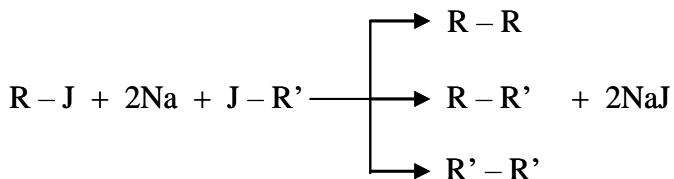
Тўйинган углеводородларни лабораторияда олишда немис олимни Вюрс кашф этган усул катта ахамиятга эга. Бу усул билан углеводородларни тузилишини олдиндан белгиланган ҳолда ҳосил қилиш мумкин. Бу реакция тўйинган углеводородларнинг галогенли – ёдли, бромли айрим ҳолларда эса хлорли ҳосилалари (галоид алкиллар)га натрий металли таъсир эттириш орқали амалга оширилади.



Агар реакция учун бир хил галоид алкил олинса унда битта углеводород ҳосил бўлади:

$$R-\text{J} + 2\text{Na} + \text{J}-\text{R} \longrightarrow R-\text{R} + 2\text{NaJ}$$

Агар реакция учун ҳар хил тузилишга эга бўлган галоид алкиллар олинса, уч хил углеводородларнинг аралашмаси ҳосил бўлади, яъни

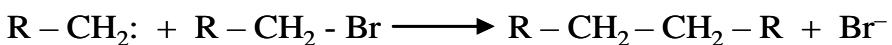


Бу реакциянинг механизмини рус олими П.П. Шаригин ўрганган бўлиб, бунга кўра реакция икки босқичда боради:

Дастлаб галоид алкил натрий металли билан оралиқ маҳсулот натрий органик бирикмани ҳосил қиласи:



Оралиқ маҳсулот галоид алкилнинг иккинчи молекуласи билан таъсир этиб тўйинган углеводородларни ҳосил қиласи:



Бу реакция бирламчи галоид алкиллар билан ўтказилганда яхши натижа беради. Иккиламчи, учламчи галоид алкиллардан фойдаланилганда эса қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлиши ҳисобига керакли углеводороднинг ҳосил бўлиш миқдори камайиб кетади. Натрий металли ўрнига литий, рух, магний каби металлардан ҳам фойдаланиш мумкин.

Булардан ташқари тўйинган углеводородларни металл карбидларига сув таъсир эттириб, карбон кислотлар ва уларнинг тузларини электролиз қилиб, металл орагник бирикмалардан ҳам олиш мумкин.

Тўйинган углеводородлар нефтни қайта ишлаш вақтида кўп миқдорда ҳосил бўлганлиги ва табиатда тайёр ҳолда мавжуд бўлганлиги сабабли юқоридаги усуллар билан дейярли олинмайди.

Физик хоссалари. Тўйинган углеводородларнинг дастлабки вакиллари газсимон, C_5X_{12} дан $C_{16}X_{34}$ гача суюқлик, $C_{16}X_{34}$ дан бошлаб эса қаттиқ моддалардир. Уларнинг молекуляр массалари ортиб бориши билан қайнаш ва суюқланиш ҳароратлари, зичлиги, нур синдириш кўрсаткичи ортиб боради. Тўғри занжир ҳосил қилиб тузилган углеводородлар тармоқланган занжир ҳосил қилиб тузилган изомерларига нисбатан юқори ҳароратда қайнайдилар.

Тўйинган углеводородлар сувда жуда кам эрийдилар.

Тўйинган углеводородлардаги атомлар ўзаро – C–C боғланиш ҳосил қилиб бирикканлар. Улардаги углерод-углерод орасидаги масофа $1,545 \text{ \AA}^0$ ($0,154 \text{ nm}$) га teng. Қисқа занжир ҳосил қилиб тузилган тўйинган углеводородларда – C–C боғланиш айлиниш (C атоми атрофида) хусусиятига эга. Тўйинган углеводородлар ултрабинафша нурланиш тўлқинларини 200 nm дан кичик соҳаларда ютадилар. Инфрақизил спектрларда улар учун $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ да – C–X боғланишнинг валент тебранишлари ва $1380\text{-}1470 \text{ cm}^{-1}$ да эса деформасия тебраниши характерлидир.

ЯМР-спектрларида (ядро-магнит резонанси) тўйинган углеводородлардаги турли протонлар $0,5\text{-}2,0 \text{ m.d.}$ ўртасида ютилишни намоён қиласидилар.

Тўйинган углеводородларнинг молекуляр массалари ортиб бориши билан уларнинг хоссалари ўзгариб бориши диалектиканинг микдор ўзгаришларининг сифат ўзгаришларига олиб келиши ҳақидаги қонуннинг ёрқин далилидир.

Алканларнинг кимёвий хоссалари. Тўйинган углеводородлар кимёвий жиҳатдан деярли инерт бирикмалар бўлиб, тегишли шароит яратилгандагина парчаланиш ва алмашиниш жараёнларига кириша оладилар.

C–C орасидаги δ-боғланишни узиш учун 3500 kJ/mol энергия талаб килинади. C–X орасидаги боғни узиш учун эса нисбатан катта 413 kJ/mol энергия сарф этиш талаб этилади. Лекин, шунга қармай кўпчилик реаксиялар C–X орасидаги боғланишнинг узилиши, яъни водороднинг бошқа атом ёки атом группаларига алмашиниши ҳисобига содир бўлади. C–C ва C–X орасидаги боғланишни узиш учун катта энергия сарф этилишини талаб этганлиги учун уларни оддий шароитда фақат катализаторлар иштирокидагина узиш мумкин. Оддий шароитда тўйинган углеводородларга концентранган минерал кислоталар ва оксидловчилар таъсир этмайди (XHO_3 , X_2CO_4 , KMnO_4).

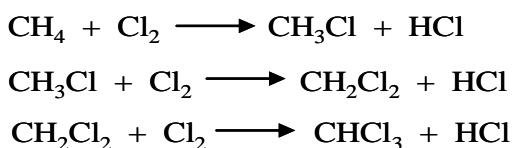
Алмашиниш учламчи углерод атоми тутган углеводородларда жуда осон, иккиламчи углерод атоми тутган углеводородларда секинроқ, бирламчи углерод атоми тутган углеводородларда қийинчилик билан боради. Чунки учламчи углерод атоми билан боғланган водороднинг узилиши осон. Унинг узилиши учун $372,6 \text{ kJ/mol}$ энергия сарф этиш кифоя. Бунинг натижасида нисбатан барқарор углеводород радикали ҳосил бўлади. Бирламчи углерод атоми билан боғланган водорони узиш учун 423 kJ/mol энергия сарф этиш керак.

Алмашиниш реаксиялари радикал ёки ион алмашиниш механизми билан содир бўлиши мумкин. Тўйинган углеводородларнинг муҳим кимёвий хоссаларига мисоллар келтирамиз.

Галогенлаш. Тўйинган углеводородлар галогенлар билан ёруғлик таъсирида реаксияга киришадилар. Реаксия фтор билан портлаш (айрим ҳолларда хлор билан ҳам) орқали содир бўлади. $\text{CH}_4 + 4\text{F}_2 \rightarrow \text{CF}_4 + 4\text{HF}$

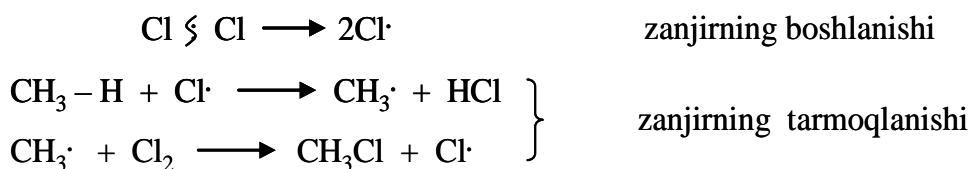
Шунинг учун бу реаксия саноатда деярли кўлланилмайди. Фторлаш инерт газлар ёки эритувчилар иштирокида олиб борилганда углеводородларнинг кўп фторли ҳосилаларини олиш мумкин. Бунда реаксияни хавфсиз ўтказиш имкониятига эга бўлинади. Хлор тўйинган углеводородларга ёруғликда, 300°C ҳароратда таъсири этади. Бунда углеводородлардаги водородлар бирин-кетин хлор атомлари билан алмашинадилар. Реаксияни катализаторлар (олтингутурт, ёд, мис, қалай, сурма хлорлари ва бошқалар) иштирокида паст ҳароратда ҳам ўтказиш мумкин.

Масалан, метанни хлорлаш реаксияси:

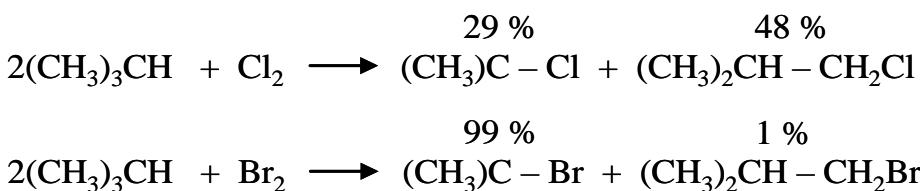


Хлорнинг метан билан нур таъсиридаги $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$ реаксияси портлаш билан кетади.

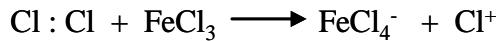
Тўйинган углеводородларни ёруғлик таъсирида (фото кимёвий) хлорлаш реаксияси радикал занжирли механизм билан бориши исботланган. Н.Н.Семенов метанни хлорлаш реаксияси механизми қўйидагича боришини тавсия этган:



Бромлаш $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{HCl}$ реаксияси хлорлашга қараганда осон ва мақсадга мувофиқ ё‘налишда бўради: $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Masalan,}} \text{CH}_3\text{Cl}$ Метилпропанни фотокимёвий хлорлаш ва бромлаш реаксияларини таққослайдиган бўлсак:

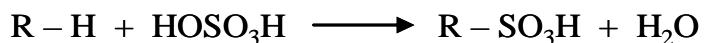


Тўйинган углеводородларни катализаторлар – Люиснинг протонсиз кислоталари (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 ва х.к.) иштирокида хлорлаш занжирли ион механизми бўйича содир бўлади:



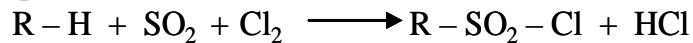
Тўйинган углеводородларнинг Галогенлий (айниқса, фторлаш ва хлорлаш) реаксияси натижасида арzon саноат маҳсулотлари – эритувчилар, органик синтез учун хом ашёлар ва бошқалар олинади.

Сулфохлорлаш ва сулфооксидлаш. Концентрангган сулфат кислота тўйинган углеводородларга оддий шароитда таъсир этмайди. Қиздирилганда эса уларни оксидлаб юборади. Катта молекулр массага эга бўлган алканлар тутовчи сулфат кислота билан реаксияга киришишлари мумкин:



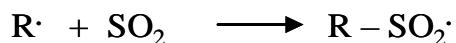
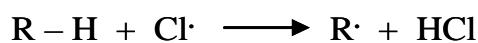
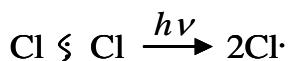
Алифатик сулфокислоталарнинг аҳамияти катта бўлганлиги сабабли сулфокислоталарни олиш усуслари ишлаб чиқарилган. Булар сулфохлорлаш ва сулфооксидлаш реаксияларидир:

а) сулфохлорлаш



б) сулфооксидлаш

Сулфохлорлаш реаксияси паст ҳароратда ва осон боради. Реаксия таркибида иккиласми углерод атомлари бўлган углеводородлар билан осон, фақат бирлассими углерод атомларигина бўлган углеводородлар билан қийинроқ боради. Реаксия радикал занжирли механизм билан содир бўлиб, уни қуидагича тасаввур этиш мумкин:



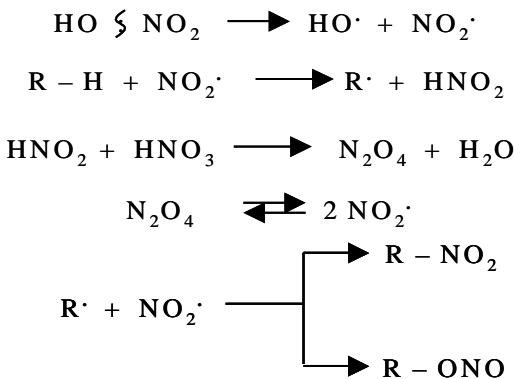
Алкансулфокислоталар ва сулфохлоридлар саноатда синтетик юувчи воситалар, сирт актив моддалар олишда катта аҳамиятга эга.

Нитролаш. Концентрангган нитрат кислота алканларга паст ҳароратда таъсир этмайди. Юқори ҳароратда эса уларни оксидлаб юборади. Алканларни нитролаш суюлтирилган (13-40% ли) нитрат кислота билан юқори ҳароратда (175-550°C) олиб борилади (Коновалов М.И. реаксияси).

Алканларни суюқ фазада ҳам нитролаш мумкин. Лекин бунда нитробирикмаларни хосил бўлиш миқдори жуда кам бўлади. Реаксия учламчи углерод атомлари тутган углеводородлар билангина яхши натижада беради.

Буг фазада нитролангандаги реаксияни ўтказиш ҳарорати углеводороднинг тузилишига боғлиқ бўлади.

Учламчи углерод атоми тутган углеводородлар паст ҳароратда, бирламчи углерод атоми тутган углеводородлар юқори ҳароратда нитроланади. Нитролаш жараёнида нитроловчи агент сифатида азот кислотаси ўрнига азот оксидларидан ҳам фойдаланиш мумкин. Нитролаш реаксияси радикал-занжирли механизм билан боради.



Алканларни нитролаш натижасида олинадиган нитробирикмалардан эритувчилик, портловчи моддалар ва бошқалар сифатида фойдаланилади.

Оксидлаш. Алканларга оксидловчилик – ҳаво кислороди, калий перманганат, калий бихромат, калий хромат, нитрат кислота ва бошқалар оддий шароитда таъсир этмайдилар. Юқори ҳароратда эса улар углерод-(IV)-оксидгача оксидлаб юборади.

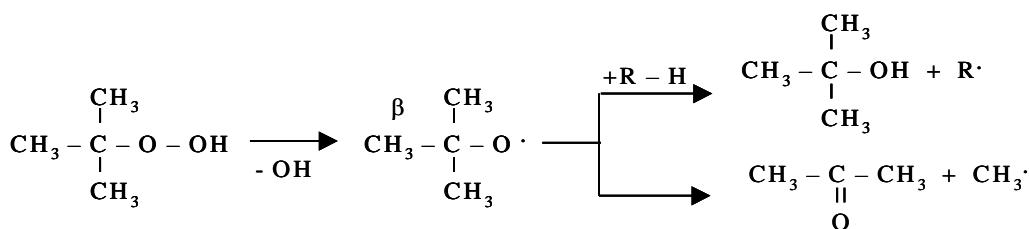
Ҳозирги вақтда алканларнинг оксидланиш жараёни ўрганилган. Нефтдан олинадиган юқори парафинларни паст ҳароратда ёғ кислоталаригача оксидлашнинг аҳамияти катта бўлиб, бу жараён 150°C ҳароратда марганес бирикмалари катализаторлигида олиб борилади. Бунда охирги маҳсулот сифатида турли молекуляр массага эга бўлган кислота аралашмаси, оксикислоталар, кетокислоталар, мураккаб эфирлар ҳосил бўлади.

Тўйинган углеводородларни оксидлаш вақтида оралиқ маҳсулот сифатида гидропероксидлар ҳосил бўлади. Бу гидропероксидлар юқори ҳароратда оксидланаётган углеводородлар билан таъсир этиб, турли кислородли бирикмаларни ҳосил қиласди.

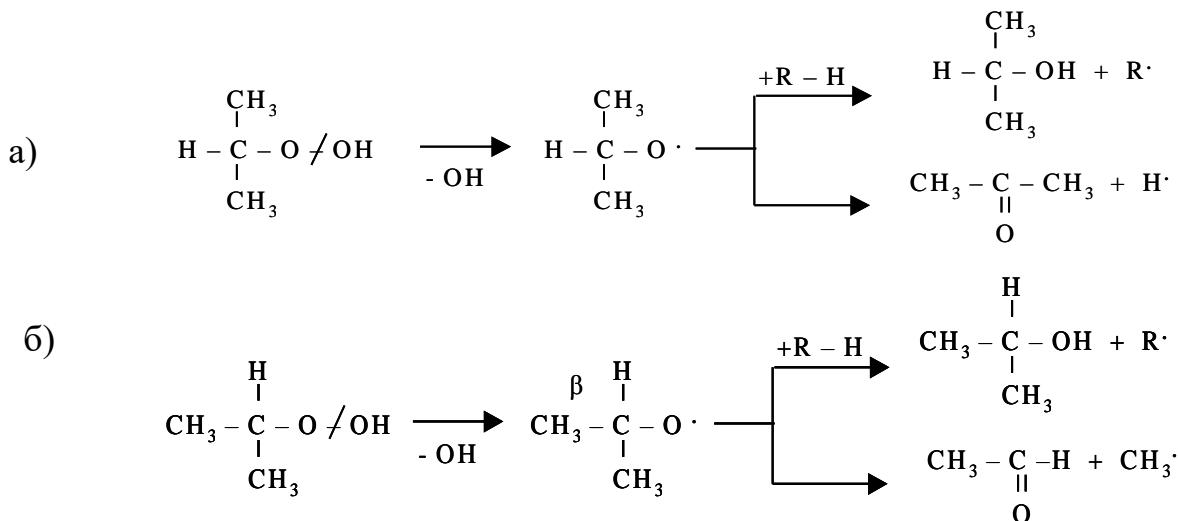


Пероксидларнинг кейинги ўзгаришлари натижасида спиртлар, алдегидлар ва кетонлар ҳосил бўлиши мумкин. Қандай модда ҳосил бўлишилиги пероксиддаги углеводород радикалиниң тузилишига боғлиқ бўлади.

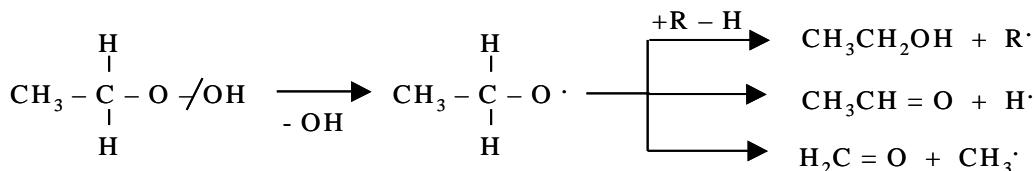
Учламчи алкилларнинг пероксиди қўйидагича парчаланиши мумкин:



Иккиласмчи алкилларнинг пероксидларни паст ҳароратда (а) спиртлар ва кетонларга, юқори ҳароратда (б) эса алдегидлар ва спиртларга парчаланадилар:

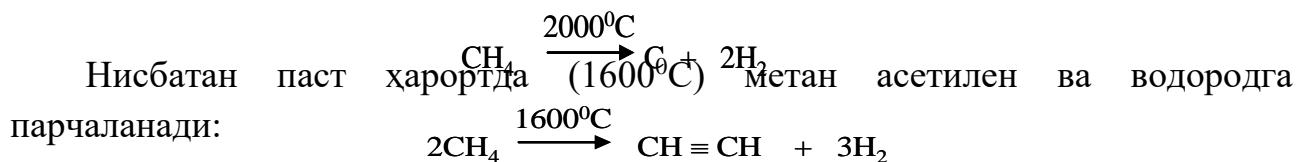


Бирламчи алкилларнинг пероксидлари ҳам юқоридагиларга ўхшаш парчаланади. Бунда β -ҳолатдаги водород ёки радикал узилади.



Алдегидлар ёки спиртларнинг кейинчалик оксидланиши натижасида кислоталар ҳосил бўлади.

Углеводородларнинг юқори ҳароратда парчаланиши. Тўйинган углеводородлар ҳарорат таъсирига чидамли. Метан 2000°C дан кейингина углерод билан водородга парчалана бошлайди:



Молекулар массаси. Углеводороднинг молекуляр массаси ортиб бориши билан парчаланиш ҳарорати пасайиб боради.

Агар углеводороддаги углеродлар сони тоқ бўлса, пачаланиш натижасида кичик молекуляр массали этилен углеводороди, катта молекуляр массали тўйинган углеводород ҳосил бўлади.

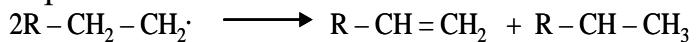


Парчаланиш жараёнининг механизми мураккаб бўлиб, у қуйидаги босқичлар орқали ўтади деб фараз қилинади.

Мисол учун, $\text{P} - \text{C}_2 - \text{C}_3$ углеводородни парчаланишини кўрадиган бўлсак, унда дастлаб – C_3 группадан водород ажралиб чиқади.

Бу жараён вақтида ҳосил бўлган оралиқ маҳсулот турли ўзгаришларга учраши мумкин, масалан:

Радикалларни бирикиши:



Қайта гурухланиш (диспропорсияланиш):



Углеводородларнинг сув буғи таъсирида парчаланиши. Бу жараён саноатда жуда катта аҳамиятга эга бўлиб, водород, синтез газ, сув гази ва бошқаларни олишда ишлатилади. Метан сув буғи билан 900°C , юқори босим ($200 - 500^{\circ}\text{C}$ атм) ва никел-хром катализатори иштирокида қуидагича парчаланади ва синтез газ ҳосил бўлади:



СО билан X_2 аралашмасидан фойдаланиб метил спирти, цирка кислотаси, чумоли алдегиди ва тўйинган углеводородлар олинади.

Тўйинган углеводородларнинг ишлатилиши. Тўйинган углеводородлар арzon саноат хом ашёси бўлиб, улар кимё саноатида турли бирикмаларни олишда кенг қўлланилади. Булар орасида метаннинг аҳамияти ғоят каттадир. Этан, пропан, бутан ва пентанлар саноатда этилен ва диен углеводородларини олишда ишглатилади. Суюқ углеводородлардан мотор ёқилғиси сифатида фойдаланилади. Булар орасида изооктан – 2,2,4-триметилпентаннинг аҳамияти катта. Унинг октан сони 100 га teng. Саноатда изооктан изобутиленга изобутанни катализатор иштирокида бириктириб олинади. Катта молекуляр массага эга бўлган алканлар техникада дизел ёқилғиси сифатида, сурков мойлари сифатида ишлатилади.

Алканларни асосий реакциялари

Алканларни етарли инертилиги органик кимё курсида ўтилган. Бу ерда биз фақат нефть технологиясида ишлатиладиган хосса, реакцияларини ўрганиб чиқамиз. Булар оксидланиш, термик ва термокатализитик ўзгаришлар.

Оксидлаш

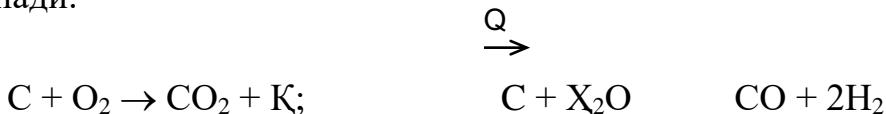
Алканлар юқори бўлмаган ҳароратларда ($105 - 140^{\circ}\text{C}$) К, Mn катализаторларини қўллаб суюқ фазада синтетик ёғ кислоталари аралашмасига айлантирилади. Ушбу кислоталардан ташқари сувда эрувчи қуий монокарбон, кето – ва дикарбон кислоталар ҳамда гидроокси кислоталар ҳосил бўлади. Парафинларни оксидлаш орқали олий ёғ спиртлар олиш технологияси ишлаб чиқилган. Катализатор сифатида бор (B) бирикмалари ишлатилади. Юқорироқ

ҳароратда газ фазада алканларни кислород сақловчи бирикмалар – альдегидлар, кетонлар ва кислоталар аралашмасига айлантириш мумкин.

Сув буғи билан конверциялаш

Юқори ҳароратда метан сув буғи билан реакцияга киришади: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 - Q$. Ҳосил бўлган газ синтез – газ деб аталади. Синтез – газ ($\text{CO} + n\text{H}_2$) олиш реакцияси эндотермик бўлиб, реакцияни амалга ошириш учун керак бўлган иссиқлик – метанни бир қисмини ёқиш натижасида ҳосил қилинади: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$

Эслатма: Синтез – газ қўмирни ер остида газификациялаш йўли билан ҳам олинади:



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

Алканларни крекинги

Юқори ҳароратда углеводородларни (алканларни) парчалаш (таркибий қисмга) икки хил номланиб, ўта юқори ҳарорат – 700^0 ва ундан юқори ҳароратда пиролиз жараёни дейилади. Ундан паст ҳароратда эса крекинг жараёни дейилади.

Пиролиз жараёнида суюқ углеводородлар фракциясидан тўйинган ва тўйинмаган қўйи молекуляр углеводородлар аралашмаси олинади.

Саноат миқёсида пиролиз жараёнини икки хил усулда олиб борилади:

Оксидлаб пиролиз қилиш.

Электр токи ёрдамида пиролиз қилиш (техник номи электрокрекинг).

Ушбу жараёнлар учун керак бўлган иссиқлик хом ашёни бир қисмини ёқиш орқали амалга оширилади. Иккала жараён ҳам метан – табиий газдан ацетилен олишда фойдаланилади.

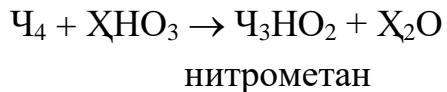
Алканларни крекингида: алканлар водород ва углеродга парчаланишида қўйидаги ҳароратларда термодинамик беқарордирлар (Кельвинда):

метан ≥ 900 К; этан ≥ 500 К; пропан ≥ 400 К; бутан ≥ 350 К; пентан ≥ 320 К, гексан ва ундан юқори алканлар учун эса 300 К ҳарорат ($T = t + 273$).

Алканларни термик парчаланиши радикал занжир механизми бўйича кетади. Одатда нефтьни қайта ишлашда парафинларни каталитик дегидрирлаш ҳамда нефтьдан тўғридан тўғри ҳайдаб олинган дистиллатлар буғ фазада крекинг жараёни орқали алкенларга айлантирилади. Бундан ташқари бензинларни октан сонини ошириш учун бутан, пентан ва гексанлар изомеризация қилинади.

Нитролаш

Метан нитрат кислота ёки HO_2 таъсирида тахминан 500°C да нитроланади:



Нитрометан эритувчи сифатида ҳамда портловчи модда синтезида ишлатилади.

Коновалов усули бўйича алканлар нитроланса (140°C , XHO_3) учламчи C-H боғидаги водород иккиламчига нисбатан осонроқ алмашади. Иккиламчиси эса бирламчига нисбатан осонроқ алмашади.

Галогенлаш

Алканларни галогенлаш жараёни радикал занжир реакциясига мансубдир. Галогенлашни уч тури мавжуд:

Термик.

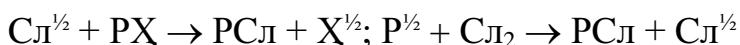
Фотокимёвий.

Иницирланган.

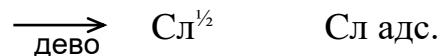
Кўзғатилган холатдаги галоген атоми нормал алкандаги водородни сиқиб чиқариш ҳусусиятига эга.

1940 йилда Дюма томонидан ушбу реакция очилган бўлиб:

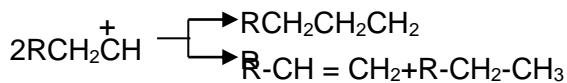
Ҳосил ~~бўлган идиш девори 250-~~ ~~хлоррадикали~~ ~~Углеводород~~ билан реакцияга киришиб занжирни давом эттиради:



Реакция занжирининг узунлиги техник маҳсулотни хлорлашда ўнлаб ёки юзлаб бўғимларни ташкил қиласди. Газ фазада хлорлашда занжир узилиши насадкада ёки реактор деворида кетади.



Углеводородларни суюқ фазада хлорлашда квадратик занжир узилиши вужудга келади (эркин радикалларда):

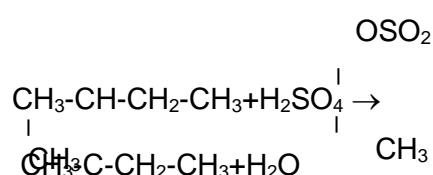


Хлор ҳосилалари реакцияларида узилиш хлор атомида кетиб $2\text{Cl}^{\frac{1}{2}} \rightarrow \text{Cl}_2$ ёки чорраҳа йўли билан $\text{P}^{\frac{1}{2}} + \text{Cl}^{\frac{1}{2}} \rightarrow \text{PCl}$ ҳосил бўлади.

Метанни хлорлаш саноат миёсида 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.

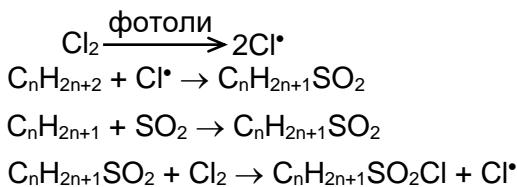
Сульфурлаш

Парафинлар секин аста қиздирилганда сульфурланиб сульфокислота ҳосил қиласди. Ушбу реакция учламчи углерод атомли парафинларда яхши кетади.



Сульфохлорлаш

Тўйинган углеводородларни сульфохлорлаш ва сульфооксидлаш реакциялари 1936 – 1940 йилларда очилган бўлиб, саноатда когазинни (синтинни юкори фракцияси) сульфохлорлашда ишлатилади. Қуидага сульфохлорлаш реакцияси механизми берилган.



Когазиндан олинган сульфохлоридлар синтетик ювиш воситаларини олишда ишлатилади. Бунинг учун улар ишқор билан сульфокислота тузи Алк – $\text{CO}_2\text{O}\text{Na}$ га айлантирилади.

Алифатик сульфохлоридлар спиртлар, феноллар, аминлар билан реакцияларга киришиб, мураккаб эфирлар ва амидлар ҳосил қиласди.

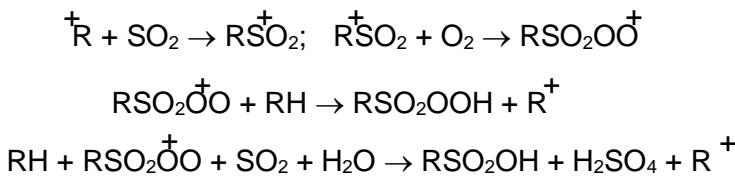
Маҳсулот эса пластификатор сифатида оралиқ маҳсулотлар сифатида ишлатилади.

Сульфооксидлаш

Реакция қайтмас, экзотермик. Нур остида тезлашади:



Алканларни сульфооксидлаш механизми босқичлари:



Реакция учламчи углерод атомида тезроқ боради:

иккиламчи водород > бирламчи водород > учламчи водород.

Назорат саволлари

1. Углеводородлар қайси белгиларига қараб синфларга ажратилади?
2. Парафинлардаги бирламчи, иккиламчи, учламчи, тўртламчи углеродлар сақловчи бирикмаларга мисоллар келтиринг.
3. Гексаннинг барча изомерларини ёзиб расмий ноенклатурада номланг.
4. Алканларни олиш усуулларининг қайси турларини биласиз?
5. Вюрс реакциясининг содир бўлиш механизми нимадан иборат?
6. Нима учун ва қайси ҳолларда Вюрс реакцияси пайтида аралашма ҳолдаги углеводородлар ҳосил бўлади?
7. Декарбоксиллаш реакциясининг моҳияти нимадан иборат?
8. Молекула массасининг ортиб бориши билан парафинлар суюқланиш температураси орасида қандай боғланиш бор?

9. Парафинлардаги қайси углеродга бириккан водород энг фаол ҳисобланади?

- 10. Қаттиқ ёқилғидан суюқ ёқилғи қандай усулда олинади?

Фойдаланилган адабиётлар

1. Sami Matar, Lewis F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes. – Houston., Texas (USA)., 2000., p.392.
2. Uttam Ray Chaudhuri. Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering. – CRC Press., Taylor & Francis Group, LLC., printed in the USA., New York., 2011., p.380.
3. Фозилов С.Ф., Хамидов Б.Н., Сайдахмедов Ш.М., Мавлонов Б.А. Нефть газ кимёси (дарслик). Тошкент «Мухаррир» нашриёти -2014. 588 б.
4. S.M. Turobjonov, D.X. Mirxamitova, V. N. Jo'rayev, S.E. Nurmonov, O.E.Ziyadullayev. Neft-gaz kimyosi-fizikasi. Toshkent «Tafakkur bo'stoni» 2014 у.
5. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – Москва. ИД «ФОРУМ», 2013. 334 С.
6. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.
7. Harry Silla. Chemical process engineering. Design and Economics. – Stevens Institute of Technology Hoboken, New Jersey, USA., 2003., p. 158.
8. Базаров Б.И., Калауов С.А., Васидов А.Х. Альтернативные моторные топлива. -Ташкент: SHAMS ASA, 2014. -189 с. (18-27 сс.)
9. <http://www.fueleconomy.gov>

4-мавзу Адсорцион ва каталитик тозалаш усуллари.

Режа:

1. Тозалашнинг мақсади ва усуллари.
2. Кимёвий тозалаш.
3. Адсорбстон ва каталитик тозалаш усуллари.
4. Танлаш қобилиятига эга эритувчиларни кўллаш билан тозалаш усуллари.

Таянч сўз ва иборалар

Тозалаш, ишқорий тозалаш, кислотали тозалаш, кимёвий тозалаш, меркаптанлар, депарафинлаш, деароматлаш, эритувчи, нейтралланиш.

Нефт маҳсулотларини тозалаш

4.1. Тозалашнинг мақсади ва усуллари

Нефтни қайта ишлашнинг турли хил жараёнларида олинадиган фраксиялар кўпгина ҳолларда тайёр товар маҳсулотлари бўлиб ҳисобланмайди. Уларнинг таркибида турли хил қўшимчалар бор, уларнинг борлиги бу фраксияларни белгиланган талабларга тўлиқ жавоб бермайдиган, ишлатиш

учун ярамайдиган қилиб қўяди. Кераксиз қўшимчаларни чиқариб юбориш учун нефт маҳсулотларини тозалайдилар.

Қуйида нефт маҳсулотларининг табиати ва унинг кейинги ишлатиш йўналишларига боғлиқ бўлган мақсадлари ва тозалаш усуллари баён этилган:

1. Баъзи нефтларнинг бирламчи ҳайдаш дистиллятларида нафтен кислоталар ва бошқа нордон бирикмалар мавжуд, бу бирикмаларнинг заарали таъсири юқоридаги бобларда айтиб ўтилган. Бу бирикмаларни ишқорли тозалаш йўли билан чиқариб юборадилар.

2. Олtingугуртли нефтларни қайта ишлашда ажратиб олинадиган барча фраксияларда коррозион фаол олtingугуртли бирикмалар сақланади. Водород сулфид ва қуий меркаптанларнинг коррозион қобилияти айниқса юқоридир. Газ ва суюқ нефт маҳсулотларини олtingугурт сақлаган бирикмалардан тозалаш учун турли усуллардан фойдаланилади. Асосан водород сулфид ва қуий меркаптанларни сақлаган газларни ишқор, турли ютувчи моддалар, тузлар, адсорбентлар ёрдамида тозалайдилар. Суюқ фраксияларни водород сулфид ва меркаптанлардан тозалаш учун ишқорий усул ва оксидловчи меркаптанизатсиянинг ҳар хил турини қўллайдилар. Мураккаброқ олtingугурт сақлаган бирикмалар— тиофен, сулфид, дисулфид, юқори меркаптанларни чиқариб юбориш гидрогенизатсион тозалаш йўли билан амалга оширилади.

3. Паст қотиш ҳароратига эга бўлган ёқилғи ва мойларни олиш учун депарафинлаш жараёнини қўллайдилар, бу жараён ёрдамида ўрта дистиллятлардан суюқ парафинларни, мойли фраксиялардан эса қаттиқ углеводородларни чиқариб юборадилар. Қаттиқ углеводородлар деганда хона ҳароратида кристаллик тузилишга эга бўлган барча углеводородларни назарда тутадилар; улар алканлар (C_{16} дан ва ундан юқори), нормал ва изотузилишли узун ён занжирли нафтенлар ҳамда бир оз миқдорда ароматик ва нафтен–ароматик углеводородларнинг кўп компонентли аралашмасидан иборат. Депарафинлашнинг қуидаги усуллари мавжуд:

– қаттиқ углеводородларни паст ҳароратда эритувчилар иштирокида ёки иштирокисиз кристаллаш;

– карбамиднинг алканлар билан қаттиқ эримайдиган комплекс бирикмаларини ҳосил қилиш ҳоссасидан фойдаланадиган карбамидли депарафинлаш;

– нефт фраксияларидан нормал алканларни селектив ажратиб оладиган сеолитларни қўллаб адсорбсион депарафинлаш.

4. Эритувчи бензинлар, суюқ парафинлар, маҳсус мойлар ва ёритувчи керосинни олишда уларни ароматик углеводородлардан тозалаш керак. Аренларни чиқариб юбориш сульфат кислотали усул билан ўтказилади.

5. Крекинг–бензинлар нафақат олtingугурт сақлаган бирикмалардан, балки осон полимерланиб смолалар ҳосил қиласиган алкадиен ва тўйинмаган ҳалқали бирикмалардан ҳам тозаланиши керак. Тўйинмаган бирикмалардан тозалаш учун сульфат кислота, турли катализаторлар ва адсорбентларни қўллайдилар.

6. Нефт фраксиялардан юқори сифатли мойларни олишда тозалашнинг турли хил усуллари комплексларини қўллайдилар. Фраксиялардан бирин–кетин асфалт–смолали моддалар, юқори коксланишга эга бўлган политциклик углеводородлар, смолали моддалар, парафинлар, олтингугурт сақлаган ва тўйинмаган бирикмалар чиқариб юборилади. Тозалаш учун экстраксион, адсорбсион, гидрогенизатсион усулларни қўллайдилар.

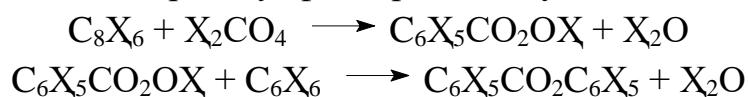
4.2. Кимёвий тозалаш усуллари

Сулфат кислота билан тозалаш. Тозалашнинг сулфат кислотали усулинни қўллаш полимерланадиган ёки кислотада эрийдиган маҳсулотларнинг анча йўқолиши билан ҳамда фойдали тарзда ишлатилиши қийин бўлган чиқиндилар – нордон гудронларнинг ҳосил бўлиши билан амалга ошади.

Шунинг учун сулфат кислотали усулдан воз кечишга имкон берадиган тозалашнинг янги усулларини топиш ишлари олиб борилаяпти.

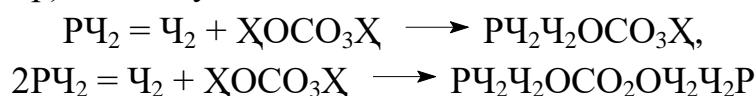
Сулфат кислотали тозалашда содир бўладиган реакциялар. Алканлар ва циклоалканлар нормал ҳароратда сулфат кислота билан реакцияга киришмайди. Тутовчи сулфат кислотада маълум бир вақтда сақланиб ва яхши аралаштирилганда алканларни жуда кам миқдорда ютади.

Аренлар концентратсияси нибатан юқори бўлмаган сулфат кислота билан реакцияга киришмайди. Ортиқча миқдорда олинган консертланган сулфат кислота ва олеум аренлар билан реакцияга киришади. Бунда сулфат кислотада эрийдиган сулфокислоталар ва сулфонлар ҳосил бўлади:



Алкенлар билан сулфат кислота бирикиш реакцияларига киришади. Учламчи углерод атомини сақлаган алкенлар билан кислота энг осон реакцияга киришади.

Алкенлар билан реакцияга киришганда икки турдаги маҳсулотлар: нордон эфирлар (алкилсулфат кислоталар, монаалкилсулфатлар) ва ўрта эфирлар (диалкилсулфатлар) ҳосил бўлади:



Нордон эфирлар нибатан паст ҳароратда ҳосил бўлади; улар кислотали характерга эга, сувда эрийди, ишқор билан нейтралланганда тегишли тузларни ҳосил қиласди.

Нефт фраксияларининг сулфат кислотали тозаланишида ҳосил бўлган нордон эфирлар нордон гудронда тўпланади, бу эфирларнинг қолдиқлари эса тозаланган маҳсулотлардан қўшимча ювиш билан чиқариб юборилади.

Ўрта эфирлар юқорироқ (40°C дан юқори) ҳароратларда ва нордон эфирларни қиздирганда ҳосил бўлади. Ўрта эфирлар сувда эримайди, аммо углеводородлар ва органик эритувчиларда яхши эрийди.

Сулфат кислотали тозалашда ўрта эфирларнинг ҳосил бўлиши кераксиз ҳолдир. Уни олдини олиш учун супфат кислотали тозалашни пастроқ ҳароратда олиб борадилар.

Углеводородларни қўшимча реакциялари. Асосий реакциялар билан бирга углеводородлар супфат кислота иштирокида тозалаш самарадор-лигини пасайтирадиган қўшимча реакцияларга киришади: аренларни алкиллар билан алкиллаш, полимерланиш, гидрополимерланиш (бу реакцияни баъзида пайванд полимерланиш деб атайдилар).

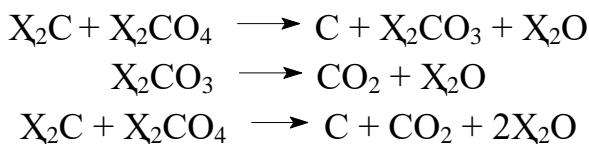
Алкилароматик углеводородларнинг ҳосил бўлиши супфат кислота нордон эфирларининг ароматик бирикмалар билан ўзаро таъсирилашишининг натижасидир:



Полимерланганда алкенлар димер, тример ва тетрамерларнинг ҳосил бўлиши билан зичлашади, бу моддалар тозаланган маҳсулотда эриб унинг рангини ёмонлаштиради.

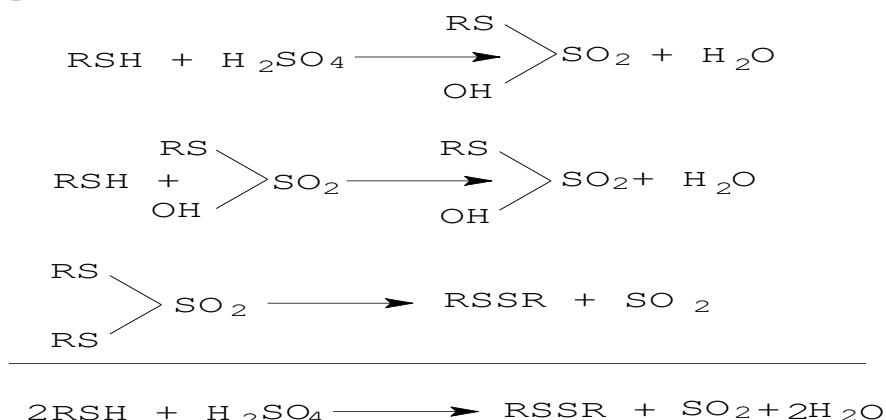
Алкенларнинг супфат кислота билан реакцияси одатдагидай карбкатион механизм билан боради.

Олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг реакциялари. Водород супвид элементар олтингугурт ва олтингугурт (ИВ) – оксид ҳосил қилиш билан оксидланади:



Олтингугурт тозаланаётган маҳсулотда эрийди, сўнгра у углеводородлар билан реакцияга киришиб яна водород супвидни ҳосил қиласди. Шунинг учун кислотали тозалашдан олдин водород супвидни тозаланаётган маҳсулотдан чиқариб юбориш керак.

Меркаптанларнинг супфат кислота билан реакцияси уч босқичда боради, реакция маҳсулотлари бўлиб супфат кислотада осон эрийдиган дисупвидлар ва супфит ангидрид хисобланади:



Концентрланган супфат кислотанинг тиофенга таъсири натижасида тиофенсупфокислоталар ва олтингугурт оксиди ҳосил бўлади.

Дисулфидлар, сулфидлар, тетрагидротиофең ва сүлфонлар сүлфат кислота билан реакцияга киришмайды, аммо унда яхши эрийди, айниқса паст ҳароратда. *Сүлфат кислотанинг нефт фраксиялари компоненти билан бошқа реакциялари.* Нефт таркибидә бўлган азот сақлаган бирикмалар сүлфат кислота билан реакцияга киришиб нордон гудронга ўтадиган сүлфатларни ҳосил қиласи. Нафтен кислоталар қисман сүлфат кислотада эрийдилар, қисман эса сүлфоланади, шу билан бирга нафтен кислотанинг карбоксил гурухи сүлфоланишда парчаланмайди. Нафтен ва сүлфат кислоталарнинг таъсиралиши маҳсулотлари сүлфат кислота таъсирининг самарадорлигини сусайтиради, шунинг учун сүлфат кислотали тозалашдан олдин тозаланадиган маҳсулотдан дастлаб нафтен кислоталарни чиқариб юбориш мақсадга мувофиқдир.

Сүлфат кислотали тозалаш қайси мақсадда қўлланилишига қараб кислотанинг консентратсияси ва жараённинг технологик тартибини танлайдилар. Тозалашда сурков мойларидан смолали моддаларни чиқариб юбориш ва ёритувчи керосинларнинг сифатини ошириш мақсади қўйилган бўлса 93 % ли қислотани қўллайдилар. Деароматлаш учун 98 % ли кислота ёки олеум ишлатилиди. Рангини яхшилашга мўлжалланган бензинни энгил тозаланишини 85 % ли ва ундан паст концентарсияли сүлфат кислоталар билан ўтказадилар. Мумкин бўлган жойда суюлтирилган кислота қўллаш афзалроқдир, чунки нордон гудрон камроқ миқдорда ҳосил бўлади, полимерланиш жараёнлари сусаяди.

Кўпгина фраксияларнинг сүлфат кислотали тозалашини олдиндан иситмай туриб бажарадилар, чунки ҳароратнинг ошиши алкенларнинг полимерланишига ёрдам беради. Аммо баъзи ҳолларда ҳароратнинг оширишга тўғри келади. Масалан, 50 – 85 °C да ёритувчи бензинлар, ёритувчи керосин, атири-упа ва тибиёт мойларнинг деароматлашини ўтказадилар.

Ҳароратнинг оширилиши тўйинмаган углеводородларнинг полимерланишига ёрдам беради, шунинг учун кўпгина фраксияларнинг сүлфат кислотали тозалашини тозаланадиган хомашёни қиздирмасдан ўтказадилар. Нефт фраксияларини (еритувчи – бензин, ёритувчи керосин, тибиёт ва атири-упа мойлари) деароматлашда тозалаш ҳарорати ошади. Юқори ҳароратда сурков мойларининг сүлфат кислотали тозалашини амалга оширадилар, чунки иситиш хомашё қовушқоқлигини пасайтиришга, тозаланган маҳсулот ва нордон гудронни ажратиш шароитини яхшилашга имкон беради.

Хомашё ва сүлфат кислотанинг таъсиралиши вақтини белгилаш бир қатор омиллар билан аниқланади. Нефт маҳсулотларининг нордон гудрон билан узок вақт давомида таъсиралиши тозаланган маҳсулотнинг ранги ва барқарорлигини ёмонлаштиради, таъсиралиши вақти жуда кам бўлса кислота тўлиқ сарфланмайди.

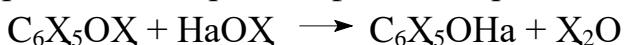
Сулфат кислотали тозалаш учун даврий ва узлуксиз қурилмалардан фойдаланадилар.

Ишқор билан тозалаш. Ишқор билан тозалаш (ишқорлаштириш) нефт маҳсулотларидан нордон ва олтингугурт сақлаган бирикмалар: нафтен ва ёғ кислоталарни ҳамда дистиллятларга нефтдан ўтадиган ёки иккиламчи қайта ишлаш жараёнларида ҳосил бўладиган феноллар; сулфат кислотали тозалашдан кейин маҳсулотда ҳосил бўлган кислоталар; водород сулфид ва қуий меркаптанларни чиқариб юборишга мўлжалланган.

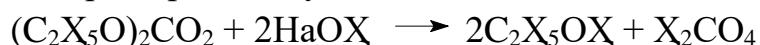
Ишқорли тозалашда содир бўладиган реакциялар. Дистиллятларда бўлган эркин кислоталар ишқор билан реакцияга киришиб тузларни ҳосил қиласди, бу тузлар асосан ишқорли эритмада тўпланган:



Фенол ишқор билан реакцияга киришиб фенолятларни ҳосил қиласди:



Сулфат кислота ўрта эфирлари ишқор таъсирида совунланади ва ҳосил бўлган тегишли тузлар ишқорли эритмага ўтади:

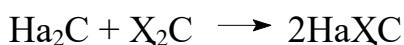
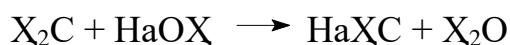


Тузларнинг бир қисми нефт маҳсулотида сақланиб қолади, уларни чиқариб юбориш учун ишқор билан ишлов берилган дистиллятни сув билан ювадилар. Нафтен кислоталар ва фенолларнинг ишқор билан нейтралланиш реакцияси қайтар характерга эга. Нафтенат ва фенолятлар сув иштироқида гидролизланиб, дастлабки маҳсулотларни ҳосил қиласди. Гидролизланиш даражаси жараённинг шароитига боғлиқ бўлади: ҳарорат ошиши билан ошади ва ишқор эритмасининг концентратсияси ошиши билан пасаяди. Шунинг учун тозалашни юқори бўлмаган ҳароратларда концентранган эритмалардан фойдаланиб ўтказиш мақсадга мувофиқдир.

Аммо нейтралланишнинг бундай оптимал шароитларида «сувли ишқорда нордон мой» туридаги барқарор эмулсиялар ҳосил бўлади, уларнинг ташқи (узлуксиз) фаза сифатида сув бўлади ва улар гидрофил деб номланади.

Емулсияларнинг пайдо бўлишига нейтралланиш маҳсулотларининг ўзлари – нафтен ва сулфокислоталарнинг натрийли тузлари ёрдам беради. Эмулсиялар ҳосил бўлишининг олдини олиш учун мойларнинг ишқорли тозаланиши юқори ҳароратда паст концентратсияли ишқор эритмалари билан ўтказадилар.

Водород сулфид ишқор билан таъсирилашиб ўрта ва нордон тузларни ҳосил қиласди:

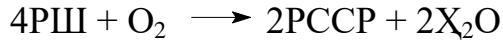
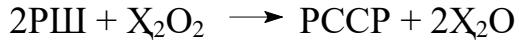
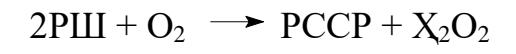


Ишқорнинг ортиқча миқдорида натрий сулфидни, этарли бўлмаганда эса нордон тузни оладилар.

Меркаптанлар ишқор билан таъсирилашиб меркаптанидларни ҳосил қиласди:



Меркаптанларни ишқорли ювиш билан чиқариб юбориш катта қийинчиликлар билан боғлиқдир. Меркаптанларнинг нордон хоссалари углеводород занжирининг узунлиги ошиши билан пасаяди ва шу сабабли юқори меркаптанлар ишқор билан таъсирашмайди. Ҳаво кислороди иштироқида меркаптанилар ҳосил бўлиш реакциясидан ташқари меркаптанларни оксидланиб дисулфидларнинг ҳосил бўлиши ҳам кузатилади:

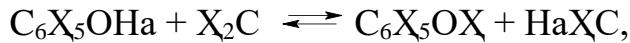


Дисулфидлар сувда эримайди ва тозаланаётган дистиллятга ўтади, бу билан улар меркаптанларни ажратиб олиш эффективини пасайтиради.

Ютувчи эритмалар билан тозалаш. Газларни водород сулфиддан тозалаш учун ютувчи эритмаларни кенг қўллайдилар. Паст ҳароратларда водород сулфид эритмаларга ютилади, юқори ҳароратларда эса ёки ҳаво билан пуфланганда ютувчи эритманинг регенератсияси ва водород сулфиднинг десорбсияси содир бўлади. Энг кўп тарқалган усуllар бу этаноламили, фенолятли ва фосфатли усуllардир, уларнинг асосида қуйидаги қайтар реакциялар ётади:



моноетаноламин



натрий фенолят



Етаноламили эритмалар водород сулфид билан бир қаторда углерод (ИВ) – окисдни ҳам ютадилар:



Кейинги вактларда моноетаноламин эритмаларини суюқ ҳолдаги газларни водород сулфиддан тозалаш учун ҳам қўллайдилар.

Углерод (ИИ) – ва углерод (ИВ) – оксидини сақлаган газларни водород сулфиддан танлаб тозалаш учун мишякли–садали усулидан фойдаланилади.

4.3. Адсорбсион ва каталитик тозалаш усуllари

Кейинги йилларда каталитик крекинг қурилмаларига қайта ишлаш учун нафақат дистиллятли, балки гидротозалаш йўли билан бойитилган оғир хомашё (қайнаш охири 560 °C бўлган вакуумли газойл)ни ҳам жалб қиласиган усуllар ишлаб чиқилган.

Қолдиқли хомашёни қайта ишлаш анча қийин масаладир, у метал барқарор катализаторларнинг ва маҳсус қўшимчаларнинг – ваннадий, никел, темир пассиваторлари – ҳамда каталитик крекинг жараёнини хомашёни тайёрлаш ва яхшилаш жараёнлари билан уйғунлаштириш йўли орқали эчилади.

Қолдиқли хомашёни асфалтенлар, оғир металлар ва алтаниб турадиган майин дисперсли адсорбентда қисман олтингугурт ва азотдан адсорбсион–катализтик тозалаш (АКТ) жараёнида яхшиланиш жуда истиқболлидир. Жараёнда оғир металлар ва асфалтенларни 89–95 % га, олтингугуртни 35–40 % га, азотни 50–60 % га чиқариб юбориш чуқурлигига эришилади, маҳсулотнинг коксланиши 75–80 % га пасаяди. АКТ нинг кенг газойлли фраксияси түйинмаган углеводородлар, смолалар, металларнинг юқори миқдори билан характерланади, шу сабабли бу фраксия каталитик крекинг жараёнида ишлатилишидан олдин гидрояхшилашга муҳтождир.

Гидрояхшилаш жараёни икки босқичли схема бўйича 7,5 МПа босимда бир нечта катализаторли системада амалга оширилади.

Адсорбсион тозалаш. Нефтни қайта ишлагандан баъзи табиий гиллар, синтетик алюмосиликатлар, силикагел, алюмогел ва бошқа моддалар ўзининг юзасида турли компонент ва қўшимчаларни адсорбсиялаш хусусиятлардан кенг фойданадилар. Қайд этилган моддалар қутбли адсорбентлардир, уларнинг молекулари асосан кремний ва алюминий оксидларидан таркиб топган. Керак бўлмаган компонентлардан адсорбсион тозалашда тозаландиган мойли фраксиялардан смолалар ва политцуклик ароматик компонентлар чиқариб юборилади.

Адсорбентлар мойли фраксияларни кераксиз компонентлардан тозалаш учун; селектив эритувчилар билан дастлаб ишлов берилган ва депарафинланган мойли фраксияларни ўта тозалаш; суюқ ва қаттиқ парафинларни ўта тозалаш; индивидуал аренларни тозалаш; углеводородли газлар ва нефтли фраксияларни қуритиш; суюқ фраксиялардан нормал алканларни ажратиб олиш учун хизмат қиласи.

Кеаксиз компонентлардан адсорбсион тозалашда мойли фраксиялардан смолалар ва политцуклик ароматик компонентлар чиқариб юборилади. Тозалашни устун (колонна) туридаги қурилмаларда маҳсулотларнинг қарама–қарши ҳаракатланишида ўтказадилар адсорбент юқоридан пастга ҳаракат қиласа, ташувчи (тозаландиган мойли фраксия) эса пастдан юқорига ҳаракат қиласи. Адсорбент сифатида доналарнинг катталиги 0,25–0,50 мм бўлган синтетик алюмосиликатни қўллайдиллар. Адсорбсион тозалаш селектив тозалашга қараганда мойнинг анча юқори чиқишини таъминлайди, чунки адсорбсияда кераксиз компонентлар чиқариб юборилиб дастлабки хомашёнинг қимматли углеводородли тўлиқ сақланиб қолинади. Адсорбсион тозалаш билан олинган мойлар оксидланишга қарши юқори барқарорллика эга бўлади. Жараённи кенг тадбиқ қилишга юқори эксплуататсион сарфлар ҳамда қурилмаларни конструктив жиҳатдан тайёрлашдан қийинчиликлар тўсқинлик қиласи. Жараённи трансформатор мойли ва юқори ароматланган мой иссиқлик ташувчини олишда қўллайдилар.

Тозалашнинг бир нечта поғонасини ўтган мойли фраксияларнинг ўта тозаланиши тозаланган фраксиялардан турли хил қўшимчалар нордон гудрон, нафтен кислоталарнинг тузлари, танловчи эритувчилар, смоларни чиқариб юбориш учун хизмат қиласди. Адсорбсион тозалашнинг икки хил усули мавжуд контактли тозалаш ва перколосяя.

Контактли тозалашда мойни адсорбент билан қўшиб аралашмани қиздирадилар ва маълум ҳароратда сақлаб турадилар, сўнгра мойни філтрлаб оладилар. Мойнинг қовушқоклигини пасайтириш ва уни адсорбентнинг ички ғовакларига киришини енгиллаштириш учун қиздириш зарур. Адсорбент сифатида табиий геллар (оқартирувчи тупроқлар) гумбрин, бентонитлар, зикеевск ва болашевск опокалари ҳамда майнин тўйилган синтетик алюмосиликатларни қўллайдилар. Контактли тозалашнинг камчиликлари: ишлатилган геллар билан бирга мойнинг қўп миқдори йўқолиши, гелларнинг паст фаоллиги ва қайта тикланишининг қийинлиги.

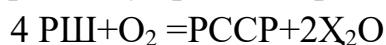
Перколосяя даврий жараён бўлиб ҳисобланади, адсорбент доналарининг қўзғалмас қатлами орқали мойни філтрлаш. Адсорбент доналарининг ўлчами 0,3–2,0 мм бўлган оқартирувчи тупроқ.

Қаттиқ алканларни адсорбсион ўта тозалаш барқарор бўлмаган, бўёвчи ва ҳидга эга бўлган моддаларни чиқариб юборишга хизмат қиласди, уни ўтказиша мойларни ўта тозалашдаги усулларидан фойдаланадилар (контактли ва перколосяион ўта тозалаш). Суюқ парафинлардан адсорбсион ўта тозалаш ёрдамида ароматик ва олтингугурт сақлаган бирикмаларни ҳамда смолали моддаларни чиқариб юбориш мумкин.

Каталитик тозалаш. Бирламчи ҳайдаш ва иккиламчи жараёнларда олинган нефт маҳсулотларининг сифатини ошириш учун каталитик тозалашни қўллайдилар. Саноат амалиётида катализаторлар иштирокида қуйидаги тозалаш усуллари кенг тарқалган:

- а) водороднинг босими остида алюмокобалтмолибенли ёки алюмоникелмолибенли катализаторлар иштирокида олтингугуртли бирикмалардан тозалаш (гидротозалаш);
- б) алюмосиликатлар ёрдамида тўйинмаган углеводородлардан тозалаш;
- в) табиий бокситлар ва алюмосиликатли катализаторлар ёрдамида олтингугуртли бирикмалардан тозалаш;
- г) каталитик демеркаптанлаш (Мерокс жараёни).

Одатда каталитик крекинг билан олинган бензинларни тўйинмаган углеводородлардан каталитик тозалашда дучор қиласди, бунда бензин буғларини алюмосиликатли катализатор қатлами орқали ўтказадилар. Суюқ ҳолдаги газлар ва нефт фраксияларининг каталитик демеркаптанланиш жараёни кенг тарқалган. Меркаптанлар маҳсус катализаторда ишқорий мухитда ҳаво билан оксидланиб нейтрал дисулфидли бирикмалирга айланади:



4.4. Танлаш қобилиятига эга эритувчиларни қўллаш билан тозалаш усуллари.

Танлаш қобилиятига эга эритувчилар ёрдамидаги тозалашни мойларни ишлаб чиқаришда кенг қўлланади. Мамлакатимиз нефтларидан мойларни олиш ҳозирги замон технологияси селектив эритувчиларни қўллаш бир нечта тозалаш жараёнларини ўз ичига олади:

- гудронни деасфалтлаб смолал иасфалтен моддаларни чиқариб юбориш;
- мойларни селектив тозалашда қисқа занжирли политциклик ароматик углеводородларни ва смолали моддаларни ажратиш;
- қаттиқ алканларни ажратиб олиш (депарафинлаш).

Нефт фраксияларининг каталитик риформинги ёки пиролизи билан олинган махсулотлардан аренларни ажратиб олиш жараёнлари алоҳида гурухни ташкил қиласди.

Мойларни селектив тозалаганда эритувчилар кераксиз компоненларни яхши эритади, аммо мой таркибида сақланиб қолиши керак бўлган моддаларни эритмайди ёки кам даражада эритади. Депарафинлаш ва деасфалтлашда эса эритувчилар тескари тасъир қиласди, яъни керакли компонентларни яхши эритади, заарли қўшимчалар эса эритмадан чўктирилади.

Селектив эритувчилар сифатида турли органик бирикмаларни қўллайдилар: спирт, алдегид, кетон, амин, нитробирикма, оддий ва мураккаб эфирлар. Саноатда деасфалтлашда пропан, селектив тозалашда суюқ сулфид ангидрид, нитробензол, фенол, фурфурол, крезол, депарафинлашда кетон (атсетон ёки метилетилкетон)нинг бензол ва толуол билан аралашмаси, дихлоретан, карбамид, аренларни ажратиб олишда ди, три, тетраетиленгликоллар; сулфолан, пропиленкарбонат, Н-метилпирро-лидон ва бошқалар ишлатилади.

Қуйида эритувчиларга қуйиладиган умумий талаблар санаб ўтилган:

1. Еритувчи ҳароратнинг кенг интервалида аниқ акс эттирилган танлаш қобилиятига эга эрувчанликка эга бўлиши керак.
2. Фазаларни ажратиш жараёнини энгиллаштириш учун эритувчи ва хомашё зичликлари орасида катта фарқ бўлиши керак.
3. Эритувчининг регенератсиялаш шароитини яхшилаш учун унинг қайнаш ҳарорати хомашёнинг қайнаш ҳароратидан анча паст бўлиши керак.
4. Энергетик сарфларни камайтириш учун эритувчи мумкин қадар паст буғланиш иссиқлигига эга бўлиши керак.

Еритувчининг эрувчанлик қобилиятига унинг қутблилиги ва функционал гурухда бўлган углеводород радикалининг тузилиши таъсир кўрсатади. Углеводород радикалининг тузилиши билан эриганда дисперсион молекулар аро ўзаро таъсирни аниқлайдилар.

Танлаш қобилиятига эга бўлган эритувчилар билан мойларни тозалаш жараёнида эритувчидаги мойли фраксияси эришининг критик ҳарорати (ЕКХ),

жараён ҳарорати, эритувчи ва хомашё нисбати каби қўрсатгичлар муҳим рол ўйнайди. Агар эритувчи сифатида суюқ ҳолдаги газлар (пропан, олтингугурт оксиди) қўлланилса босим катта аҳамиятга эга.

Танлаш қобилиятига эга бўлган эритувчи нефт фраксияси билан аралаштиrsa хомашёда дастлаб эритувчининг кўп бўлмаган миқдори эрийди. Эритувчи : хомашё нисбатини ошириганда икки фазали система пайдо бўлади. Битта фаза эритувчининг бир оз қўшимчаси бўлган хомашёни ўз ичига олади, иккинчиси эса хомашёдан ажратиб олинган моддани сақлаган эритувчидир. Агар кейин ҳам эритувчини етказиб бериш каралигини ошириб борса эритувчи фраксия билан тўлиқ аралашиб вақти етиб келади.

Еритувчининг берилган караллигида ҳароратни ошиши ҳам нефт фраксиялари углеводородларининг эрувчанлигини шу вақтгача оширадиким, токи ЭКХнинг шундай қўрсатгичига эришиладиким, ундан юқори бўлган қўрсаткичда углеводородлар эритувчи билан аралашади ва система бир фазали бўлиб қолади.

Н.И.Черножуков ва Й.А.Пинкевич танлаш қобилиятига эга бўлган қўйидаги қонуниятларни аниқлайдилар:

- а) тозаланадиган дистиллятда ароматик тўйинмаган углеводородлар қанча кўп бўлса шунча унинг ЭКХ лиги катта бўлади;
- б) бир нефтнинг ўзидан олинган дистиллятнинг қайнаш ҳарорати қанча юқори бўлса, шунча унинг ЭКХ юқори бўлади;
- в) маълум эритувчи билан тозаланган маҳсулот (рафинат) хомашёга қараганда юқорироқ ЭКХга эгадир;
- г) тозалаш қанча чуқур бўлса тозаланган ва тозаланмаган фраксияларнинг ЭКХ орасидаги фарқ шунча юқори бўлади.

Тозалашни ЭКХдан юқори бўлмаган ҳароратда яъни икки фазали система мавжуд бўлган шароитда ўтказиш керак. Муайян ҳароратни танлаш тозаланган маҳсулотнинг сифатига қўйиладиган талабларга ва ажратиб олинадиган материалнинг керакли миқдорига боғлиқ бўлади. Турли эритувчилар ва хомашё учун тозалаш ҳароратини тажриба йўли билан аниқлайдилар.

Тозалаш учун етказиб бериладиган эритувчининг миқдори унинг хоссаларига, дастлабки хомашёнинг таркибига, талаб қилинадиган тозалаш даражасига, ҳароратга ва қўлланиладиган экстраксиялаш усулига боғлиқ бўлади. Эритувчи етказиб бериш каралигининг оширилиши рафинат чиқишини камайтиради ва унинг сифатини яхшилайди. Мойнинг битта намунаси фенол билан ишланганда қўйидаги натижалар олинди:

Карралик	Рафинатнинг чиқиши, %	Ковушқоқлик индекси	Коксланиш, %
3:1	66,3	87,5	1,0
6:1	50,0	92,8	0,8

Экстраксиялаш усулларини бир карралы, күп карралы даврий ва қарама-қарши оқимлига бўладилар. Бир карралы усулда нефть маҳсулотини эритувчининг миқдори билан аралаштирадилар, сўнгра аралашмани ажратишга юборадилар ҳосил бўлган рафинатнинг ва экстрактли фазалардан эритувчини ҳайдаб оладилар. Кўп карралы даврий усулда дастлабки хомашёни эритувчининг алоҳида улушлари билан ишлайдилар, ҳар сафар кейинги улушни экстрактли фазани ажратиб олгандан кейин қўшадилар. Кўп карралы усулдаги тозалаш даражаси бир карралиникига қараганда юқори бўлади. Қарама-қарши оқимли усулнинг самарадорлиги ундан ҳам юқори, бунда тозаланадиган маҳсулот эритувчининг қаршиисига тўхтамасдан ҳаракат қиласди. Хомашёning эритувчи билан таъсири ошиши сари унинг кераксиз компонентлардан ҳоли бўлиш даражаси юқори бўлади, унинг ЭКХ ошади ва демак рафинатда бўлган кераксиз компонентларнинг қолганларини ажратиб олиш учун юқорироқ ҳарорат талаб қилинади. Шунинг экстракторга кириш жойида эритувчининг ҳарорати тозаланадиган хомашёning ҳароратидан юқори бўлиши керак. Эритувчи ва хомашё ҳароратлари орасидаги фарқ экстарксиянинг ҳароратли градиенти дейилади.

Селектив тозалаш. Вакуумли дистиллятлар ва деасфалланган гудронларнинг селектив тозаланиши натижасида мойларнинг қовушқоқлик индекси ошади, олtingугуртли бирикмаларнинг миқдори ва коксланиши пасаяди, ранги ва қовушқоқ – ҳароратли хоссалари яхшиланади. Селектив тозалашда асосан мақсадли алкан, циклоалканларни сақлаган рафинатли эритма ва смола ҳамда ареналарнинг концентарсияси кўп бўлган экстрактли эритма ҳосил бўлади.

Тозалашни самарали ўтказиш учун ҳароратни экстракторнинг пастки қисмидан юқори қисмига қараб бир меъёрда ошишини таъминлаш муҳимdir, бу эса хомашёning исталган ва кераксиз компонентларни аниқ ажратишга имкон беради. Эритувчи хомашё нисбатини ошириш тозаланган мойнинг сифатини яхшилашга имкон беради, суюлтириш етарли бўлмагандага рафинатга жуда кўп оғир аренлар ва смолалар ўтади, рафинатнинг ранги ва қовушқоқлик индекси ёмонлашади.

Илгари эритувчи сифатида сулфит ангидридни ва нитробензолни қўллар эдилар, ҳозирги вақтда фенол, фурфулол, Н – метилпиролидонни қўллайдилар.

Ёқилғи ва мойларни депарафинлаш. Ёқилғи ва мойларни депарафинлаш тозаланадиган маҳсулотларнинг қотиш ҳароратини пасайтириш учун мўлжалланган маҳсулотларни тозалашда чиқариб юборилган суюқ ва қаттиқ парафинлар қимматбаҳо кимёвий хомашё бўлиб ҳисобланади. Ёқилғиларни депарафинлаш учун карбамидли депарафинлаш ва адсорбсион ажратиб олиш

жараёнларини қўллайдилар. Мойли фраксияларни тозалашда эритувчилардан фойдаланадиган кристаллаш усули энг кенг тарқалгандир.

Селектив тозалаш рафинатларидан қаттиқ парафинларни тўлиқ ажратиб олиш учун хомашёни жуда чукур совутиш керак. Аммо совутилганда рафинатнинг қовушқоқлиги анча ошади, бу эса парафин кристалларининг ўсишини қийинлаштиради. Аниқлашларича эритувчининг қўшилиши хомашё қовушқоқлигини кўтармасдан уни чукур совутишга ва шу билан бирга парафинларнинг ажралиб чиқишини таъминлашга имкон беради.

Кристаллашнинг биринчи босқичи бўлиб ўта тўйинган кристалланадиган модданинг майда заррачаларини ажратиб олиш ҳисобланади. Ундан кейин кристаллар ўсади, ўсиш кристалл заррачаларининг ўткир бурчакларида жуда осон амалга ошади. Агар кристалл заррачаларнинг сони катта бўлмаса, унда кристаллаш жараёнидан йирик кристаллар ҳосил бўлади.

Депарафинлаш жараёнларининг самарадорлигига хомашё сифати, табиати, таркиби ва хомашёга қўшиладиган эритувчини ўтказиб бериш карралиги, хомашё эритмасини совутиш тезлиги таъсир кўрсатади.

Депарафинлашда қаттиқ углеводородларни ажратиб олишнинг тўлиқлиги мойли дистиллятларни фракционирлаш аниқлигига боғлиқ бўлади. Кенг фраксион таркибли дистиллятлар структураси жиҳатидан анча фарқ қилидиган қаттиқ углеводородларнинг молекулаларини сақлайди, бу айрим гуруҳ углеводородлари ривожланмаган кристалларининг эвтектик аралашмалари ҳосил бўлишига ҳамда қаттиқ фазани суюқ фазадан кейин ажралишига олиб келади. Шунинг учун тор фракцияларни депарафинизациялаш афзалроқдир. Қайнаб чиқиш ҳароратининг кўтарилиши билан мойли фраксиялари қовушқоқлигининг ошиши қаттиқ углеводородлар молекулаларининг кристалланиш марказларига диффузияланишини қийинлаштиради. Бу ҳолда қўшимча кристалланиш марказлари пайдо бўлади, кристалларнинг сўнгги ўлчамлари кичрайди, қаттиқ углеводородларни ажратиб олиш шароитлари ёмонлашади. Шунинг учун қаттиқ углеводородларни мойли фраксияларни бевосита совутиш билан ажратиб олиш фақат кам қовушқоқли парафинли дистиллятлар учун мумкин бўлади. Бошқа ҳолларда депарафинлашни эритувчилар иштирокида совутиш амалга оширилади.

Депарафинлашда қўлланиладиган эритувчилар қуйидаги хоссаларга эга бўлиши керак:

- 1) жараён ҳароратида хомашёнинг қаттиқ углеводородларини эритмаслик керак, суюқларни эритиши керак;
- 2) депарафинлаш ва депарафинланган мойнинг ҳароратларини орасида минимал фарқни ушлаб туришга имкон бериш, бу ҳароратлар орасидаги фарқ депарафинлашнинг ҳарорат эффиқти деб аталади ;
- 3) депарафинлаш ҳароратида кристалланмаслиги учун анча паст қотиши ҳароратига эга бўлиши керак;

4) коррозион тажовускор бўлмаслиги керак.

Еритувчи сифатида депарафинлашда қутбиз моддалар – пропан, тор бензинли фраксия (нафта) ва қутбли атсетон, метилетилкетон, дихлоретанларни қўлладилар. Қутбиз эритувчилар мойнинг суюқ қисмини тўлиқ эритадилар, қутбли эритувчиларда эса у кам эрийди. Қаттиқ углеводородлар ҳам қутбиз эритувчиларда яхшироқ эрийди.

Совутишнинг оптималь тезлигини танлаш хомашёниг фраксион таркибига, эритувчининг турига ва хомашёга нисбатан эритувчининг етказиб берилиш карралигига боғлиқ бўлади. Совутишнинг юқори тезлиги ($300^{\circ}\text{C}/\text{секунд}$) жуда кўп сонли кристаллаш марказларининг ҳосил бўлишига ва унинг натижасида кичик кристалларининг пайдо бўлишига, депарафинланган мой чикишининг ва филтрланиш тезлигининг пасайишига, қаттиқ фазада қолдиқли мойлар миқдорининг ошишига ёрдам беради. Совутиш тезлиги совутишнинг бошлангич даврида кристалланишининг бирламчи марказлари ҳосил бўлиш вақтида жуда муҳим рол ўйнайди. Кейинчалик совутганда совутиш тезлиги оширилиши мумкин.

Нефтнинг олтингугурт бўйича таснифланиши

а) Мавжуд технологик тасниф (Сергиенко томонидан таклиф этилган) бўйича нефтлар, ундаги олтингугурт миқдорига қараб уч синфга бўлинади:

1. Кам олтингугуртли нефть, олтингугурт миқдори $0,5\%$ дан кам, нефтга нисбатан.
2. Олтингугуртли нефть, олтингугурт миқдори $0,5\text{-}2,0\%$ (масс.).
3. Юқори олтингугуртли нефть, олтингугурт миқдори 2% (масс.) дан ортиқ.

б) Америка нефть институти таклифига кўра нефтлар олтингугурт миқдори бўйича [нефтга нисбатан % (масс.)] 4 гурухга ажратилган:

1. Олтингугуртсиз нефть, олтингугурт миқдори (C) $\leq 0,2\%$ (масс.).
2. Кам олтингугуртли нефть, С миқдори $0,2\text{-}1\%$ (масс.).
3. Олтингугуртли нефть, С миқдори $1\text{-}3\%$ (масс.).
4. Юқори олтингугуртли нефть, С миқдори 3% (масс.)дан ортиқ.

Турли нефтларни $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ фракциясидаги С миқдори.

Кон	Олтингугурт миқдори, % (масс.)		
	умумий ($C_{\text{ум}}$)	элементар ($C_{\text{эл}}$)	Дисульфид ($C_{\text{дис}}$)
Совет (Томск обл.)	0,22	0,0001	0,0034
Медведев (Томск обл.)	0,16	0	0,0022
Правдин (Тюмень обл.)	0,02	0,0001	0,004
Уст-балик (Тюмень обл.)	0,12	0,0013	-
Марков (Иркутск обл.)	0,75	0,0017	-

Пўлат коррозиясини интенсивлиги (Гидротозаланган ёқилғи + 0,01% меркаптанли олтингугурт, намлик)

Кўшимчасиз	1,6 г/м ²
Децилмеркаптанли	2,5 г/м ²
Циклогексимеркаптанли	13,1 г/м ²
Бензилмеркаптанли	11,1 г/м ²
н – Тиокрезолли	10,4 г/м ²
α - Тионафтолли	17,0 г/м ²

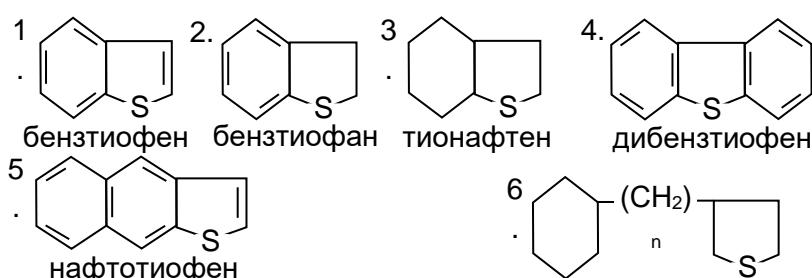
Бензин фракциясидаги меркаптанлар

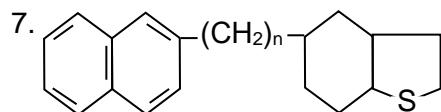
Этил меркаптан	C ₂ H ₅ Ш
Иккиламчи – пропилмеркаптан	CH ₃ CX(Ш)Ч ₃
Иккиламчи – бутилмеркаптан	CH ₃ CX(Ш)C ₂ X ₅
Учламчи – бутилмеркаптан	(CH ₃) ₃ CШ
α - Метил, пропилмеркаптан	CX ₃ – Ч ₂ – Ч(Ч ₃)Ш
Бутилмеркаптан	C ₄ X ₉ Ш
α, β - Диметил, пропилмеркаптан	CH ₃ Ч(Ч ₃)Ч(Ч ₃)Ш
α - Метил, бутилмеркаптан	CH ₃ (Ч ₂) ₂ Ч(Ч ₃)Ш
Амилмеркаптан	C ₅ X ₁₁ Ш

Бензин фракциясидаги сульфидлар

Сульфидларнинг номи	Қайнаш ҳарорати 0C
Диметилсульфид	37,30C
Метил, этилсульфид	66,60C
Метил, изопропилсульфид	84,80C
Диэтилсульфид	92,060C
Метил, пропилсульфид	95,50C
Этил, изопропилсульфид	107,40C
Этил, пропилсульфид	118,50C
Дизопропилсульфид	120,00C
Пропил, изопропилсульфид	132,00C
Этил, иккиламчи – бутилсульфид	135,650C
Дипропилсульфид	142,80C
Пропил, изобутилсульфид	-
Бутил, пропилсульфид	-

Диметилсульфид – Ч₃СЧ₃; Метил, этилсульфид – Ч₃СС₂X₅ ва ҳоказо Керосин ва мой фракцияларидағи юқори молекуляр олтингугуртли бирималар





6,7 – конденсирующие системы в углеводородах

Нефть хайдалганда ҳосил бўладиган керосин ва мой фракциялари таркибида юқори молекуляр олтингугуртли бироксалар бўлади. Улар асосан полициклик тузилишга эгадир.

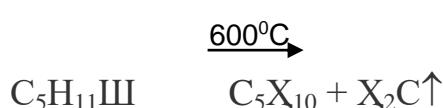
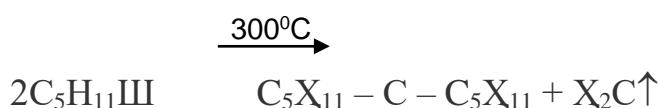
Нефтдан индивидуал юқори молекуляр олтингугуртли бироксаларни ажратиб олиш ўта қийин вазифадир.

Энг эҳтимолли кўп юқори молекуляр олтингугуртли бироксалар типлари қуйидагилардан иборат бўлиб, уларнинг асосий тузилиш элементлари: бензтиофен (1), бензтиофан (2), тионафтен (3), дубензтиофен (4), нафтотиофен (5), конденсирующие системы в углеводородах (6,7). Нефть таркибида тиофан ёки циклик сульфидлар (полиметиленсульфидлар) топилган бўлиб, тўйинган 5 ёки 6 аъзоли олтингугурт атомли гетероцикллардир. Шу билан биргаликда тиофен ва унинг гомологлари нефтни юқори ҳароратларда қайта ишлаш маҳсулотларида топилган.

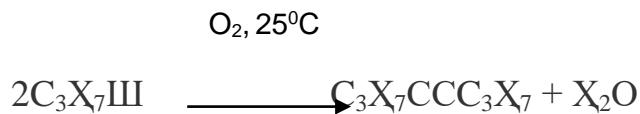
Меркаптанлар

Меркаптанлар ёки тиоспиртлар, янги номенклатура бўйича эса тиоллар, Р – Ш тузилишга эга. Метилмеркаптан (ёки метантиол) – Ч₃Ш 5,9°C қайнаш ҳароратига эга бўлган газ. Этилмеркаптан ва юқорироқ молекуяр гомологлари сувда эримайдиган суюқлик. С₂–С₆ – меркаптанларнинг қайнаш ҳарорати 35 – 140°C чегарасида. Меркаптанлар ўта ноxуш ҳидга эга. Қуви намояндада ушбу ҳид ўта интенсив бўлиб, этилмеркаптан учун ушбу кўрсаткич 0,6·10⁻⁴ – 2·10⁻⁶% концентрацияларда кузатилади. Меркаптанларнинг ушбу хоссаси шаҳарларни газ билан таъминлаш амалиётида газ тизимидағи носозликлардан огоҳлантириш учун қўлланилади. Улар майний газга одорант сифатида қўшилади. Нефть таркибида меркаптанлар миқдори кўп эмас.

Меркаптанлар 300°C гача қиздирилганда X₂C ажратиб чиқаради ва дисульфид ҳосил бўлади. Юқорироқ ҳароратда эса у X₂C га ва мос ҳолдаги тўйинмаган углеводородга парчаланади.



Юмшоқ шароитларда (кучсиз оксидловчилар ва хаво ёрдамида) оксидланса, меркаптанлар дисульфидларни ҳосил қиласи:



Табиий оксидловчи сифатида хаво кислороди, лаборатория шароитида эса – йод хизмат қиласи:



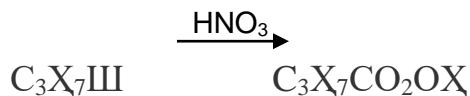
Оксидланиш даражаси нафақат молекуланинг углеводород қисми тузилишига, С-Н ва С-Х боғларининг мустаҳкамлигига ҳам боғлиқдир.

Нефть маҳсулотлари муҳитида меркаптанлар билан гидропероксидлар ва эриган ҳолдаги кислород қўйидаги схемага оид реакцияларга учрайди:



Меркаптанлар осон оксидланишлари эвазига гидропероксидларни парчалайдилар ва углеводородларнинг оксидланишини тормозлайдилар.

Кучли кислота (XHO_3) эса меркаптанларни сульфокислота-ларгача оксидлайди:



Оғир шароитларда, юқори ҳароратларда каталитик актив металлар иштироқида кучли оксидловчилар (KMnO_4 , X_2O_2) таъсирида тиоллар сульфокислоталаргача, ҳаттоқи сульфат кислотагача оксидланиши мумкин.

Кимёвий хоссалари бўйича меркаптанлар спиртларни эслатади. Ишқорлар ва оғир металл оксидлари билан меркаптидларни ҳосил қиласи. Меркаптанларнинг оғирлиги қанчалик юқори бўлса, уларнинг меркаптидлари сув билан шунчалик осон гидролизланади ва ишқор ёрдамида тозалаб йўқотишни қийинлаштиради.



Реакцияга киришиш қобилияти ва металларга коррозиявий таъсири меркаптанлардаги радикалларнинг тузилишига жуда боғлиқдир.

Меркаптанлар ўта реакцион қобилиятга эга бирикмалар бўлиб, уларнинг ушбу хусусиятларидан нефть ва нефть маҳсулотларининг кимёси, технологияси ва химмотологиясида фойдаланиш мумкинdir.

Товар нефть маҳсулотларда меркаптанли олтингугуртнинг миқдори чегаралаб қўйилган. Масалан: реактив ёқилғиларда 0,001 – 0,005%; дизель ёқилғисида 0,01%. Йилдан – йилга ушбу талаблар янада оғирлашиб боради.

Меркаптанлар товар маҳсулотларда ўта заарали қўшимча бўлиб, коррозияни вужудга келтиради (айниқса рангли металларда); крекинг бензинларда смола ҳосил бўлишига ёрдам беради ва нефть маҳсулотларига ўта қўланса ҳид беради.

Меркаптанинг ишқор ва металл тузлари (натрий сульфид) билан ўзаро таъсирашуви – уларни енгил ва ўрта нефть фракцияларидан ажратиб олишда қўлланилади. Бензинлар демеркаптанизация қилинганда уларга ишқор эритмаси билан спирт ва натрий сульфид қўшилади (Солютайзер, Бендер жараёнлари). Мис (И) хлорид ёки кобальтнинг фталоцианинли сульфоҳосиллари – оксидлаш катализаторлари сифатида ишлатилади.

Элементар олтингугурт, водород сульфид

Ушбу бирикмалар нефть ва нефть маҳсулотлари таркибида кичик концентрацияларда мавжуд. Одатда элементар олтингугурт ва X_2C нефть таркибида бўлмайди. Улар асосан олтингугурт – органик бирикмаларнинг парчаланиш иккиласми маҳсулотлари сифатида ҳосил бўлади (ҳайдаш жараёнига термик таъсир, деструктив қайта ишлаш, нефть фракцияларини қайта тозалаш). Меркаптанларни оксидлаш жараёнида эса дисульфидлар ҳосил бўлади. Нефть 180-260°C да қиздирилганда X_2C ҳосил бўлиб, ажралиб чиқади. Бунда мавжуд элементар олтингугурт миқдорига қараб қуидаги реакциялар сабабли ҳосил бўладиган X_2C миқдори ортиб боради. $PX + C \rightarrow PSH$; $2PSh \rightarrow PCP + X_2C$

Ушбу реакциялардан кўриниб турибдики, юқори ҳароратларда нефть фракцияларида элементар олтингугурт, меркаптанлар ва H_2C лар орасида бир – бирига айланиш реакциялари мавжуд экан. 265-310°C га углеводород фракциясини қиздирилганда (элементар олтингугурт иштирокида) маҳсулот таркиби жараён ҳароратига бевосита боғлиқ бўлиб қолади. Ушбу жараён концентранган X_2CO_4 (илгаридан олтингугуртдан тозаланган) иштирокида уч соат давомида азот мухитида олиб борилган.

265-310°C фракция таркибини қиздириш ҳароратига боғлиқ ҳолда ўзгариши

Күрсаткичлар	Қиздиришси з	Ҳарорат 0°C				
		30°	60°	100°	200°	250°
Олтингугурт миқдори, % да:						
элементар меркаптанли	0,44 0	0,44 0	0,44 0	0,44 0	0,36 0,007	0,005 0,024
X ₂ C ажралиб чиқиши, % да	0	0	0	0	0,012	0,274

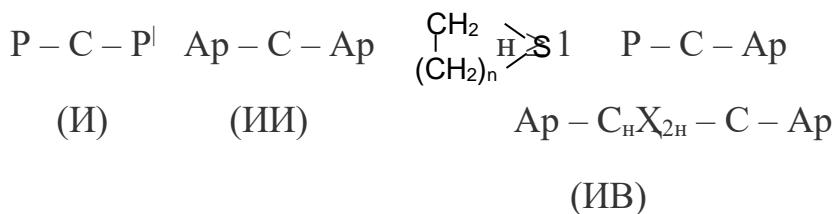
Жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, 200°C ҳарорат атрофида юқорида келтирилган реакциялар кета бошлар экан. Ҳосил бўлаётган меркаптанлар, элементар олтингугурт, X₂C нефть маҳсулотларини ишлаб чиқаришда ва қўллашда ишлатиладиган рангли металлардан тайёрланган ёқилғи аппаратуралари деталларини коррозияга учратадилар.

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги элементар олтингугурт, X₂C ва дисульфидлар, кичик концентрациялари туфайли, кимёвий хом ашё манбаси сифатида амалий аҳамиятга эга эмас.

Сульфидлар

Ҳозирги вақтда нефть сульфидлари катта аҳамиятга эга. Улар дистиллатлардан ажратиб олиниб, мақсадга мувофиқ маҳсулот, сульфоксидлар олишда оралиқ маҳсулот ва аналитик реагентлар сифатида ишлатилади.

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги асосий типдаги сульфидлар мавжуд: алифатик (алканли) – тиаалканлар, тиаалкенлар, тиаалкинлар (И); аренли – диарилсульфидлар (ИИ); циклоалканли – тиациклоалканлар (ИИИ); аралаш тузилишли – алкиларилсульфидлар, арилтиаалканлар (ИВ).



бу ерда: P, P^{||} - тўйинган ва тўйинмаган алифатик углеводород радикаллари; Ap – бензол ҳалқаси.

И тип сульфидларга – P ва P^{||} лари нормал ва тармоқланган алкил ҳосилаларини, ИИ сига дифенилсульфидни, ИИИ сига тиофан (тетрагидротиофен, тиоциклогептан), тиоциклогексан, тиоциклогептан ва

бошқалар ҳамда уларнинг гомологларини, ИВ сига турли типдаги радикалли ҳосилаларини келтириш мумкин.

Сульфидлар амалда ҳамма нефтлар, ҳаттоқи кам олтингугуртли нефть таркибида ҳам мавжудdir.

Энг юқори сульфидли нефтнинг ўрта дистиллатларида сульфидлар ресурси ўта юқори бўлиб, 1 млн. тонна нефтга ҳисоб қилинганда 80 – 100 минг тонна ва ундан ҳам мўлдир.

Юқори олитингугуртли Ўрта Осиё нефтлари фракцияларида жуда кўп миқдорда сульфидлар кузатилади.

Иzlанишлар шуни кўрсатаяптики, нефтнинг ўрта дистиллатларида асосан алкилтиациклоалканлар, алкилтиабициклоалканлар, алкилтиаучциклоалканлар мавжуд бўлиб, камроқ миқдорда тиаалканлар ва алкилциклоалкилсульфидлар кузатилади.

Сульфидлар – тузилиши бўйича оддий эфирларнинг аналоглариdir.

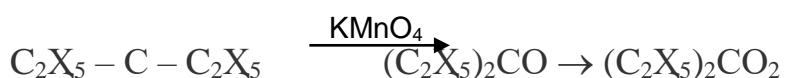
Сульфидларнинг ҳарактерли кимёвий ўзгаришлари гетероатомларнинг электрон тузилиши билан белгиланади. Олтига валент электронларидан Зп лари жуфтлашмаган бўлиб, қўзғатилган ҳолатда улар Зд – орбитални эгаллайди, гибридланган [ЗпЗд] – функциялар билан ифодаланади ва π - электронлар хусусиятларини намоён этади.

Айrim нефть сульфидлари ҳақида қўйида тўлароқ маълумот келтирамиз.

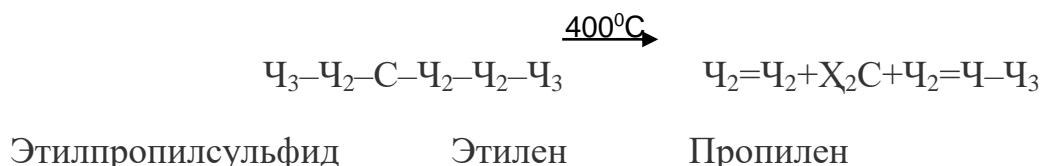
Алифатик сульфидлар.

Алифатик сульфидлар ёки тиоэфирлар, яъни, номенклатура бўйича тиоалканлар Р – С – Р¹ тузилишига эга. Ушбу моддалар нохуш хидга эга бўлган суюқ бирикмалардир. С₂ – С₇ сульфидлар юқори бўлмаган қайнаш ҳароратига эга бўлиб, нефтни ҳайдаганда бензин дистиллатлари таркибиغا ўтади. Алифатик сульфидлар (ҳаммаси бўлиб 24 таси аниқланган) одатда бензин, керосин, дизель ёқилғиси таркибида бўлиб, жами олтингугурт бирикмаларининг 50 ÷ 80 % гача миқдорини ташкил қиласди. Сульфидлар кимёвий хоссалари бўйича нейтрал моддалар бўлиб, ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Сульфидлар X₂CO₄ да яхши эрийди. Уларнинг ҳарактерли хусусиятларидан бири – қўпчилик бирикмалар билан турғун комплекс бирикмалар ҳосил қилишидир. Ушбу моддаларга водород фторид, НВр, БФ₃, симоб хлориди, АлBr₃, СнCl₄, TiCl₄, PCO₂ ва бошқалар мисол бўлади.

Кучли оксидловчи таъсирида сульфидлар сульфоксид орқали сульфонларгача оксидланадилар.



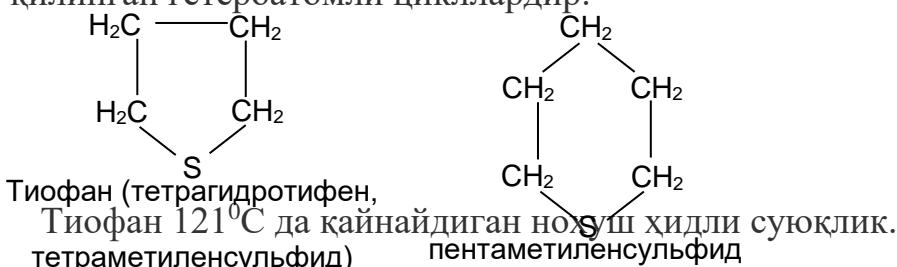
400°C үндан юқорида сульфидлар парчаланиб, X_2S үйінмаган углеводородлар ҳосил қиласы.



Айрим нефтларда күп бўлмаган миқдорда дисульфидлар $P - S - S - P$ ҳам мавжуд бўлиб, улар қиздирилганда S , X_2S ва меркаптанлар ҳосил қиласи.

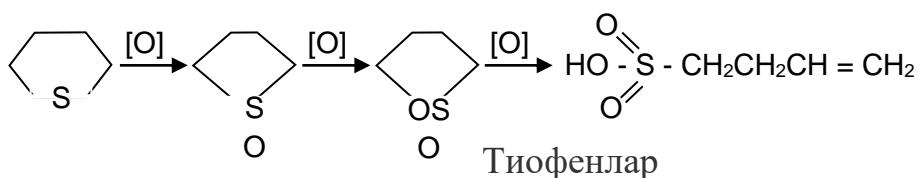
Тиофанлар

Тиофанлар ёки циклик сульфидлар (полиметилен сульфидлар) нефть таркибида топилган бўлиб, тўйинган 5 – 6 аъзоли олтингугурт атоми билан ҳосил қилинган гетероатомли циклардир.

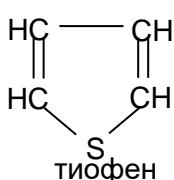


Пентаметиленсульфид 141,8⁰С да қайнайды. Циклик сульфидлар металлар билан реакцияга киришмайдилар, очиқ ҳалқали сульфидларга нисбатан анча термик барқарордирлар. Турли нефтлардан 20 га яқин моноциклик сульфидлар ажратиб олинган.

Тиофан – ҳалқаны С-С бөгө бүйича парчаланиши орқали оксидланади:



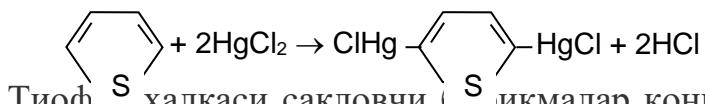
1883 йилда тошқўмир смоласида тиофен топилган. Тиофен ва унинг
 $\text{HC} \equiv \text{C} \text{H}$ хосилалари нефтнинг юқори қайновчи фракцияларида (керосин,
 $\text{HC} = \text{CH}$ дизель ёқилғиси, мойларда) 50 – 80% гача миқдорда



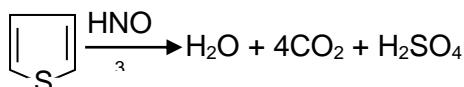
Тиофенларнинг термик ўта барқарорлиги билан олтингугуртли нефтларнинг пиролизи маҳсулотларида мавжудлиги тушунтирилади.

Тиофен ва унинг гомологлари ароматик ҳидли суюқликлардир. Улар ўз физик-кимёвий ҳоссалари бўйича бензол углеводородларига яқиндир. Тиофен X_2CO_4 да яхши эрийди ва ушбу ҳоссадан тошкўмир бензолини тиофендан тозалашда фойдаланилади.

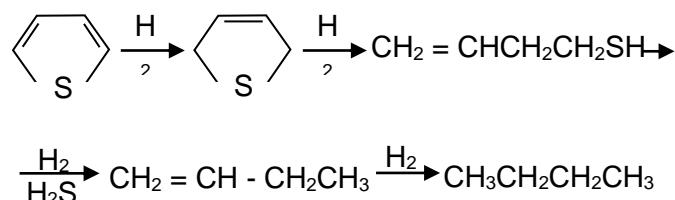
Нефть фракцияларини концентрантланган X_2CO_4 билан ишлов берилгандың бензол ҳалқаси каби тиофен ҳалқаси ҳам сульфурланади. Симоб ИИ хлорид ($XgCl_2$) билан ишлов берилганды эса тиофеннинг симобли бирикмаси ҳосил бўлади.



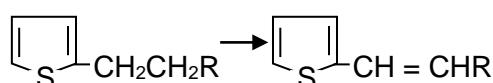
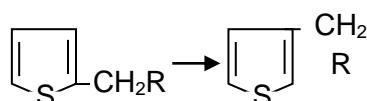
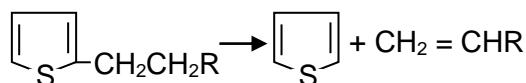
Тиофен ҳалқаси сақловчи икмалар концентрантланган XHO_3 билан ўзаро таъсирилашганда тиофен ҳалқаси нитроланмай оксидланиб, X_2O , CO_2 ва X_2CO_4 ҳосил қиласди.



Керосин фракцияси гидротозаланганда сульфидларни углеводородларга тўла гидрогенолизи кузатилади ва тиофен бирикмаларнинг қисман қўйидаги реакциялари ҳам кетади:

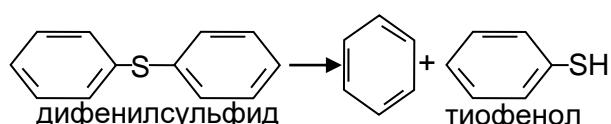


Тиофенлар оксидловчилар таъсирига ўта барқарордир. Алкил тиофенларни кимёвий хом ашё сифатида ишлатилганда улар каталитик деалкилланиши, изомерланиши ва дегидрилланиши қўйидаги схема бўйича кетиши мумкин:

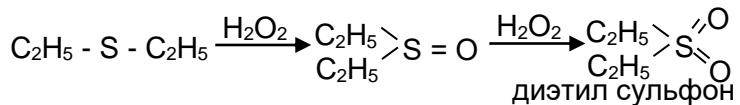


Алифатик сульфидлардан фарқли ўлароқ термокаталитик жараёнлардаmonoциклик сульфидлардан фақат водородсульфид ҳосил бўлади, меркаптанлар эса амалда кузатилмайди.

Каталитик крекинг шароитларида диарил сульфидлар арен ва мос ҳолдаги тиолларга айланадилар:



Кучли оксидловчилар (нитрат кислота, KMnO_4 , концентранган водород пероксид) сульфидларни аввал сульфоксидларгача, сўнг сульфонларгача оксидлайди:



Дисульфидлар

Нефть таркибида кўп бўлмаган миқдорда учрайдилар. Уларнинг реакцион қобилияти сульфидларга нисбатан юқорироқ бўлиб, кимёвий ҳоссалари бўйича уларга ўхшашдир. Улар қиздирилганда осон парчаланиб меркаптанлар, X_2C ва углеводородлар ҳосил қиласи.

Назорат саволлар

1. Нефт масулотлари нима учун тозаланади?
2. Депарафинлашни нечта усулини биласиз?
3. Кимёвий тозалаш усулларини тавсифланг?
4. Сулфат кислота билан тозалашда қандай реакция содир бўлади?
5. Ишқор билан тозалаш моҳиятини тушунтиринг?
6. Нефти юувучи эритмалар билан тозалашни тушунтиринг?
7. Адсорбсион тозалаш нима учун олиб борилади?
8. Каталитик тозалаш қандай олиб борилади?

Фойдаланилган адабиётлар

1. Harry Silla. Chemical process engineering. Design and Economics. – Stevens Institute of Technology Hoboken, New Jersey, USA., 2003., p. 158.
2. Базаров Б.И., Калауов С.А., Васидов А.Х. Альтернативные моторные топлива. -Ташкент: SHAMS ASA, 2014. -189 с. (18-27 сс.)
3. <http://www.fueleconomy.gov>

IV. АМАЛИЙ МАШГУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ

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

Ишининг 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 суюқ нефть маҳсулоти ва дистилланган сув зичликлари орасидаги муносабатни ифодаловчи нисбий зичликдан фойдаланилади. Нисбий зичлик

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

t_1 -сувнинг температураси, $^{\circ}\text{C}$;

t_2 – нефт маҳсулотининг температураси, $^{\circ}\text{C}$.

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

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

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

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

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

d_4^t – берилган t температурадаги нефть маҳсулотининг зичлиги;

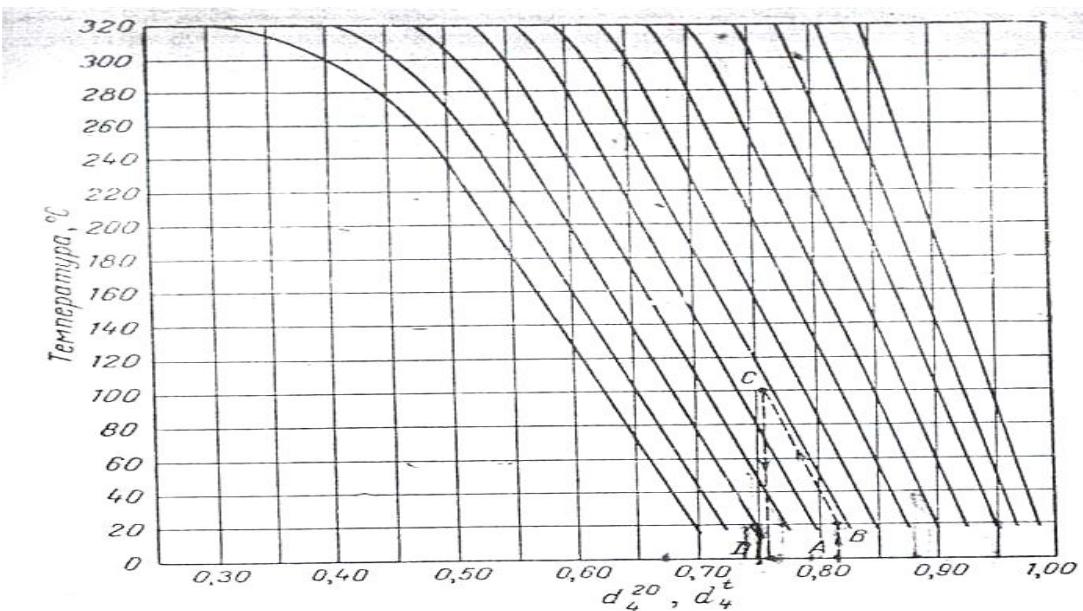
a - температура тузатмаси;

a нинг қиймати 1-иловада келтирилган.

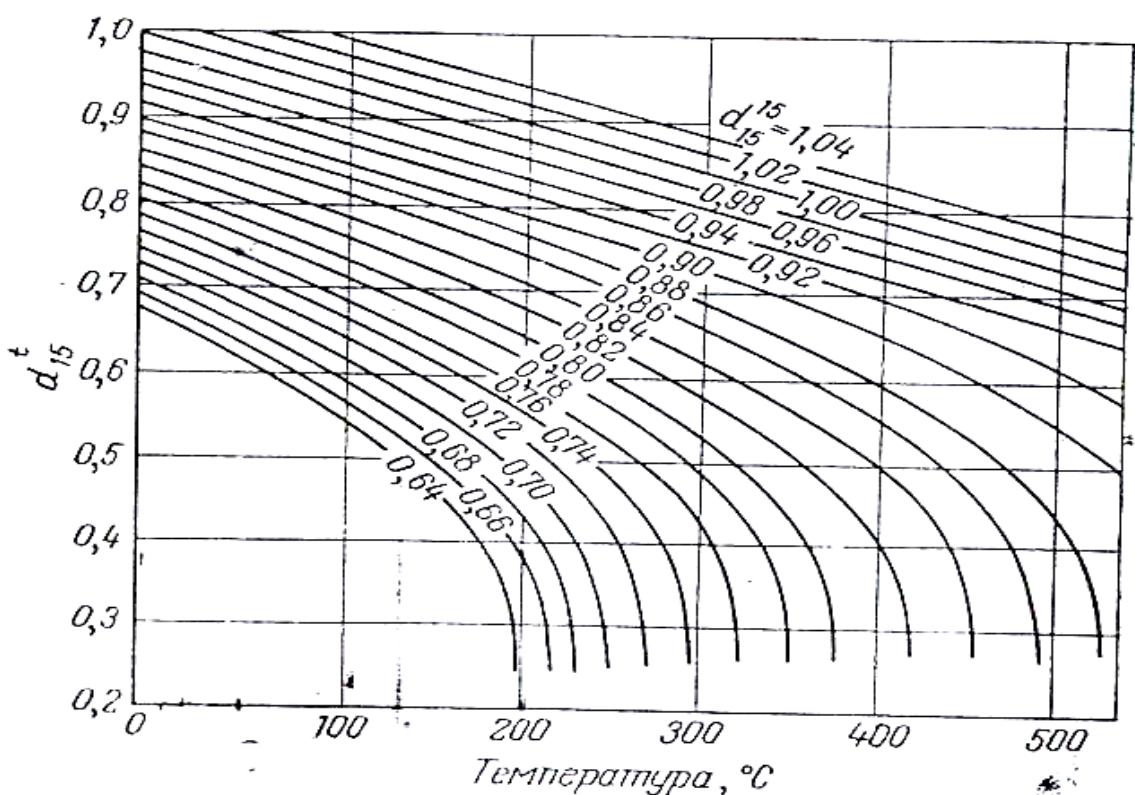
Ҳисоб-китобларда d_{15}^{15} дан d_4^{20} га утиш ва аксинча, d_{20}^{20} дан d_4^{20} га утиш учраб туради; - бу ҳоллар учун қуйидаги формулалар ўринли:

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

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



1 – Расм. Суюқ нефт маҳсулотларининг нисбий зичлигини t температурада аниқлаш.



2 – Расм. Суюқ 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 нүкта талаб қилинган температурадаги нисбий зичлиги d'_{15} ни қиймати ҳисобланади.

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

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

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

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, kg ;

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

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

Агар газ идеал деб ҳисобланилса, унда $T = 273,16^0K$, $P = 1 atm$ ва $V = 22,414$ мл да газнинг массаси m - унинг молекуляр оғирлиги M га тенг. Ушбу шартлар остида $22,414$ мл ҳавонинг массаси $28,9$ г. Демак, газ ёки буғнинг нисбий зичлиги – буғ ёки газнинг ҳавога нисбатидан келиб чиқади.

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

0^0C ва 760 мм. сим.уст. да газ ва буғларнинг абсолют зичлиги (ρ , g/cm^3)

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

M – газ ёки буғнинг массаси;

$22,4$ – 1 моль газнинг ҳажми;

Абсолют температура $T (^0K)$ ва босим $P (atm)$ да газлар зичлиги (kg/m^3) қуидаги ҳисобланилади.

$$\rho_e = \rho \frac{273}{t + 273} P \quad (8)$$

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

$$\rho_e = \frac{M}{22,4} * \frac{273}{t + 273} P = \frac{273}{22,4} * \frac{MP}{T} \quad (9)$$

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 катталикдан аппаратларни технологик ҳисоблашларда, бошқа бир канча физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда фойдаланилади.

Нефть фракцияларнинг 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 қуидагича кўринишга эга бўлади;

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

Масала 1. Фракциянинг ўртача қайнаш температураси 120°C га тенг. Унинг молекуляр оғирлигини ҳисобланг.

Ечим: Бу масалани ечишда биз (11) формуладан фойдаланамиз:

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

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

Тавсифловчи омил –*K* шартли катталик ҳисобланиб, нефт 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 - араматик углеводородлар учун $K=10-11$.

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

$T_{\text{ср.мол}}$ - ўртача молекуляр қайнаш температураси (тор фракциялар учун ўртача қайнаш температурасини ГОСТ 2177-66 бўйича разгонкадан олии мумкин), 0K ;

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

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

$t_{\text{ур.мол}}$ - нефть маҳсулотининг ўртача молекуляр қайнаш температураси, 0C .

t_i -нефтдаги берилган тор фракцияни ўртача қайнаш температураси.
 x_i - тор фракция миқдори, мол улуши;

Тавсифловчи омил K иштирокидаги формула қўйидаги кўринишни ҳосил қиласди.

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

Масала 2. 85-110 0C 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 франкцияларнинг молли улушлари қўйидагича:

$$(85-90^0C) - 0,21; \quad (90-95^0C) - 0,10; \quad (95-100^0C) - 0,35; \\ (100-105^0C) - 0,23; \quad (105-110^0C) - 0,11.$$

Ечизи: Ҳар бир тор франкцияларнинг ўртача қайнаш температураларини аниқлаймиз.

$$t_1 = \frac{85 + 90}{2} = 87,5^0C; \quad t_2 = \frac{90 + 95}{2} = 92,5^0C; \\ t_3 = \frac{95 + 100}{2} = 97,5^0C; \quad t_4 = 102,5^0C; \quad t_5 = 107,5^0C.$$

Олинган қийматларни (13) формулага қўйиб қўйидагиларни оламиз:

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

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;

$$M_{yp} = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (15), \text{ яъни}$$

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

x_1, x_2, \dots, x_n - аралашмада компонентлар миқдори, мол улушкида;

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.

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

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 компонетларнинг 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.

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

Түйинган буғ босими. Критик ва келтирилган параметрлар

Tүйинган буғ босими. Түйинган буғлар босими деганда, маълум температурада мувозанат шартига қўра суюқлик устида жойлашган таркулувчи буғлар тушунилади. Амалий ҳисоблашлар ўтказишида дастлабки фараздан келиб чиқкан ҳолда қисқа нефть фрак-цияларининг таркиби буғланиш вақтида буғли ва суюқ фазаларда ўзгармас бўлади, шунингдек түйинган буғлар босими фақат температурага боғлиқ бўлади. Нефтнинг фракцион таркибини ўрганишида ва жиҳозларнинг технологик ҳисоблашда нефть маҳсулотларининг бир температурадан бошқа температурага ўтгандаги түйинган буғ босимини ҳисоблашга тўғри келади. Шу билан бирга нефт 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 нефть фракцияси атмосфера босимида ўртача 149°C қайнаш температурасига эга. Бу фракциянинг 2000 мм.сим.уст. даги қайнаш температураси қандай бўлади.

Ечии: 6- иловадаги графикка асосан ордината ўқининг 149°C температурага мос келувчи нуқтасини топамиз ва бу нуқтадан обцисса ўқига паралел килиб 760 мм.сим.уст. босимни ифодаловчи вертикал тўғри чизик билан кесишгунича давом эттирамиз. Кесишган жойи изланган нурда ётувчи A нуқтани беради. Сўнгра, шу A нуқтадан 2000 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 чизик олиб, температура шкаласи билан кесишиб C нуқтани ҳосил қилгунича давом эттирамиз. Ҳосил булган C нуқтанинг абцисса ўқидаги қиймати берилган босимдаги қайнаш температурасини ифодалайди. Бу масалада унинг қиймати 190°C га teng.

2-масала: Кляйзен колбасида мазутни ҳайдашда буғларнинг температураси 150°C га, ортиқча босими 2 мм.сим.уст. га teng. Атмосфера босимида буғларнинг қайнаш температураси нечага тенглигини аниқланг.

Ечии: Бу масалани ечиш учун 5-иловада келтирилган номограммадан фойдаланилади. Номограмманинг чап шкаласида температуранинг 150°C қиймати белгиланади. Ўнг шкаласида эса босимнинг 2 мм.сим.уст. қиймати белгиланади. Бу нуқталардан ўтувчи тўғри чизик «нормал босимда қайнаш температураси» чизиги билан кесишади. Бу каби кесишиб нуқталари турли босимларда турли қайнаш температураларга эга нефт фракцияларининг атмосфера босимида қайнаш температураларини беради. Бизнинг масалада кесишган нуқта изланаётган температура 330°C га teng.

Қисқа нефть фракцияларининг паст босимларда түйинган 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:

$$\text{ёки,} \quad \lg (P_t - 3158) = 7,6715 - \frac{2,68 f(T)}{f(T_0)}$$

P_t - t температурадаги тўйинган буғ босими, Па;

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

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

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

З-масала. Қисқа нефть фракцияси атмосфера босимида ўртача 177°C қайнаш температурасига эга. Шу фракциянинг босими $6,4$ атм даги қайнаш температурасини аниқланг.

Ечиш: Топшириқни 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°C учун топамиз. $f(T_0)=4,009$ $\lg P = \lg 6,4 = 0,8075$; бу қийматларни формулаларга қуйиб қуйидаги ларни оламиз:

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

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

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

Сиқилувчанлик коэффициенти 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 такрибан оғишига олиб келади ва шунга асосан формулага тузатмалар киртиши 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, $\text{cm}^3/\text{моль}$;

n – газларнинг моль сони;

R – универсал газ доимийси;

T – системанинг температураси, $^{\circ}\text{K}$.

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

Критик ва келтирилган параметрлар. Маълум қийматлардаги температурашлар ва босим икки фазали системадан (суюқлик - бут) 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.

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

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

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

Келтирилган босим. Бу нефть маҳсулотлари иштирокидаги система босимининг унинг критик босимида нисбатининг қийматига тенгдир.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

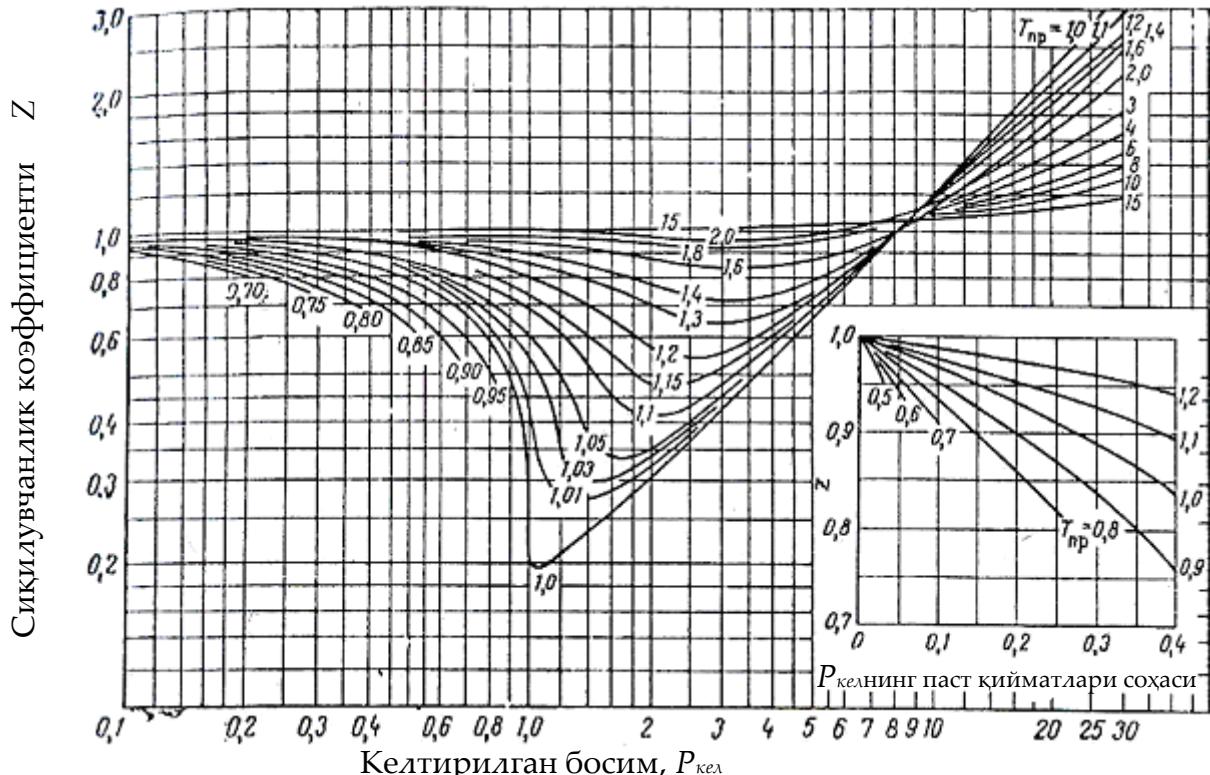
Аппаратнинг кўндаланг кесимидан вақт бирлигида ўтувчи газ ва буғларнинг ҳажми V ни аниқлашга доир топшириқларни ечишда қуйидаги формуладан кўпроқ фойдаланилади:

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

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

G_i -газ ёки буғ сарфи, $\text{kg}/\text{сoam}$;

M_i -шу компонентларнинг молекуляр оғирлиги.



3-расм. Сиқилувчанлик коэффициетининг босимга боғлиқлик графиги.

Агар буғ ва газларнинг 4 атм дан юқори босимда бўлса, унда (23) формулага Z катталикни 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 нефть фракциялари ва алоҳида углеводородларнинг критик параметрларини эмперик формула ёрдамида ҳисоблаш мумкин:

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

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

α ва K - коэффициенлар; парафин углеводородлар учун $K=5-5,3$; нафтен углеводородлар учун 6; ароматик углеводородлар учун 6,22-7; түрки хайдашдаги нефт маҳсулотлари учун $K=5,5$ каби қийматларга эга.

α - доимийни аниқлашда нефть фракциясини ўртача моляр қайнаш температураси бирлигиде 50 % ли қолдик температурасини олиш мумкин.

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

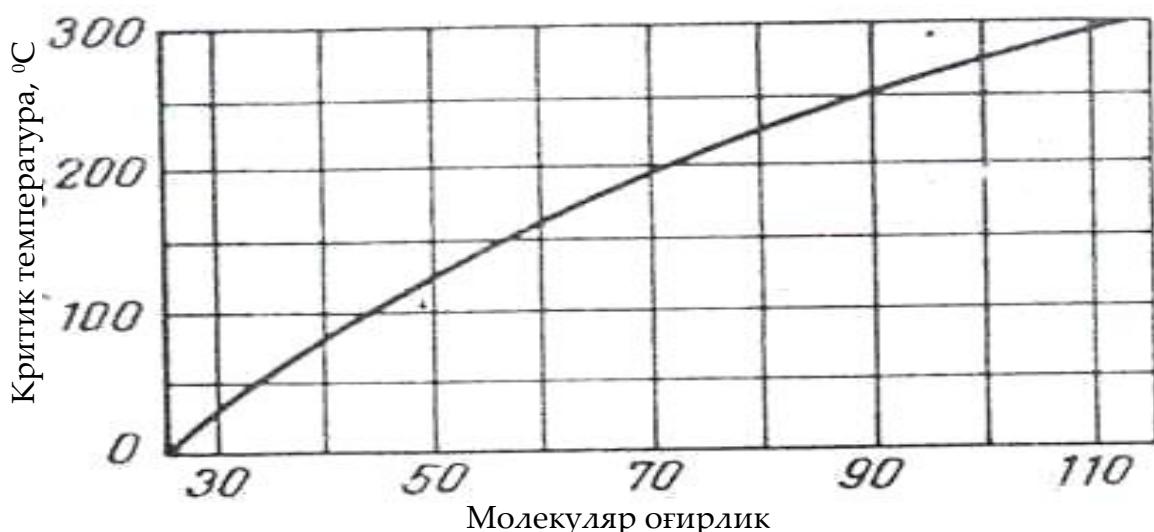
$$\alpha = (1,8t_{\text{ур.мол}} + 132)d_{15}^{15} \quad \text{ёки,} \quad \alpha = (1,8T_{\text{ур.мол}} - 359)d_{15}^{15}$$

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

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

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

t_{70}, t_{10} - нефть маҳсулотини 70 ва 10 % хайдашдаги температурандари, ИТК бўйича, $^{\circ}\text{C}$.



4 – Расм. Газларнинг критик температуранарини аниқлаш графиги.



5 – Расм. Газларнинг критик босимларини аниқлаш графиги.

Нефть фракцияларининг критик қайнаш температурасини қуидаги формуладан топиш мумкин:

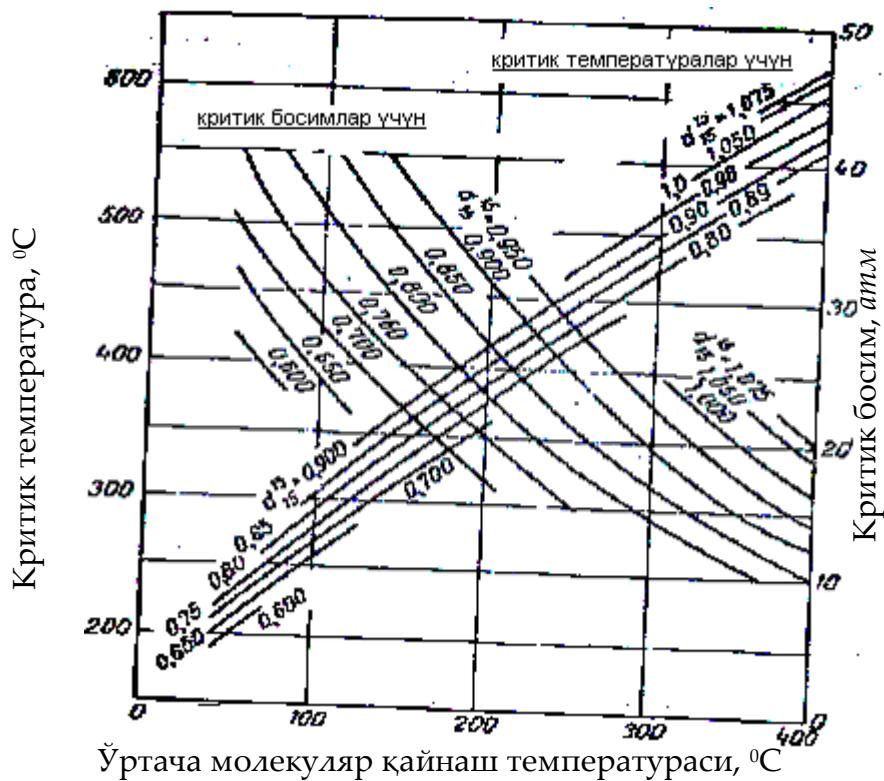
$$t_{kp} = 1,05 t_{yp} + 160 \quad \text{ёки,} \quad T_{kp} = 1,05 T_{yp} + 146$$

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

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



6 – Рasm. Нефт фракцияларининг критик температураларини аниқлаш графиги.



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

Масала. Кўкдумалоқ нефтининг керосин дистилляти қуйидаги 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.

Ечии: Юқорида қайд этилган формулалардан критик температурани топамиз. Бунинг учун аввало дистиллят зичлигининг d_{15}^{15} қийматини ва α ўзгармасни ҳисоблаймиз.

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

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

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

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

Олдин K доимийни аниқлаб, сўнгра критик босимни топамиз.

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

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

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

Ечии. Аввало юқорида келтирилган графикдан бензин фракциясининг критик параметрларини топамиз.

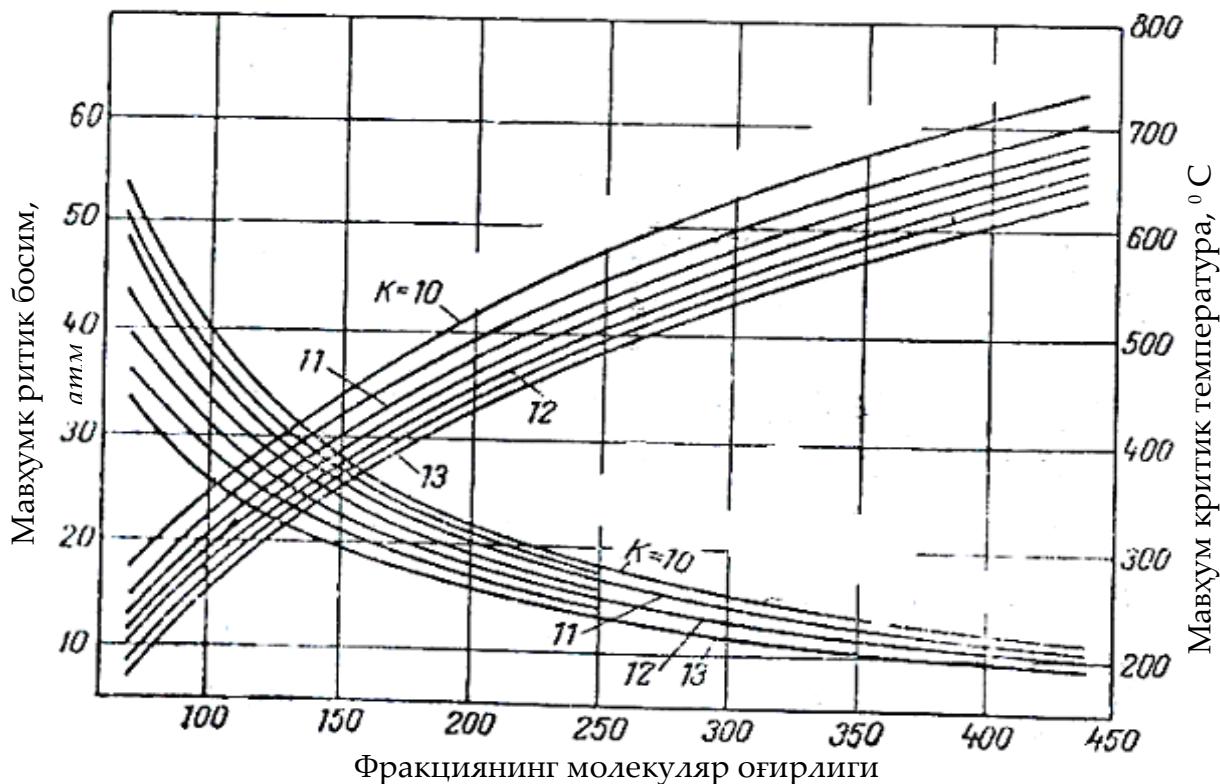
$$t_{kp} = 275 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad P_{kp} = 3,16 \text{ МПа}$$

Бу олинган қийматларни келтирилган параметрларни ҳисоблаш формулаларига қуямиз.

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

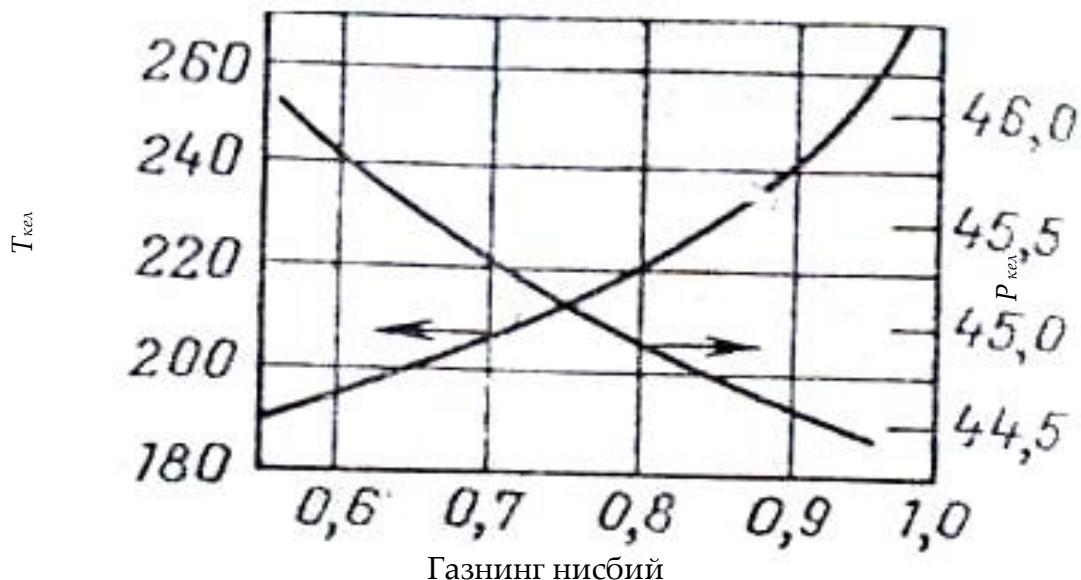
Нефть фракцияларининг критик тепературасини топиш учун 6 ва 7 расмлардаги графиклардан ҳам фойдаланиш мумкин. ъ

Нефть фракциялари ва газ аралашмалари учун сиқилувчанлик коэффициенти Z 3 – расмдаги графиклардан аниқланади. Бунинг учун (21) ва (22) формулалар билан бирга критик параметрлар P_{kp} ва T_{kp} жойига мавхум критик параметрлар қуилади. Сўнгра, 8 – расмдаги график орқали аниқланади.



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

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



9-расм. Углеводород газлари аралашмалари мавхум критик параметрларининг нисбий зичлик билан боғлиқлик графиги.

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

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

P - компонент тўйинган буғларининг босими, атм;

x' - компонентнинг суюқ фазадаги моль концентрацияси;

Π - 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 teng 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 Π тенгламада суюқликнинг фугитивлиги ва буғларнинг фугитивлиги мос келади.

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

Фазалар мувозанати доимийси қўйидагича тус олади:

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

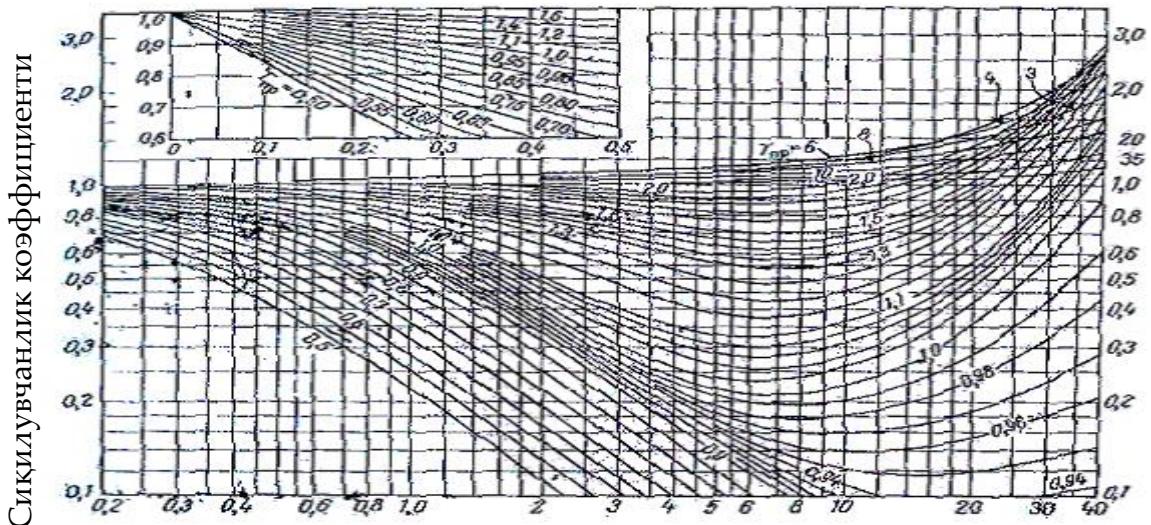
Бу ердаги $f_{t,P}^c$ ва $f_{t,\Pi}^{\delta}$ катталиклари, суюқлик ва унинг буғларини фугитивлигини намоён этади. Фугитивлик ҳам худди ўша бирликларда ўлчанади. Бу эса реал газлар ва суюқликлар учун охирги фойдаланиш имконини беради.

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

Фугитивликнинг босимга нисбати фаоллик коэффициенти дейилади.

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

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



10 – Расм. Фугитивлик қийматини аниқлаш графигини.

Келтирилган температура $T_{\text{кел}}$ ва келтирилган босим $P_{\text{кел}}$ ёрдамида фаоллик коэффициенти топилади. Сүнгра, тўйинган буғ босими P ёки, система босими Π ни (30) тенгламага қуйиб шунга мос равища 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 Π 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, $^{\circ}\text{К}$.

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

Ечиш: Келтирилган температура ва босим қийматларини топамиз.

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

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

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

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

Ечиш: 180°C ва 8 атм да буғ фугитивлиги $f_{t,P}^c$ ни аниқлаймиз.

Келтирилган температура ва босим қуйидаги га тенг.

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

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

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

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

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

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

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

Олинган қийматлар бизга фазалар мувозанати доимиисини беради:

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

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 қовушқоқлиқдан кенг кўламда фойдаланилади. Кинематик қовушқоқликни экспериментал аниқлаш ёки формула ёрдамида ҳисоблаш мумкин. Одатда, кинематик қошувқоқлик v берилган суюқликлар ёки газларнинг динамик қовушқоқлиги ва унинг зичлиги орасидаги нисбатдан фойдаланиб топилади:

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

v -- кинематик қовушқоқлик;

μ – динамик қовушқоқлик, кг/(м.сек);

d – абсолют зичлик, кг/ м³;

Кинематик қовушқоқлик СИ бирликлар системасида

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

1 см²/сек, яъни стокс (см) СГС бирликлар системасида кинематик қовушқоқлик бирлик сифатида хизмат қилади. Стокснинг юздан бир улуши – *санти стокс (сст)*.

Нефт маҳсулоти (градусларда ўлчанувчи – ${}^0\text{ВУ}$) амалий тавсифи (практик характеристикиси) сифатида шартли қовушқоқлик қийматидан фойдаланилади. Шартли қовушқоқлик деб, - стандарт вискоизиметрдан синалаётган 200 мл нефт маҳсулотининг синов температураси t да оқиб ўтиш вақтини, шунча микдордаги $20 {}^0\text{C}$ 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*;

ВУ_t – шу температурадаги шартли қовушқоқлик, ${}^0\text{ВУ}$;

Қовушқоқликнинг бундай қийматларини бошқасига айлантиришда қўйидаги 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 номограммадан фойдаланилади. Номограммадан фойдаланиш 2 масалада тушунтирилган.

Масала 1. Мойли фракциянинг 50 ва $100 {}^0\text{C}$ даги шартли қовушқоқликлари $20,1$ ва $2,26 {}^0\text{ВУ}$ га teng. Мойли фракциянинг шу температуралардаги кинематик қовушқоқлигини аниқланг.

Ечиши. 12 иловада келтирилган таблицадан $\text{ВУ}_{100} = 2,26 {}^0\text{ВУ}$ га мос келувчи $v_{100} = 14 \text{ сст}$ ни топамиз.

$50 {}^0\text{C}$ да шартли қовушқоқлик формула (34) ёрдамида кинематик қовушқоқликкка айлантирамиз.

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

Саноатда сурков мойлари юқори босим остида ишловчи қурилмаларда ишлатилиади. 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 (μ_p , n_3) қўйидагича ҳисобланади:

$$\mu_\rho = \mu_0(1 + ap) \quad (35)$$

- μ_0 – 760 мм.сим.уст. да динамик қовушқоқлик, нз;
- d – ортиқча босим, амм;
- $a \approx 0,001$ - ўзгармас, доимий.

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

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

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

Мойлар қовушқоқлигини температурага боғлиқлигини характерловчи шартлы константа – қовушқоқлик индекси (ИВ). Қовушқоқлик индекси 13 иловада келтирилған график орқали топилади. Графикдан фойдаланиш методикасига тушунтиришлар чизманинг ўнг бурчагида келтирилған. Бу схемадан күриниб турибиди, ИВ ни аниқлаш бизга маълум катталиклар икки температура t даги кинематик қовушқоқлик v ларни бирлаштириш ва уларни ўзаро кесишгүнича давом эттиришга асосланған. Бу кесишиш нұктаси биз излаётған ИВ дир.

Қовушқоқлик – оғирлик константаси (доимийсі) (ҚОК) қовушқоқлик ва зичлик ўртасидаги боғлиқликни келтириб чиқаради, лекин зичлик ёрдамида нефт маҳсулотининг кимёвий таркибини айрим соҳаларни тасаввур қилинса, ҚОК эса минерал сурков мойларининг қовушқоқлик ва кимёвий хоссалари ўртасидаги боғлиқликни ифодалайди. ҚОК ни аниқлаш учун бир қанча формула келтирилған, буларнинг ичіда кенг тарқалғани Ю.А. Пинкевич боғлиқлигидір:

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

KOK – қовушқоқлик – оғирлик константаси;

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

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

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

Аралашмаларнинг қовушқоқлиги

Қовушқоқлик – ноаддитив хосса, шунинг учун аралашмаларнинг қовушқоқлигини аддитивлик қоидасига биноан аниқлаш мумкин эмас. Аралашмаларнинг қовушқоқлигини аниқлашнинг ишончли йўли бу – экспериментал аниқлашдир. Бу мақсадда фойдаланиладиган формулалар ва номограммалар ўқув адабиётларида келтирилган. Лекин қўпчилик холларда биз фақатгина яқин бўлган қийматларни, натижаларни қўлга киритамиз. Хоссалари жихатидан бир – бирига яқин ёки тахминан бир хил миқдорда олинган компонентлар аралашмасидан ҳосил бўлган аралмалар учун анчагина ишончли қийматларни олиш мумкин.

Масалан, нефт маҳсулотлари аралашмаси қовушқоқлигини қўйидаги 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), см;

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. Арлашмадаги А ва В компонентлардан таркиб топган. А компоненти учун $v_{50} = 12 \text{ см}$, В компоненти учун $v_{50} = 60 \text{ см}$. Ҳажмий жиҳатдан 40 % А ва 60 % В компонентлардан таркиб топган аралашманинг 50°C даги қовушқоқлигини аниқланг. Қовушқоқлиги $v_{50} = 40 \text{ см}$ 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 чизиқни

ўтказамиз (курамиз). Бунинг учун ординатага қовушқоқлиги $v_{50} = 12 \text{ ccm}$ бўлган компонент А ни 100 % ли таркибини ифодаловчи m нуқтани ўрнатамиз (14 иловага қаранг). Шунингдек қовушқоқлиги $v_{50} = 60 \text{ ccm}$ бўлган компонент В нинг 100 % ли таркибини ифодаловчи n нуқтани белгилаб ўрнатамиз. Бу нуқталарни бирлаштириб, аралашма қовушқоқлигини компонентларнинг концентрацияси билан боғлиқлигини характерловчи m тўғри чизигини 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 128 ан 128 нуқтадан перпендикуляр ўтказиб m тўғри чизиги билан кесишгунича уни давом эттирамиз. Кесишмадан ҳосил бўлган нуқта берилган аралашманинг қовушқоқлиги $v_{50} = 30 \text{ ccm}$ лигини кўрсатади (графикда аниқроқ кўрсатилган).

2. m тўғри чизигида қовушқоқлиги $v_{50} = 40 \text{ ccm}$ 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).

Ишининг мақсади – нефтни қайта ишлаш заводларининг қурилма, аппаратларини технологик ҳисоблашда нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик сифими, буғланиш иссиқлиги ва конденсация, энталпия (иссиқлик сақлаш), ёниш иссиқлиги каби иссиқлик хоссаларини аниқлаши.

Иссиқлик хоссалари

Нефтни қайта ишлаш заводларининг қурилма, аппаратларини технологик ҳисоблашда нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик сифими, буғланиш иссиқлиги ва конденсация, энталпия (иссиқлик сақлаш), ёниш иссиқлиги каби иссиқлик хоссалари мухим ўрин тутади.

Иссиқлик сифими -система температурасини 1°C га кўтаришга сарфланган иссиқлик миқдори.

t - температурадаги суюқ нефть маҳсулотининг иссиқлик сифими қўйидаги формула орқали топилади.

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

С – суюқ нефть маҳсулотининг ўртача иссиқлик сифими ($0-500^{\circ}\text{C}$ интервалида), ккал (kg grad);

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

t - нефть маҳсулотининг температураси ,⁰C;

Нефть буғларининг иссиқлик сиғими доимий босимда қўйидагича бўлади:

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

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

$T_{yp.mol}$ -нефть маҳсулотининг ўртача қайнаш температураси , ⁰K;

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

Аралашманинг иссиқлик сиғими :

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

$c_{ap}, c_1, c_2, \dots, c_n$ -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 қиласди. 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^{δ} ва суюқлик I_t^c ларнинг энталпиялари фарқидан топиш мумкин. Нефть маҳсулотларининг буғланиш иссиқлигини аниқлаш учун қўйидаги формула кенг қўлланилади.

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

l - буғланиш иссиқлиги, ккал (кг);

K - коэффицент, кўпчилик углеводородлар учун 20-22;

T - абсолют қайнаш температураси, ⁰K;

M - молекуляр оғирлик.

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

Энталпия.

Суюқ нефть маҳсулотларининг энталпияси сон жиҳатдан 1 кг нефт маҳсулотининг 0 ⁰C дан берилган темпераурагача қиздириш учун зарур бўлган

иссиқлик миқдори (калория ёки Жоуль)га тенг. (0°C да энтальпия шартли равища нольга тенг деб, қабул қилинган).

Моддани 0°C температурадан берилған температурагача үша температурадаги буғланиш иссиқлиги ва буғларни үта қиздириш иссиқликтерини ҳисобга олған ҳолдаги иситиш учун зарур бўлган иссиқлик миқдорига буғларнинг энтальпияси дейилади. Энтальпия $\text{kкал}/\text{кг}$, ёки kJ/kg да ўлчанади.

Иссиқлик параметрларини ҳисоблашда доимо сув буғининг энтальпиясидан фойдаланишга тўғри келади. 24 – 27 иловаларда тўйинган ва үта қиздирилган сув буғининг энтальпиясини аниқлаш таблица ва графиклари келтирилган. Шуни ёдда тутиш керакки, берилған 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. Үта 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.

Нефт маҳсулотларининг энтальпиясини аниқлаш учун қўйидаги эмперик формуладан фойдаланилади ($\text{kкал}/\text{кг}$):

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

Агар бунга белгилаш киритсак:

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

у ҳолда (43) формула соддалаштирилган қўринишга келади:

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

(44) формуладаги k_t^c ва α 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°C бўлган нефт фракциясининг энтальпиясини аниқланг.

Ечиш: 28 иловадан k катталигининг 260°C даги қиймати топилади. У $132,16$ га тенг; 1°C даги Δk тузатмаси $0,616$ га тенг. Демак;

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

29 иловадан α нинг қиймати топилади. $d_4^{20} = 0,91$ учун $\alpha = 1,046$ 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 энталпиясини топамиз.

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

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

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

(45)

Бу ҳам ўз-ўзидан:

$$k_t^\delta = 50,2 + 0,109 t + 0,00014 t^2,$$

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

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

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

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

Айrim углеводородларнинг суюқ ва буғ ҳолатдаги энталпиясини 32-33 иловадан топиш мумкин.

Масала 2. Атмосфера босимидаги температураси 121°C ва зичлиги $d_4^{20} = 0,76$ бўлган нефт маҳсулоти буғининг энталпиясини аниқланг.

Ечиш: 30 иловадан k катталикнинг 121°C даги қийматини топамиз.

120°C да $k = 65,30$; 121°C да $k = 65,30 + 0,143 = 65,443$.

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

Аниқланган катталикларни (46) формулага қўямиз:

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

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

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

ΔM - босимнинг ўзгариши билан боғлиқ равишда энталпия-нинг ўзгариши (ккал/кг).

M - молекуляр оғирлик.

T - абсолют температура; ^0K .

P_κ - келтирилган босим.

T_κ - келтирилган температура.

З-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 ҳсоблаб 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, 132 ан132 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 teng:

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

Аралашма алоҳида компонетларнинг массаларининг йиғиндиси, аралашма массасига teng:

$$G = G_1 + G_2 + \dots + G_n = \sum_1^n G_i ; \quad \text{бундан,}$$
$$X_1 + X_2 + \dots + X_n = \frac{G_1}{G} + \frac{G_2}{G} + \frac{G_n}{G} = \frac{\sum G_i}{G} = 1$$

Буни қисқартирилган ҳолда келтирсак, қуйидаги кўринишга келади:

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

Масала 1: Аралашма икки компонентдан ташкил топган: $G_1=500\text{кг}$ 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 улушки x_i^1 берилган компонентнинг киломоллар сони N_i ни аралашманинг киломол сони N га нисбатига тенг:

$$x_1^1 = \frac{N_1}{N}; \quad x_2^1 = \frac{N_2}{N}; \quad x_n^1 = \frac{N_n}{N}$$

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

Олинган натижалардан қуидагини қўлга киритамиз:

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

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

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

Берилган компонентнинг мол улушкини оғирлик улушкига 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.

Ечиши: Бензолнинг молекуляр оғирлиги 78, толуолники 92 га тенг.

Килограмм-молль сонлари қуидагига тенг:

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

Аралашманинг умумий килограмм-молль сони:

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

Бензолнинг моль улушки:

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

Толуолнинг моль улушкини (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.

Ечиши: 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.

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

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

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

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.

Ечиш: Аралашманинг умумий ҳажми қуидагига 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.

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

4-амалий машғулот: Нефт ва нефт маҳсулотларининг термик ва катализитик ўзгаришлари.

Ишдан мақсад: Нефт ва нефт маҳсулотларининг термик ва катализитик ўзгаришлари.

Битта кимёвий реактсияни бир неча хил катализаторларнинг иштирокида амалга ошиши мумкин. Катализаторларнинг моҳиятига қараб амалга ошадиган реактсиянинг тезлиги шу катализаторларнинг активлигини ифодалайди. Масалан, ҳар хил катализаторларнинг иштирокида этиленни гидрогенлаш реакциясини тезлигини нисбий константаси қуидагича:

Cу	1	W	1
Ни	13	Пт	100
Pх	1800	Пд	100
Та	1		

Булардан куъриниб турибдики, родий энг актив катализатор ҳисобланади.

Реактсия вақтида асосий реактсия билан бир қаторда қуъшимча реактсиялар ҳам содир буълади. Реактсия вақтида хом ашёнинг керакли маҳсулотга айланган қисмининг микдори катализаторнинг селективлиги ҳисобланади. Шу катализаторнинг иштирокидаги реактсиянинг селектив, яъни бизга керакли маҳсулотни куъпроқ ҳосил буълиши, реактсия содир буълаёткан шароитга ҳам боғлиқ.

Катализитик жараён вақтида катализатор узоқ вақт берилган активлик билан ишлаши катализаторни стабиллиги, яъни турғун ишлаши дейилади. Реактсия давомида катализаторларни активлигини ва селективлигини пасайишига куъп

сабаблар бор. қаттиқ катализаторлар физикавий ва химиёвий уъзгаришларга учрайди.

Каталитик жараён давомида катализаторлар узоқ вақт ҳароратни таъсирида буългани сабабли катализаторларни металл кристаллари йириклишади. Бунинг натижасида катализаторларнинг актив марказларини сони камаяди. Кристалларни йириклиши жараёнини секинлаштириш учун катализатор тайёрлаганда маҳсус қуьшимчалар, яъни промоторлар, қуьшилади. Ҳарорат ва берилаётган хом ашёни оқиб уътиши таъсирида катализаторни доначалари аста секин майдаланади. Катализатор доначаларини майдаланишидан сақлаш учун ҳам маҳсус қуьшимчалар қуьшилади. Буларни биз катализаторни физикавий уъзгариши деймиз.

Катализаторларни кимёвий ўзгариши – жараён давомида катализаторларни актив маркази сиртига хом ашёни таркибидаги баъзи бир моддалар ва уларни парчаланиши натижасида ҳосил буъладиган моддалар уътиради. Булар катализаторни актив марказларини бир қисмини беркитиб қуъяди. Буни катализатор захарланди деймиз. Актив марказларни сиртига хемосорбтсия тариқасида уътирган ва уларни ишдан чиқарган моддаларни захарлар деймиз.

Захарланган катализаторларни сиртини захарсиз хом ашё билан ювганимизда унинг активлиги қайта тикланса, бу захарланиши уъз ҳолига қайтувчи захарланиш деймиз. Агарда ювганимизда катализаторни активлиги тикланмаса, у вақтда уъз ҳолига қайтмайдиган захарланиш деймиз. Нефт маҳсулотларининг таркибидаги захарларга олтингугуртли, азотли, кислородли ва металлорганик бирикмалар киради.

Каталитик жараён давомида юқори ҳарорат ва катализаторларнинг таъсирида хом ашёнинг бир қисми парчаланиб кокс ҳолида катализаторни сиртига уътиради. Бу ҳам секин —аста катализаторни ишлаш қобилиятини пасайтиради. Катализаторни активлигини қайта тиклаш учун катализаторни сиртидаги коксни ёндирилади. Бу жараённи регенератсия дейилади.

Каталитик риформинг жараёнида утлеводородларнинг уъзгаришига асримизни бошланишида асос яратилган эди. 1911 йили Н.Д. Зелинский платина ва палладий катализаторининг иштирокида тсиклогександан бензол олиш мумкунлигини исботлаб берди. СХу йили Ипатев бу реактсияни металл оксиди катализаторлигига амалга оширди. 1936 йили бир вақтда учта лабораторияда, бир—бирига боғлиқ буълмаган ҳолда, алканлардан аренлар олиш мумкинлигини исботлаб беришди: Молдавский ва Камушер хром оксидида $450 - 470^{\circ}\text{Сда}$, Каржев мис —хромда $500 - 550^{\circ}\text{Сда}$, Казанский ва Плате активланган қуьмирга платинани уътказиб $304 - 310^{\circ}\text{Сда}$.

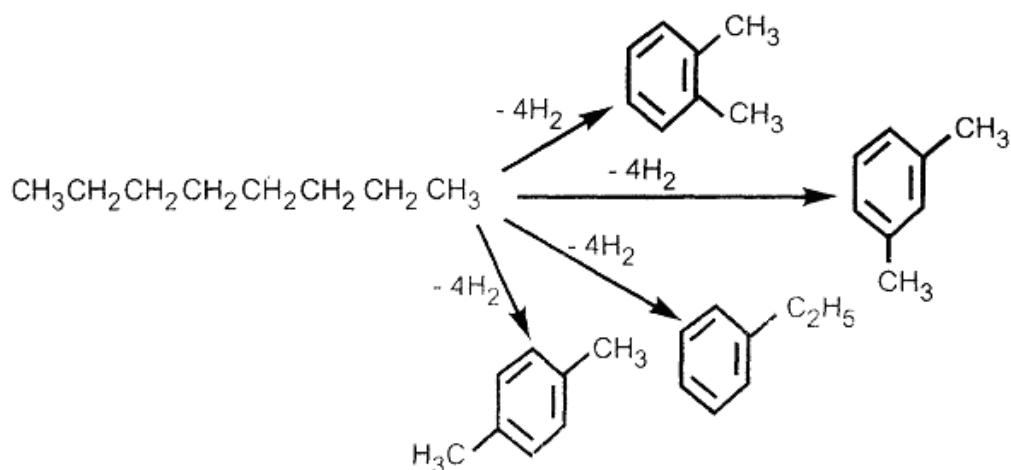
Жараённинг кимёвий асослари Алканлар

Алканлар изомерланади, аренларга уътади, гидрокрекинг буълади, яъни парчаланади.

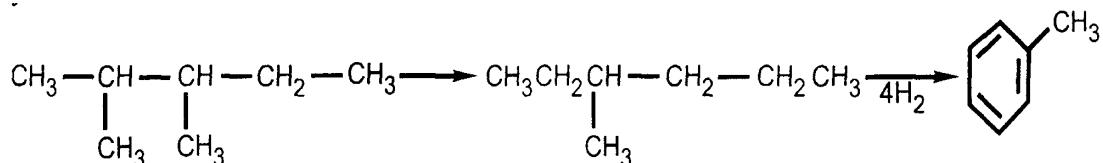
Изомерланиш натижасида тармоқли занжирлар ҳосил буълади. Бу тармоқли углеводородларни октан сони туъғри занжирликларнига нисбатан юқори.

Ароматик углеводородларга уътиш натижасида октан сони куъпаяди. Бу реактсия манфий, яъни иссиқлик ютилади. Бу реактсияга босим салбий таъсир куърсатади, лекин катализаторларни сиртига кокс уътириб қолмаслиги учун жараённи 2 — 4 МПа босимда олиб борилади.

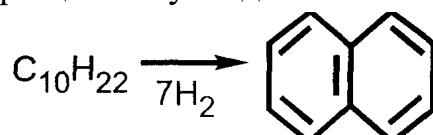
Алкандан ҳар хил аренлар ҳосил буълиши мумкин:



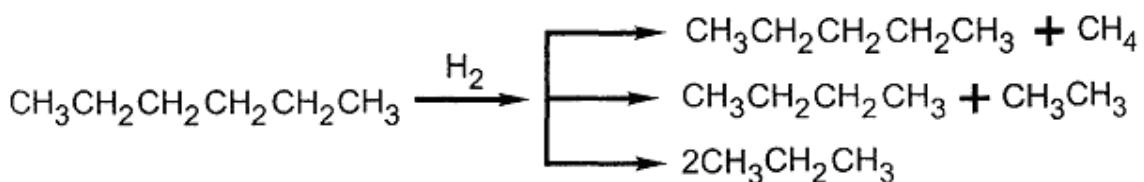
Агарда алканни занжирини асосий қисмида бтадан кам углерод буълса, у вактда алкан олдин изомерланади, суънгра аренга уътади:



Алканни молекуласида 10 ва ундан ортиқ углерод буълса, нафталин ва унинг гомологлари ҳосил буълади:



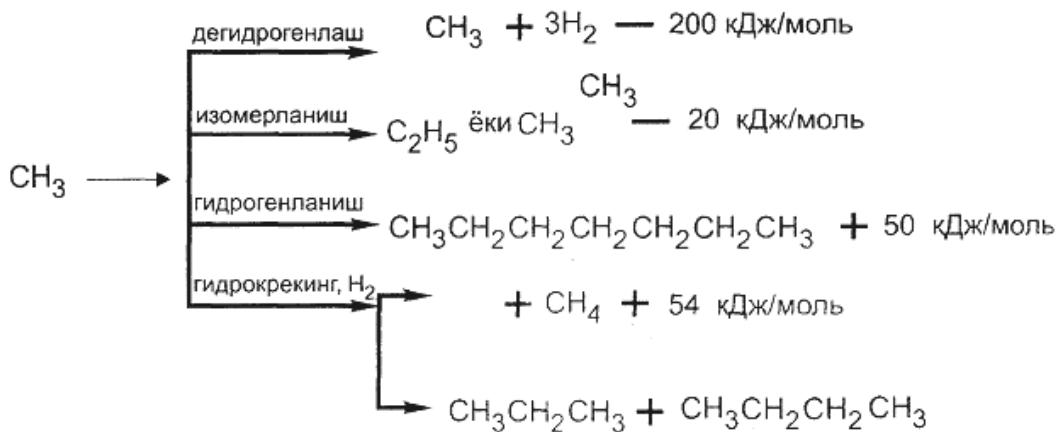
Алканлар гидроқрекинг буълганда, яъни парчаланганды, катализаторни кислотали марказларида биринчи навбатда алкенлар ҳосил буълади ва иккинчи босқичда катализаторнинг оксидланиш — қайтарилиш марказларида гидрирование буълиб алканларга айланадилар:



Ҳалқали алканлар

Ҳалқали алканлар риформинг жараёнида асосан аренларга уътилади, шу билан бир вактда изомерланиши, ҳалқа очилиб гидрирование буълиши ва

гидрокрекинг (парчаланиши) мүмкін. Реактсиянинг қайси бири қуыпроқ содир буълиши реактсия вақтидаги термодинамик ва кинетик факторларга, катализаторларга боғлиқ. Катализаторни кислоталик хусусияти юқори буылса, изомерланиш реактсияси кучаяди:



Агарда алканнинг ҳалқасида углеродни сони 6 тадан кам ёки қуып буылса, биринчи босқичда изомерланиб олтита углерод буылган ҳалқалиги изомерланади, суынgra ароматик углеводородга уттади. Молекулада углеродни сони 10тадан қуып буылса, у вақтда нафталинга уттади.

Аренлар

Аренларни ҳалқаси риформинг шароитида узғармайды. ЙОнбошида занжирлари буылса, бу занжирлар изомерланиши, жойини узғартириши (диспропорционирование) ва алкил радикали узилиши (деалкилирование) мүмкін. Масалан: толуолдан метил радикали узилиб, бензол ҳосил буълиши мүмкін ёки метил группаси жойини узғартириб бензол ҳосил буълиши мүмкін ёки метил группаси жойини узғартириб бензол ва ксилол ҳосил буълиши мүмкін.

Гетероатомлы (Н,C,O)бирикмалар

Бу биркмалар риформинг шароитида гидрогенлашга учраб HX_3 , X_2C ва X_2O ҳамда тегишли углеводородларга уттадилар. Лекин бу бирикмалар риформинг катализаторини захарлайдилар. Шунинг учун риформингга бериладиган хом ашёни гидротозалаш бериб, бу бирикмалардан тозалаш лозим.

Юқорида келтирилганлардан холоса этилгандан, маълумки, риформинг жараённан ароматик углеводородларни миқдори қуыпаяди, изомерланиш реактсиялари содир буълади, қисман гидрокрекинг реактсияси натижасида енгил углеводородлар ва газ ҳосил буълади. Натижада бензин фрактсиясини октан сони күттарилади. Олинган катализаторни автомобиль бензини компоненти сифатида ишлатилади.

Мақсад ароматик углеводородлар олиш буылса, у вақтда жараён режимини ароматик углеводородларни қуыпроқ олишга қаратилади.

Риформинг жараённининг катализаторлари

Активланган алюминий оксидига 0,4% масс. платина ва шунга рений тузи шимдирилади. Риформинг жараёни 470 — 500°C ва босими 1,5 — 2,0 МПа да олиб борилади. Бу шароитда бензинни октан сони 95 гача (и.м.) күттарилади. Охирги вақтда куып металли катализаторлар жорий этилмоқда. Бу катализаторга яна қалай, галлий, германий, индий, иридий металларини тузлари қуьшилади. Йана нодир — ер элементлари ҳам қуьшилади. Бу қуьшимчалар катализаторни ишлаш қобилиятини яхшилади.

Риформинг жараёнида куып микдорда водород ҳосил буълади, углеводородларни парчаланиши натижасида C_1-C_4 газлари ҳам ҳосил буълади. Умуман олганда жараёндан олинаётган маҳсулот суюқ қисми — катализат ва газ қисмидан иборат. Газ қисмини 80 — 90% об. водородни ташкил этади. Бу газ қисман жараённи уъзи учун ишлатилади. Асосий қисми гидротозалаш ва гидрокрекинг установкаларига юборилади

V. ГЛОССАРИЙ

<u>Абсолют харорат</u>	Бу, цельсий шкаласи бўйича нульдан 273.16^0 паст бўлган ва абсолют нуль деб аталувчи градусдан бошлаб ҳисобланадиган хароратдир
<u>Адсорбция</u>	модда заррачаларининг (молекула, атом, ионларнинг) иккинчи модда юзасига шимилиш жараёни.
<u>Агрегат ҳолат</u>	моддалар одатда газ, суюқ ва қаттиқ ҳолатда бўлади, буларни моддаларнинг агрегат ҳолати дейилади.
<u>Агрегация</u>	юқори дисперс заррачаларни ўзаро бирикиб, йирик заррачалар ҳосил қилишига айтилади.
<u>Аддитив ҳоссалар</u>	Бирор система, модда ёки эритманинг бъязи ҳоссаларига уларнинг таркибий ҳоссаларининг йифиндисидан иборат бўлиши.
<u>Активация</u>	атом ёки молекулаларни энергия бериш орқали фаол ҳолатга ўтказиш.
<u>Активлик каэффициенти</u>	ион, модда активлиги каср сондан иборат активлик коэффициенти ва концентрация кўпайтмасидан иборат бўлади.
<u>Активлик қатори</u>	металлар активликлариға қараб, бир қаторга терилади: К, На, Са, Мг, Ал, Mn, Зн, Pe, Ni, Сn, Pb Г, Cu, ГГ, Ag, Au қатордаги ҳар бир метал ўзидан кейин турган металлни тузидан сиқиб чиқаради.
<u>Аллотропия</u>	бир кимёвий элементнинг бир неча оддий модда ҳосил қилиши. Масалан , графий, олмос, кўмир. <u>Амалгамалар</u> - металларни
<u>Ангстре</u>	A^0 , узунлик ўлчов бирлиги $1 A^0 \approx 10^{-8}$ см.
<u>Анод</u>	гальваник элементларнинг мусбат қутиби.
<u>Авагадро сони</u>	$6.024 \cdot 10^{23}$, бир граммолекуладаги молекулалар сони ёки бир грамм атомдаги атомлар сони.
<u>Броун харакати</u>	газ ва суюқлик молекулалари ва эриган ёки муаллақ ҳолда бўлган қаттиқ модда заррачаларини бир-бирига урилиб, доимо харакатда бўлиб туриши.
<u>Буфер эритмалар</u>	бирор туз билан шу тузни ҳосил қилувчи кучсиз кислота (ёки асос) тутувчи эритмалар. Уларда водород ионларининг концентрацияси деярли доимо бўлади.
<u>Водород боғланиш</u>	валент боғланишларга нисбатан анча кучсиз бўлган водород ва кислород атомлари орасида содир бўладиган боғланиш.
<u>Водоорд кўрсаткич</u>	эритмадаги водород ионларининг концентрияси бўлиб,

	нейтрал эритмада 10^{-7} г/л, ишқорий мұхитда <u>ундан күп ва кислотали</u> 10^{-7} дан кам ва кислотали мұхитда бундан күп бўлади. Унинг қиймати водород ионлари концентрациясини логорифимини тескари қиймати pH билан белгиланади ва нейтрал мұхитда pH қ 7 ва ишқорий мұхитда pH қ 7-14 кислоталида pH қ 0 -7 бўлади.
<u>Гель</u>	Коллоид эритмада коллоид заррачаларини ўзлари билан бирга эритувчи молекулаларини илаштирган ҳолда ҳосил бўлган ивиққа гель дейилади.
<u>Гомоген система</u>	бир фазадан иборат системаларга айтилади.
<u>Гидратлар</u>	– кўпгина моддалар эриганда уларнинг молекулалари эритувчи молекулалари билан бирикади, бу ҳосил бўлган бирикмалар сольватлар дейилади, агарда эритувчи сув бўлса гидратлар дейилади. Баъзи гидратлар етрали даражада барқарор бўлиб улар эритмадан ташқарида ҳосил бўладилар, буларни кристаллогидроитлар деб аталади., масалан, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<u>Дисперслик</u>	дисперс фазанинг майдалиги, масалан, чин эритмада эритманинг дисперслиги молекула ёки ион ўлчамигача бўлиши мумкин
<u>Олефинлар</u>	таркибида битта қўшбоғ тутган тўйинмаган углеводородлар
<u>Алкадиенлар</u>	диен углеводородлари, ёки диолефинлар - молекуласида иккита қўшбоғ бўлган углеводородлар
<u>Пиролиз</u>	грекча сўздан олинган бўлиб, “рур”-олов ва “лйсис”- парчаланиш деган маънени билдиради, яъни органик бирикмаларни юқори температурада парчаниши натижасида кичик молекула массасига эга бўлган маҳсулотлар ҳосил бўлиши
<u>Инитсиатор</u>	мономерга нисбатан пастроқ хароратда эркин радикалларга парчаланиб полимерланиш реакцияларини тезлаштириб берувчи модда
<u>Катализтик риформинг</u>	бифунктсияли катализаторлар иштирокида ҳайдалган бензинни октан сонини ошириш ва ароматик углеводородлар олиш жараёни
<u>Катализатор</u>	органик реактсияни тезлаштиришда иштирок этиб, реактсия тугагандан сўнг ажралиб чиқувчи модда
<u>Оралиқ</u>	халқ хўжалигига бирор мақсадлар учун қўлланилмайди,

маҳсулотлар	лекин улар асосида бошқа керакли бирикмалар синтез қилинади
Пластификатор	ёки юмшатгич деб, баъзи бир полимерларни пластик, эластик хоссаларини яхшилаш учун 30-40%-гача қўшиладиган моддалар
Гидрататсия	олефинларга сувни бирикиш жараёни
Гидрилаш	тўйинмаган бирикмаларга водород бирикиши
Органик моддалар	таркибида углерод тутган кимёвий бирикмалар
Коновалов реактсияси	тўйинган углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларини суюлтирилган нитрат кислота билан паст босим ва температурада нитролаш реактсияси
Ковалент боғланиш	електроманфийлиги бир-бирига тенг элементларнинг ўз электронларидан бир, икки ёки уттадан умумлашуви натижасида ҳосил бўлади
Водород боғланиш	таркибига водород ва кучли электроманфий элемент (Φ , O, H баъзан Cl ва C) кирадиган молекулалар орасида вужудга келади
Парафинлар (алканлар)	углерод қўшни углерод атомлари билан боғланишга ўзининг фақат бир валентлигини сарфлаб, қолганлари водород атомлари билан боғланган бирикмалар
Тўйинмаган углеводородлар	битта қўшбоғли – этилен, иккита қўшбоғли – диен ва уч боғли – атсетилен углеводородлари
Полимерланиш	паст молекулали бирикмаларнинг ўзаро биришиб, юқори молекулали бирикмалар ҳосил қилиш жараёни
Димерланиш	диен углеводородларини қиздирганда ўзаро бирикиш реактсияларига киришиши
Нафтенлар	ёки тсиклоалканлар - каботсиклик бирикмалар синфига мансуб бўлиб, C_nX_{2n} умумий формула билан ифодаланади
Ароматик бирикмалар	ўта тўйинмаган бўлишига қарамасдан, бирикиш реактсияларига қийинчилик билан, алмашиниш реактсияларига осонлик билан кириша оладиган, тузилишида бензол ҳалқаси бўлган бирикмалар
Гликоллар	ёки икки атомли спиртлар – молекуласида иккита гидроксил гурухи бўлган бирикмалар
Феноллар	гидроксил гурухи ароматик ҳалқа билан бевосита боғланган бирикмалар
Алкиллаш	органик модда молекуласига алкил гурухини киритиш жараёни
Виниллаш	органик модда молекуласига винил гурухини киритиш

	жараёни
Галогенлаш	органик модда молекуласига галоген киритиш
Гидрогалогенлаш	түйинмаган бирикмаларга галоген водородни бирикиши
Дегидрирлаш	органик модда молекуласидан водородни ажралиши
Дегидрохлорлаш	органик модда молекуласидан водород хлоридни ажралиши натижасида, құшбоғ ва учебоғ ҳосил бўлиши
Крекинг	нефт маҳсулотларини юқори температурада қайта ишлаш билан кичик молекуляр массали маҳсулот олиш
Радикал реакциялар	юқори реактсион қобилиятли эркин радикаллар иштирокида содир бўлади
Етерификатсия	кислота ва уларнинг баъзи бир ҳосилаларини спиртлар билан ўзаро реактсияси натижасида мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши
Аппарат деб	хом-ашёға таъсир этиб унда кимёвий, физиковий, биокимёвий ва агрёғат ҳолатини ўзгартирадиган қурилмага айтилади. Аппарат – технологик жараённи амалга оширишда қўлланиладиган қўрилма.
Баланс материалли баланс	муайян система ёки жараён учун массалар сақланиш қонунининг математиковий шаклда ёзилишидир; энергетиковий баланс - муайян система ёки жараён учун энергия сақланиш қонунининг математиковий шаклда ёзилишидир
Бензин	(франц. бензине , асл манбаи: араб. Любан дтави – яван хушбой маддаси) – рангсиз ёки сарғиш тусли, тез буғланувчан (зичлиги 0,65-0,77), осон қайнайдиган С ₅ –С ₉ таркибли тойинган углеводородлар аралашмасидан иборат суюқлик. Қайнаш ҳарорати 200 ⁰ С дан кам бўлган бензин нефт ёки табиий газни ҳайдаш ёки нефт маҳсулотларини ва ёнувчан қаттиқ маддаларни турли усуллар билан қайта ишлаб олинади. Мотор ёқилғиси ва эритувчи сифатида ишлатилади.
Екстрактор –	газли ёки суюқкли экстрактсия ёки экстрагирлаш учун аппарат
Жиҳозлар	технологиявий схемани ташкил этувчи аппаратлар ва коммуникатсиялардир.
Камера	маҳсус иш учун белгиланган ёпиқ ҳажмли қурилма
Машина деб	– хом-ашёға механик таъсир этиб, уни шакли, ўлчами ва бошқа физик параметрларини ўзгартирадиган

	ва бунда маҳсулотни хусусиятлари ўзгармай қоладиган қурилмага айтилади.
Технологик қурилма деб	хом-ашёға ёки ярим хом-ашёға таъсир этиб унга структуравий-механик, физик-кимёвий ва биологик ўзгаришларни содир этадиган ва маҳсулотларни қадоклайдиган ускуна ва жоҳозларга айтилади.
Технологик схема	- бу бирор бир хом-ашёға ишлов бериш, ярим тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш ёки тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришда амалга ошириладиган жарёнларнинг бирин-кетинлик билан амалга оширилишининг машина ускуналарини кўрсатган ҳолатидаги тасвири.
Технологик жараён	бир жойда, бир вақт оралиғида ишлов берилаётган хом ашёға кўрсатилаёган тасири.
Тостер	срот таркибидаги эритувчи буғлатиш йўли билан ажратиш қурилмаси

VI. ФОЙДАЛАНГАН АДАБИЁТЛАР

I. Махсус адабиётлар

1. Sami Matar, Lewis F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes. – Houston., Texas (USA)., 2000., p.392.
2. Uttam Ray Chaudhuri. Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering. – CRC Press., Taylor & Francis Group, LLC., printed in the USA., New York., 2011., p.380.
3. Фозилов С.Ф., Хамидов Б.Н., Сайдахмедов Ш.М., Мавлонов Б.А. Нефть ва газ кимёси (дарслик). Тошкент «Мұхаррир» нашриёти -2014. 588 б.
4. S.M. Turobjonov, D.X. Mirxamitova, V. N. Jo'rayev, S.E. Nurmonov, O.E.Ziyadullayev. Neft-gaz kimyosi-fizikasi. Toshkent «Tafakkur bo'stoni» 2014 й.
5. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – Москва. ИД «ФОРУМ», 2013. 334 С.
6. Fozilov S.F., Mavlonov B.A. Jumayev Q.K. G'aybullayev S.A., Xamidov B.N «Neft va gaz mahsylotlarining fizik-kimyoviy tahlili» (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lif vazirligi darslik siftida tavsiya etgan) Toshkent– «Ilm ziyo», 2010. 232 b.
7. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.
8. Harry Silla. Chemical process engineering. Design and Economics. – Stevens Institute of Technology Hoboken, New Jersey, USA., 2003., p. 158. Базаров Б.И., Калауов С.А., Васидов А.Х. Альтернативные моторные топлива. -Ташкент: SHAMS ASA, 2014. -189 с. (18-27 сс.)

II. Интернет сайtlар

1. <http://edu.uz> – Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги
2. <http://lex.uz> – Ўзбекистон Республикаси Қонун хужжатлари маълумотлари миллий базаси
3. <http://bimm.uz> – Олий таълим тизими педагог ва раҳбар кадрларини қайта тайёрлаш ва уларнинг малакасини оширишни ташкил этиш бош илмий-методик маркази
4. <http://ziyonet.uz> – Таълим портали ZiyoNET
5. <http://natlib.uz> – Алишер Навоий номидаги Ўзбекистон Миллий кутубхонаси