

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

**ҲАМИДОВ Б.Н., ФОЗИЛОВ С.Ф., САЙДАХМЕДОВ Ш.М.,  
МАВЛАНОВ Б.А.**

**НЕФТ ВА ГАЗ  
КИМЁСИ**

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим  
вазирлиги олий ўқув юртларининг талабалари  
учун дарслик сифатида тавсия этган*

**ТОШКЕНТ  
«МУҲАРРИР» – 2014 й**

Мазкур дарслик нефт ва газни кимёвий таркиби уларнинг физик хоссаларини ўрганиш шунингдек, нефт ва газ маҳсулотларини қайта ишлаш натижасида органик моддалар олиш усуллари ўрганишда уларнинг таркиби ва тузилиши тўғрисида тўлиқ хулоса қилишга имкон беради.

Дарсликдан олий ўқув юртлари «Нефт-газкимё саноати технологияси», «Нефт ва газни қайта ишлаш технологияси», «Нефт ва нефт – газни қайта ишлаш технологияси», «Касбий таълим», йўналишида таҳсил олаётган талабалар шунингдек касб–хунар коллежларининг Нефт ва газни қайта ишлаш, Нефтни кимёвий ишлаб чиқариш, Нефт ва қудуқларини бурғулаш, Нефт, газ маҳсулотларини ташиш ва сақлаш, Ёнилғи мойлаш материаллари, мутахасислиги бўйича таҳсил олаётган талабалар ҳамда нефт ва газни қайта ишлаш заводларида ишлайдиган техник муҳандис ходимлар фойдаланишлари мумкин.

## **ТАҚРИЗЧИЛАР:**

Бухоро Тиббиёт институти  
профессори, кимё фанлари доктори: **О.М.Ёриев**

Бухоро Давлат университети  
профессори, техника фанлари доктори: **М.Р.Амонов**

Бухоро муҳандислик-технология институти  
профессори, кимё фанлари доктори: **Ҳ.Б.Дўстов**

## С Ў З Б О Ш И

Мустақил Ўзбекистонимизнинг тобора юксалиб бораётган халқ хўжалигининг барча соҳалари, жумладан беҳисоб кимёвий хом ашёлар: нефт ва табиий газларни мўллигини кўзда тутиб, Республикамизда Мустақиллик даврида бир неча йирик кимёвий заводлар барпо этилди: Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи, Муборак газни қайта ишлаш заводи, Шўртан газ–кимё мажмуаси. Шу вақтга қадар нефт ва газ кимёси фанини ўрганишда республикаимизнинг олий ўқув юртлари талабаларига ўзбек тилида дарслик ёритилмаган эди. Шу сабабли олий ўқув юртларининг, кимё–технология факультетларида нефт ва газни қайта ишлаш йўналиши талабалари учун ўзбек тилида дарслик ёзиш зарурияти туғилди.

Ушбу дарслик олий ўқув юртларининг талабаларига мўлжалланган бўлиб, унда нафақат нефт ва газ кимёси балки, уларни қайта ишлашнинг асосий кимёвий жараёнлари тўла баён этилган. Шунингдек, нефт ва газнинг келиб чиқиши тўғрисидаги назариялар, турли синфдаги бирикмалар ҳамда нефт таркибидаги алканлар, цикланлар, аренлар, гетероатомли бирикмалар ва минерал компонентлар таркиби ва хусусиятлари ёритилиб, термик ва термокаталитик жараёнларда нефт ва газ ўзгаришининг асосий реакция ва кинетикаси келтирилган.

Дарслик, нефт ва нефт–газкимё саноати технологияси йўналиши Давлат таълим стандарти бўйича бакалавр даражасига қўйилган билим ва кўникмалардан келиб чиқиб тайёрланган бўлиб, у йигирма бобдан таркиб топган. Унда нефт ва газ саноати тўғрисидаги умумий маълумотлар–у, нефт таснифи, уларнинг таркиби ва компонентларга ажратиш усулларида тортиб, қайта ишлашнинг гидрогенизацион жараёнлари, уларни тозалаш, ёқилғи ва мойларнинг таркиби ва эксплуатацион хоссаларига алоҳида боблар кўринишида батафсил баён қилинган.

Муаллифлар дарслик қўлёзмасини ўқиб чиқиб, ўзларининг қимматли маслаҳатларини берган ЎзФА академиги М.Асқаровга, Бухоро Давлат университети профессори техника фанлари доктори М.Р. Амоновга, кимё фанлари доктори проф. О.М. Ёриевга, Бухоро муҳандислик-технология институти профессори кимё фанлари доктори Ҳ.Б.Дўстовга ўзининг чуқур миннатдорчилигини изҳор қилади.

Шунингдек, муаллифлар дарсликни қисқа муддатда нашрга таёрлашда катта ёрдам берган М.Ж.Махмудов ва Ҳ.С.Фозиловларга ташаккур изҳор этадилар

Ушбу дарслик нефт ва газ кимёси фанидан дастлабки нашр бўлганлиги сабабли айрим камчиликлардан холи эмас. Шунинг учун муаллифлар дарслик ҳақидаги барча фикр ва мулоҳазаларни самимият билан қабул қиладилар.

*Муаллифлар*

## К И Р И Ш

Ҳозирги вақтда Мустақил Ўзбекистон республикасини иқтисодини нефт маҳсулотлари билан таъминлаш вазифаси турибди. Шунинг учун автомобиль ва трактор паркларини ёқилғи ва сурков мойлар билан таъминлаш, нефтни қайта ишлаш саноати олдига катта вазифаларни қўяди.

Нефтни қайта ишлашни чуқурлаштириб, мотор ёқилғиларини ва мойларини миқдорини кўпайтириш ва сифатини яхшилаш, кимё саноати учун хом-ашёни ишлаб чиқаришни талаб қилади.

Юқоридаги вазифаларни бажариш учун нефтни қайта ишлаш заводларида (НҚИЗ) каталитик крекинг, гидротозалаш, гидрокрекинг, гидридлаш ва гидроизомерлаш жараёнлари ёрдамида амалга оширлади. Юқорида келтирилган жараёнлар ёрдамида нефт фракциялари таркибидаги гетероатомли бирикмалар ва металлоорганик бирикмалардан тозаланиб ёқилғи ва мой фракциялари таркибидаги углеводород бирикмалари таркибини мувофиқлаштириб, ҳозирги замон техника талабларини қондириш мумкин.

Ушбу дарслик бўйича назарий асос шаклланишини: келгусида ўтиладиган «Нефт ва газ кимёси» фанини ўзлаштириш учун назарий асос тайёрлашни таъминлашдан иборатдир.

Дарсликда –нефт, газ ва газ конденсатларининг элемент ва кимёвий таркиби;

–уларни ташкил қилган барча бирикмалар ҳақида тўлиқ маълумотлар;

–нефт, газ ва газ–конденсатлари ва улардан олинган маҳсулотларнинг баъзи бир физик хусусиятларини лаборатория мосламалари ёрдамида аниқлаш усуллари;

–нефтан олинган мотор ёқилғиси ва мойларни эксплуатация хусусиятлари ҳақидаги маълумотлар;

–нефт ва газ маҳсулотларининг юқори ҳарорат (термик крекинг, пиролиз жараёни), катализаторлар таъсирида углеводород таркибларини қандай йўналишда ўзгариш жараёнлари;

–нефт ва газ маҳсулотлари таркибларини аниқлаш ва тозалаш усуллари тўла ёритилган. Дарслик йигирма бобдан иборат:

Биринчи бобда– Нефтни пайдо бўлиши ҳақидаги назариялар. Нефтни пайдо бўлиши ҳақидаги органик ва анорганик назариялар. Нефтнинг органик бирикмалари. Нефт углеводородларининг ҳосил бўлиши. Тўғри занжирли ва тармоқланган занжирли алканлар. Изопреноид углеводородлар. Ҳалқали алканлар. Аренлар ҳақида батафсил тушунча берилган.

Иккинчи бобда– Нефт–газнинг физикавий–кимёвий хоссалари. Нефт ва нефт маҳсулотларининг физикавий хоссалари: зичлик, молекула массаси, ковушқоқлик, қотиш, хираланиш ва кристаллга тушиш ҳароратлари; ўт олиш, алангаланиш ва ўз–ўзидан алангаланиш ҳароратлари; нурни синдириш хусусиятлари ёритилган.

Учинчи бобда– Нефт ва газни компонентларга ажратиш усуллари ва уларнинг таркибини ўрганиш. Ҳайдаш, азеотроп ва экстрфаол ректификация. Абсорбция. Адсорбция. Кристаллизациялар берилган.

Тўртинчи бобда– Нефтни таркибидаги ароматик углеводородлар (аренлар) ва аралаш тузилишдаги бирикмалар. Аренлар. Аренларни нефт кимёси синтезида ишлатилиши схематик кўринишда берилган.

Бешинчи бобда– Нефт таркибидаги алканлар. Алканларнинг нефт ва нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган «йўлдош» газларнинг таркибидаги умумий миқдори. Газ холидаги алканлар тўғрисида фикр юритилган

Олтинчи бобда– Нефтни таркибидаги ҳалқали алканлар. Бир ҳалқали алканлар. Циклопентан ва циклогексанлар қаторига мансуб ҳалқали алканлар, кўп ҳалқали алканлар. Ҳалқали алканларнинг хоссалари келтирилган.

Еттинчи бобда– Нефтни таркибидаги ароматик углеводородлар (аренлар) ва аралаш тузилишдаги бирикмалар. Аренлар. Аренларни нефт кимёси синтезида ишлатилиши кенг ёритилган.

Сақизинчи бобда– Нефтни таркибидаги гетероатомли бирикмалар. Нефтни таркибидаги кислородли бирикмалар, уларнинг хоссалари, бу бирикмаларни нефт маҳсулотларининг сифатига таъсири, нефт маҳсулотларини кислородли бирикмалардан тозалаш усуллари. Нефтни таркибидаги олтингугуртли, азотли бирикмалар, бирикмалар, уларнинг хоссалари, бу бирикмаларни нефт маҳсулотларининг сифатига таъсири, нефт маҳсулотларини олтингугуртли ва азотли бирикмалардан тозалаш усуллари. Нефтдаги смоласимон ва минерал моддалар олиниши келтирилган.

Тўққизинчи бобда– Нефт углеводородларини иссиқлик таъсирида ўзгариши. Газ муҳитида иссиқлик таъсирида содир бўладиган жараёнлар. Углеводородларни газ муҳитида иссиқлик таъсирида ўзгариши. Суюқ муҳитда иссиқлик таъсирида содир бўладиган реакцияларни ўзига хос моҳияти ва газ қонунлари батафсил ёритилган.

Ўнинчи бобда– Ёқилғилар, юқори октанли компонентларни синтез қилиш.  $C_4$ – $C_6$  алканларни изомерлаш. Изомерлаш реакцияларини термодинамикаси, кинетикаси ва механизми. Изомерлаш катализаторлари берилган.

Ўн биринчи бобда– Нефтнинг углеводородларини ва уларнинг ҳосилаларини оксидлаш. Оксидлаш реакциясининг механизми. Алканларни, ҳалқали алканларни, алкенларни, аренларни оксидланиши ёритилган.

Ўн иккинчи бобда– Нефтни қайта ишлашдаги гидрогенизацион жараёнлар. Водород ва катализаторлар иштирокида содир бўладиган реакцияларни классификацияси. Гидрогенлаш реакциясини термодинамикаси ва катализаторлари. Гидрокрекинг жараёнлари батафсил ёритилган.

Ўн учинчи бобда– Термик жараёнларнинг назарий асослари, Газли фазада углеводородларнинг термик ўзгаришлари, Пиролиз, Суюқ фазадаги термик реакцияларнинг хусусиятлар, Нефт коксининг ҳосил бўлиши, Нефт ва нефт фракциялари термик қайта ишлашнинг саноат жараёнлари берилган.

Ўн тўртинчи бобда– нефт ва углеводородларининг термокаталитик ўзгаришлари, Катализ ва катализаторлар тўғрисида умумий маълумотлар мавжуд.

Ўн бешинчи бобда– Нефтни қайта ишлашда гидрогенлаш жараёнлари, гидрогенлаш жараёнларини синфланиши (классификацияси), Нефт ва нефт маҳсулотларини гидротозалашни тўлиқ келтирилган .

Ўн олтинчи бобда– нефт маҳсулотларини тозалаш, тозалашнинг мақсади ва усуллари. Кимёвий тозалаш усуллари, адсорбцион ва каталитик тозалаш усуллари, танлаш қобилиятига эга эритувчиларни қўллаш билан тозалаш усуллари, тозалашнинг мақсади ва усуллари, кимёвий тозалаш усуллари, адсорбцион ва каталитик тозалаш усуллари, танлаш қобилиятига эга эритувчиларни қўллаш билан тозалаш усуллари афзаллиги тўғрисида маълумот берилган.

Ўн еттинчи бобда– ёқилғи ва мойлар асосий турларининг таркиби ва эксплуатацион хоссалари, нефт маҳсулотларининг синфланиши, бензинлар, ҳаво-реактив двигателлари учун ёқилғилар, дизел ёқилғилар, газтурбинли, печ ва қозонхона ёқилғилари, суюқлантирилган газлар, нефт мойлари, парафинлар ва церезинлар, ароматик углеводородлар, нефт битумлари, нефт кокси, пластик суркамалар, турли вазифали нефт маҳсулотлари тўғрисида фикр юритилган.

Ўн сакizinчи бобда– Нефт ёқилғиси ва мойларга присадкалар, присадкалар тўғрисида умумий маълумотлар, нефт маҳсулотлари учун турли присадкаларни олиниши усуллари келтирилган.

Ўн тўқизинчи бобда– нефт ва газдан олинган маҳсулотлар таркибини текшириш усуллари, нефтни текшириш усуллари, нефт хоссаларини эритма ҳолида ўрганиш, нефт ва газдан олинган органик моддалардаги элемент ва функционал гуруҳларни сифат таҳлили, нефт ва газдан олинган

юқори молекулали моддалар таркибидаги функционал гуруҳларни аниқлаш, нефт ва нефт маҳсулотлари таркибини миқдорий таҳлилига бағишланган.

Йигирманчи бобда– нефт кимёси ва атроф муҳитни муҳафаза қилиш муаммолари, нефт ва газни қайта ишлаш корхоналарида экологик муаммолар ва уларни ечими тўғрисида фикр юритилган.

# I–БОБ

## НЕФТ ВА ГАЗ САНОАТИ ҲАҚИДА МАЪЛУМОТ

### 1.1–§. Ўзбекистонда нефт ва газни қайта ишлаш технологиясининг вужудга келиши ва ривожланиши

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. Республикамизда 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 биргаликда ташқи бозорга ҳам маҳсулот чиқариш кўзда тутилган эди.

Умуман, 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.

Маҳсулот 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 қувватига эга қурилмалар мавжуд. 1996 йил Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи чет эл илғор технологиялари (Япония) асосида қайта реконструкция қилинди. Ҳозирда заводда нефт маҳсулотларини 50 дан ортиқ хили ишлаб чиқарилади.

Республикамизда нефтни қайта ишлаш билан биргаликда табиий газни қайта ишлаш соҳасига ҳам катта эътибор берилди. 1971 йил декабрда Муборак газни қайта ишлаш заводи биринчи навбати ишга туширилди. Завод асосан халқ хўжалиги учун энг арзон ёқилғи, табиий газ етиштириб беради. Заводнинг дастлабки қуввати йилига 5 млрд. м<sup>3</sup> газни қайта ишлашдан бошланган. 1978–80 йилларда заводнинг иккинчи ва учинчи навбатлари ишга туширилиб, умумий қувват йилига 10 млрд. м<sup>3</sup> ни ташкил этди. 1984 йил тўртинчи навбати ишга туширилди ва умумий қувват йилига 25 млрд. м<sup>3</sup> ни ташкил этди. Ҳозирги вақтда умумий қувват



йилига 30 млрд. м<sup>3</sup> ни ташкил этади. Муборак газни қайта ишлаш заводи хом ашё манбалари асосан юқори олтингугуртли (4,5–5,0 %) Ўртабулок, Денгизкўл–Хаузак, Сомонтепа конлари ва кам олтингугуртли (0,08–0,3 %) Култак, Зеварда, Помук, Алан газ конларидир. Заводнинг асосий маҳсулотлари табиий газ, техник олтингугурт, барқарорлаштирилган конденсат ва суюлтирилган газ ҳисобланади.

Табиий газдан асосан полимер материаллар полиэтилен, поливинилхлорид, нитрил, акрил кислота ва ундан халқ хўжалиги учун жуда зарур бўлган нитрон толаси олинади.

Истиклол йилларига келиб, 1997 йилда газ конденсатини қайта ишлашга мўлжалланган чет эл илғор замонавий технологиялардан бири Франция «Текнип» компанияси технологиясига кўра Бухоро вилояти Қаралбозор туманида Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи ишга туширилди. Заводда нефт 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 УҚда 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, топка мазутларини 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, «Устюртгаз» УШК, «Кўкдумалокгаз» ҚҚ, «Ҳисорнефтегаз» ҚҚ, «Шўртангазмаҳсулот» ҚҚ, «Жарқўрғон нефтни қайта ишлаш» ҚҚ, «Uz Gazoil» ОХЖ, «Uz–Kor–Gas» ОХЖ ҚҚлар томонидан етказилиб турилади.

Қуйида ҳозирги кунда Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида ишлаб чиқарилаётган маҳсулотлар тавсифи ва физик-кимёвий кўрсаткичлари келтирилган.

*АИ-80 ва АИ-91 навли этилланмаган автомобил бензинлари тавсифлари*

№	Асосий кўрсаткичлар	АИ-80 автобензини TSh 39.3-203:2004	АИ-91 автобензини TSh 39.3-200:2003
1	Детанацион барқарорлиги: Октан сони, кам эмас	80,0	82,5
2	Бензин дм <sup>3</sup> даги кўрғошин		

	концентрацияси, г кўп эмас	0,0013	0,010
3	Фракцион таркиби: ҳайдашни бошланиш ҳарорати, °С, кам эмас	35	35
	Бензиннинг 50% ҳайдалиш ҳарорати, °С, юқори эмас	120	120
	Қайнаш ҳарорати охири, °С, юқори эмас	215	215
4	Бензин тўйинган буғ босими, кПа, кўп эмас	66,7	66,7
5	Олтингугурт масса миқдори, °С, юқори эмас	0,05	0,05
6	Бензолни ҳажмий қисми, °С, юқори эмас	5,0	5,0

*Реактив дивигателлар учун авиация ёқилғиси ТС-1 (ГОСТ 10227-86) тавсифи*

Т.р.	Асосий кўрсаткичлар	стандарт
1	Зичлиги 20 °С да, кг/м <sup>3</sup> , кам эмас	775
2	Фракцион таркиби:	
	Ҳайдалишнинг бошланғич ҳарорати, °С, кўп эмас	150
	10% ҳайдалиш ҳароарти, °С, кўп эмас	165
	50% ҳайдалиш ҳароарти, °С, кўп эмас	195
	90% ҳайдалиш ҳароарти, °С, кўп эмас	230
	98% ҳайдалиш ҳароарти, °С, кўп эмас	250
3	Қуйи ёниш иссиқлиги, кДж/кг, кам эмас	42900
4	Тутамасдан ёниш баландлиги, мм, кам эмас	25
5	Ёпиқ тигелда алангаланиш ҳарорати, °С, паст эмас	28
6	Кристалланиш бошланғич ҳарорати, °С, юқори эмас	-50
7	Ароматик углеводородлар масса миқдори, %, кўп эмас	22
8	Меркаптан олтингугурт масса миқдори, %, °С, кўп эмас	0,005

*Джет А-1 газотрубинали дивигателлар учун авиация ёқилғиси  
(O'zDSt 1117:2007)*

Т.р.	Асосий кўрсаткичлар	стандарт
1	Ароматик углеводородлар масса миқдори, %, кўп эмас	0,003
	Меркаптан олтингугурт масса миқдори, %, °С, кўп эмас	
	Доктор намунаси	манфий
2	Ёпиқ тигелда алангаланиш ҳарорати, °С, паст эмас	38
3	Музлаш ҳарорати, °С, паст эмас	-47,0
4	Қуйи ёниш иссиқлиги, мДж/кг, кам эмас	42,80
5	Тутамасдан ёниш баландлиги, мм, кам эмас	25
6	Джефтот қурилмасида 260 °С да 2,5 соат давомида	3,3 (25)

	термооксидланишга барқарорлиги: Босимнинг камайиши кРа (мм Hg), кўп эмас	
	FSTM Калориметрик шкала бўйича трубани ажратиш номери, кам	3
7	Солиштирма электр ўтказувчанлик ёқилғи учун, pS/m: антистатик кўндирма, чегараси	50-600
	Кўндирмасиз, кўп эмас	10
8	Мойлаш қобиляти (доғнинг ёйилиш диаметри), мм, кўп эмас	0,85

*ЭКО Ё ёзги ва ЭКО Қ (O'zDSt 1134:2007) қишги дизел ёқилғилари тавсифи*

Т.р.	Асосий кўрсаткичлар	ЭКО Л	ЭКО З
1	Цетан сони, кам эмас	50,0	50,0
2	Зичлиги 20 °С да, кг/м <sup>3</sup> , кам эмас	860	860
3	Фракцион таркиби: 50 % ҳайдалиш ҳарорати, °С, юқори эмас	280	280
	90 % ҳайдалиш ҳарорати, °С, юқори эмас	360	360
4	Қотиш ҳарорати, °С, юқори эмас	-10	-25/-35/-45
5	Лойқаланиш ҳарорати, °С, юқори эмас	-	-5/-15/-35
6	Филтрланиш ҳарорати чегараси, °С, юқори эмас	-	-15/-25/-35
7	Олтингугурт масса миқдори,% I тур	0,10	0,10
	II тур	0,05	0,05
	III тур	0,01	0,01
8	Ёлиқ тигелда алангаланиш ҳарорати, °С, паст эмас -газ турибинали ва тепловоз ва параход дизеллар учун	62	62
	-умумий мақсадлар учун дизеллар	40	40

*Буг қозони ва технологик қурилмалар учун ёқиладиган 100 маркали мазут  
(ГОСТ 10585-99) тавсифи*

Т.р.	Асосий кўрсаткичлар	стандарт
1	Қовушқоқлик 80 °С да, кўп эмас, солиштирма	8,0
	Ёки кинематик қовушқоқлик, м <sup>2</sup> /с. (сСТ)	59,0 · 10 <sup>-6</sup> (59,0)
2	Кул миқдори мазут учун, %, кўп эмас	
	Кам кулли	0,04
	кулли	0,12
3	Механик аралашмаларнинг масса миқдори,% кўп эмас	0,5

4	Очиқ тигелда алангаланиш ҳарорати, °С да, кам эмас,	90
5	Қотиш ҳарорати, °С да, юқори эмас,	10
	Нефт парафинларидан олинган мазут учун	25
6	Ёниш иссиқлиги (қуйи), кДж/кг, кам эмас	
	Мазутнинг турлари учун	
	I,II,III ва IV	40740
	V,VI ва VII	39900

*Лак бўёқ саноатида ишлатиладиган С 4 -135/220 углеводородли эритувчи тавсифи*

Т.р.	Асосий кўрсаткичлар	стандарт
1	20 °С ли зичлиги, г/см <sup>3</sup> ,	0,754-0.820
2	Фракцион таркиби:	
	Дастлабки қайнаш ҳарорати °С, паст эмас.	135
	200 °С да ҳайдалиши, %, кам эмас	98
	Колбадаги қолдиқ, %, кўп эмас.	2,0
3	Очиқ тигелда чакнаш ҳарорати, °С, паст эмас	30
4	Ксилол бўйича учувчанлик, г	2,0-4,5

*Маъиший хизмат истеъмоли ва саноат мақсадларда ёқилги сифатида СПБТ углеводородли сиқилга газ (ГОСТ 20448-90) тавсифи*

Т.р.	Асосий кўрсаткичлар	стандарт
1	Компонентларнинг масса миқдори,%, бутанлар ва бутиленлар йиғиндиси, кўп эмас	60
2	20 °С даги суюқ қолдиқ ҳажмий миқдори,%, кўп эмас	1,6
3	Водород сульфид ва меркаптанли олтингугурт масса миқдори, %, кўп эмас	0,013
	Водород сульфид миқдори, г	0,003

Республикада 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 дунёнинг 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.», «Тоуо 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 полиэтилен чикарилди.

Майдони 150 гектар бўлган Шўртан Газ Кимё Мажмуаси Қашқадарё вилоятидаги Шўртан газ конлари базаси асосида қурилган бўлиб, бу конлардан Республикада қазиб олинган табиий газнинг 30 % олинади.

Шўртан газ кимё мажмуаси умумий қуввати йилига 4,2 млрд. м<sup>3</sup> табиий газни қайта ишлашга мўлжалланган бўлиб, улар асосида– донатор полиэтилен ( 125 минг тонна); – суюлтирилган газ ( 137 минг, тонна); – газконденсати ( 103 минг тонна); – донатор олтингугурт ( 4 минг тонна) ишлаб чиқарилапти. 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 Овропа мамлакатлари (Италия, Голландия, Польша, Венгрия, Туркия), Осиё (Эрон, Покистон, Хитой) ва МДҲ давлатлари (Россия, Украина, Озарбайжон, Қирғизистон, Тожикистон) га экспорт қилинмоқда.

«Ўзбекнефтегаз» МХК «Petronas» (Малайзия) ва «Sasol» (ЖАР) билан ҳамкорликда Шўртан ГKM тозаланган метани базасида GTL технологияси бўйича синтетик суюқ ёқилғи ишлаб чиқарувчи кўшма корхона қурилиши, 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. Бу эса, Евро–4 ва Евро–5 стандартларига жавоб берувчи дизел ёқилғиси, керосин, нафта ва суюлтирилган газ ички бозор ва экспортга чиқарилиши режалаштирилган.

Ҳозирги вақтда Республикамизда ёқилғи энергиясига бўлган талабни тўла қондиришда «Ўзбекнефтегаз» Миллий холдинг компанияси асосий ўрин тутди. Компания 154 корхона ва ташкилотни ўз ичига олиб, улардан 87 таси акционерлик ҳамда 67 таси давлат корхоналаридир.

«Ўзбекнефтегаз» тизимида 8 та йирик компания фаолият юритади: «Ўзгеонефтгаз қазиб чиқариш», «Ўзнефтгаз-бурғалаш», «Ўзнефтни қайта ишлаш», «Ўзнефтмаҳсулот», «Ўзнефтгазқурилиш» ва бошқалари нефт ва газ саноатида муҳим рол ўйновчи компаниялардир, яъни «Ўзнефтгазмаш», «Ўзнефтгазҳимоя-таъминот», «Ўзнефтегазалоқа», «Ўзташқинептегаз».

Ҳозирда Республикамизда жаҳон сифат андозаларига мос келувчи тайёр нефт маҳсулотларини ташқи бозорга чиқарилапти.

**Ўзбекистонда нефт кимёси ривожланиши тарихига ҳисса қўшган олимлар.** Ўзбекистонда биринчи нефтни 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 кўмитаси ташкил этилди ва унинг негизида 1940 йил январда Ўзбекистон фанлар академияси ташкил топди. Фанлар Академияси таркибига Кимё институти ҳам кирди, бу институтда нефтнинг углеводород таркибини аниқлаш ва нефт маҳсулотларини сифатини яхшилаш усулларини ишлаб чиқиш бўйича муҳим илмий изланишлар олиб борилди.

1941-1945 йилларда Ўзбекистондаги нефтларни ўрганиш бўйича гуруҳ ташкил этилди. Уриш даврида кимё институтида Н.Д. Рябова раҳбарлигида суяқ ёқилғиларни олиш ва уларни ўрганиш лабораторияси ташкил этилди. 1943 йил ноябрида 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 нефтнинг 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.

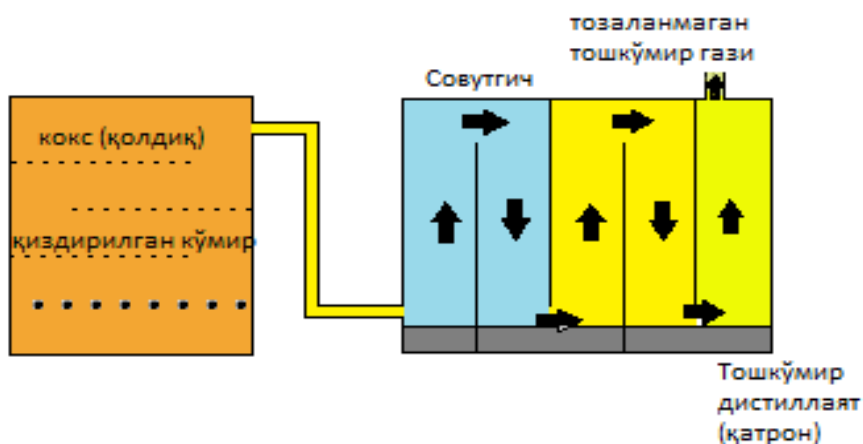
Ҳозирги вақтда Республикамиз нефт кимёси ва технологияси ривожига кўплаб олимлар ўз ҳиссаларини қўшмоқдалар.

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, профессор О.М. Ёриев нефт ва нефт маҳсулотлари учун гетероҳалқали бирикмалар асосида депрессор қўндирмалар синтези ва уларнинг тадқиқи бўйича илмий изланишлар самарали олиб борилмоқда

## **1.2–§. Нефт кимёси синтезнинг хом ашёси ва типик кимёвий технологик жараёнлар**

Органик бирикмаларни ишлаб чиқариш қадимдан бошланган, аммо у узок йиллар давомида табиий материаллар таркибидаги маҳсулотларни (қанд–шакар, скипидар, ўсимлик ва ҳайвон мой ва ёғлари ва бошқалар) ажратиб олишга асосланган ёки мураккаб табиий маҳсулотларни оддий

моддаларга (озик–овқат маҳсулотларини спирт ва сирка, ёғларни совун ва глицерингача) парчалашга асосланган эди. XIX асрнинг ўрталарига келиб органик кимё таракқиётида йирик муваффақиятлар қўлга киритилди. А.М.Бутлеровнинг органик моддаларнинг тузилиш назарияси яратилди, физикавий кимёвий ва техник фанларнинг ютуқлари, тошкўмирни кокслашдан ҳосил бўлувчи қўшимча маҳсулотларга асосланган хом ашё базасини яратилиши ва бошқалар, органик синтезнинг пайдо бўлишига, яъни оддий моддлардан мураккаб моддаларни олишга олиб келди. Органик кимёнинг дастлабки ютуқлари табиий материалларни (табиий бўёқлар, дори–дармонлар, хид берувчи моддалар) синтетик моддаларга алмаштиришга қаратилди. Кейинчалик эса аста – секинлик билан табиатда учрамайдиган (портловчи моддалар, юқори молекулали бирикмалар) бирикмаларни синтезлашга қаратилган. Ўтган асрнинг 30–50 йилларда табиий газ ва нефт қазиб олиш, ҳамда уни қайта ишлаш соҳасидаги улкан муваффақиятлар органик синтезнинг гуркираб ривожланиши учун мустақкам хом ашё базасини яратди. Тошкўмир хом ашёсининг нефт маҳсулотлари ашёсига алмаштиришга бўлган мойиллик 1.1–расмда яхши ифодаланган.



*1.1.–расм. Тошкўмирни деструкциялаш қурилмаси*

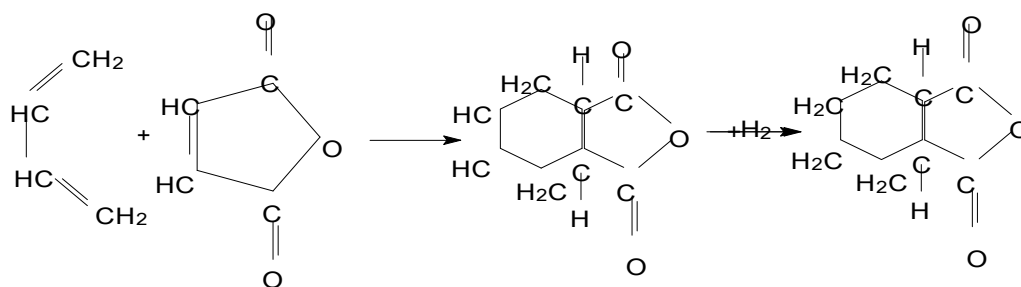
Бундай алмашилиш жараёнида янги нефт кимё синтези деб аталувчи термин пайдо бўлди. Бу синтезнинг янги хом ашё базасига асосланганлигини кўрсатади холос, бирор маҳсулотни қандай хом ашёдан (тошкўмир хом ашёсидан ёки нефт хом ашёсидан) фойдаланиб синтезланишидан қатъий назар уларни ишлаб чиқаришда принципиал фарқ бўлмайди. Органик синтез саноати хом ашё сифатида: галогенлар ва уларнинг бирикмаларидан, кислоталар, оксидлар, ишқорлар, аммиак, водород, сув, ҳаво ва бошқалардан фойдаланилади. Бу моддалар органик маҳсулотларига турли атомлар ва гуруҳларни киритиш учун, бир моддани

бир қанча бошқа моддаларга айлантириш учун, индивидуал моддаларни ажратиб олиш ва тозалаш учун фойдаланилади.

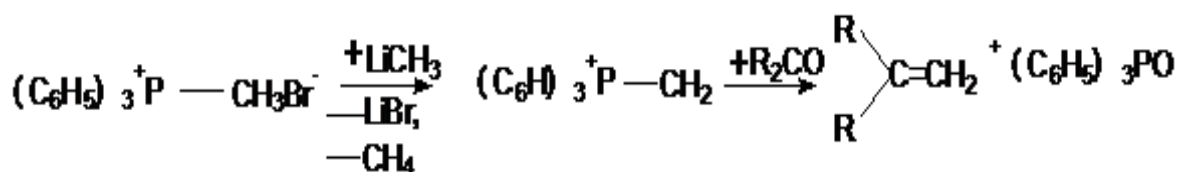
Органик синтез ўз тараққиётининг бошланғич этапларида охириги асосий маҳсулот билан оралик ярим маҳсулотлар (алкенлар, галогенли ҳосилалар, спиртлар, альдегидлар, кетонлар, феноллар, аминлар ва бошқалар) ишлаб чиқаришни кўшиб олиб борди. Кейинчалик органик синтездан бир қанча ўзига хос ишлаб чиқаришлар: пластмассалар, синтетик каучуклар, кимёвий толалар, бўёқлар, дори–дармонлар технологиялари ажралиб чиқди. Хозирги замон органик синтез саноати икки муҳим мақсадга қаратилган.

1) кенг кўламли ишлаб чиқариш, бунда (ўн ва юз минг тонналаб ишлаб чиқарилади) саноатнинг бошқа тармоқлари учун ярим маҳсулотлар (масалан, юқори молекулали бирикмалар учун мономерлар) ишлаб чиқарилади.

2) бир қанча тайёр маҳсулот (ювиш воситалари, кимёвий заҳарли бирикмалар, эритувчилар ва бошқалар) ишлаб чиқариш. Бугунги кунда органик синтез маҳсулотларидан у ёки бу даражада фойдаланмайдиган халқ хўжалигининг бирор тармоқи йўқ. Органик синтез саноатидаги тараққиёт маълум даражада янги реакцияларни кашф этилиши ва уни ишлаб чиқаришга тадбиқ этилишига боғлиқ. Кўпинча принципиал янги реакция органик кимёдан янги даврни бошлаб беради. Масалан, 1928 йилда 1–4 ҳолатда боғланган диен системаларига иккиламчи ва учламчи боғланиш (диенофиллар) тутган моддаларнинг бирикиб олти аъзоли цикллар ҳосил қиладиган диен синтези реакцияси (О.Дильс ва, К.Альдер) очилган эди.



Бу реакция турли–туман циклик бирикмалардан тортиб то мураккаб полициклик системалар, масалан, стероид ва сўнгра гетероциклик системалар каби кўпинча янги синтетик моддалар олишнинг асоси бўлиб қолди. Виттиг реакцияси олефинлар синтез қилишнинг янги усулини асоси бўлиб қолди.





Улар эса кўпгина маҳсулотлар ишлаб чиқариш учун ажойиб хом ашё хисобланади. Фазалараро катализдан фойдаланиш органик синтез тараққиётида янги босқич бўлди, бунда реакцион аралашмага махсус моддалар-фазалараро кўчирадиган катализаторлар (аммонийли, фосфонийли тузлар, краун-эфирлар) кўшилади. Бу моддалар, масалан, анионларни сувли ёки қаттиқ фазада органик фазага кўчиришга ёрдам беради, у ерда булар реакцияга киришади. Фазалараро катализаторлар самара берадиган реакциялар сони жуда кўп ва улар карбонийонлар иштирокидаги (Кляйзен, Михаэль, Виттиг, Хорнер ва бошқаларнинг реакциялари, С–алкиллаш, бирикиш реакцияси ва бошқалар) барча реакцияларни ўз ичига олади. Фазалараро катализнинг оксидланиш реакцияларида қўлланилиши истиқболли ҳисобланади, бунда органик модда сувда оксидловчи эса органик эритувчида эримайди. Масалан, бензолда эримайдиган калий перманганат оз миқдорда краун-эфир кўшилганда таркибида  $MnO_4^-$  иони бўлган кучли оксидловчи бўлиб хизмат қиладиган малинали бензол деб аталувчи моддани ҳосил қилади.

Айниқса, элемент органик бирикмаларнинг (1926 йилда боразол, 1963 йилда карборон ва унинг аналоглари  $600\text{ }^{\circ}C$  гача иссиқликка чидамли, силиконлар, силиконли каучук  $-60$  дан  $+200\text{ }^{\circ}C$  гача чидамли, фосфорорганик бирикмалар, фторорганик бирикмалар, масалан, тефлон  $400\text{ }^{\circ}C$  гача иссиқликка чидамли) синтезланиши органик синтез маҳсулотлари ишлаб чиқаришга кенг йўл очиб берди.

Органик синтезга, чиқарадиган маҳсулот турларининг (ассортиментини) тўхтовсиз кенгайтира бориш ва янгилаб бориш билан динамик ривожланиб, ўсиб бориш характерлидир, яъни янги қурилмалар ва жараёнларни, мукамал технологияни ишлаб чиқаришга киритиш, автоматлаштириш ва механизациялаштиришнинг самарадорлиги юқори бўлган воситалари билан ишлаб чиқаришни жихозлаш ва шу кабилар. Органик синтез саноатнинг яқин келажадаги вазифаси бу ишлаб чиқаришнинг энергияга булган талабини камайтириш. Атроф муҳитга зарарли таъсирини камайтириш мақсадида хомашёни қайта ишлашнинг самарадорлигини ошириш ва чиқинди миқдорини камайтиришдан иборатдир. Органик синтез маҳсулотларини саноат миқёсида ишлаб чиқириш учун хар хил реакциялардан: галогенлаш, сульфоллаш, нитроллаш, оксидланиш–кайтарилиш гидрогенлаш ва дигидрогенлаш гидратлаш ва дегидратлаш, циклизициялаш, изомеризациялаш, конденсатланиш, померланиш: этерификация алкиллаш ва бошқалардан кенг фойдаланилади. Бунда оддий моддалардан анча мурракаб булган моддалар олинади (углерод занжири узайтирилади). Баъзи холларда дастлабки модда молекуласида углерод сонини узгартирмай, унинг тузилишини ва реакцион қобилиятини ўзгартиришга муваффақ бўлинади

ёки дастлабки модданинг углерод занжирини парчалаб янги маҳсулотлар олинади. Кўпчилик органик реакциялар кинетик соҳада яъни кинетикаси ўзгаришига боғлиқ боради ва реакциянинг умумий тезлиги, реакциянинг тезлик тенгламаси билан аниқланади.

$$U = dx/dt = K \cdot cC$$

Жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи  $cC$  реакция тартибини кўрсатувчи кинетик тенгламага асосан, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига тенг. Тезлик константаси эса Аррениус тенгламасига бўй сўнади.

Органик синтез жараёнида бир вақтнинг ўзида бир қанча параллел ва кетма–кет реакциялар боради. Кетма–кет реакцияларда кўпчилик ҳолларда улардан бири жараён тезлигини белгилайди. Жараённинг умумий тезлик константаси  $K$  элементар реакциялар тезлигининг мураккаб функциялари билан ифодаланиши мумкин.

$$K = f(K_1, K_2, K_3 \dots)$$

Мақсадли маҳсулот бўйича (олиниши мақсад қилиб қўйилган маҳсулот) жараённинг селективлиги, асосий ва қўшимча реакциялар тезлик константаларининг нисбатлари билан аниқланади. Шу сабабли органик синтез жараёни интенсифлаштириш учун фақат асосий реакцияни тезлаштирадиган ёки кетма–кет боровчи реактивларнинг меъёрли босқичларини тезлаштирувчи селектив катализаторлардан фойдаланилади. Органик синтезда кимёвий–технологик жараёнларни интенсифлаш усуллари кўллашда кўпчилик ҳолларда дастлабки, охириги ёки оралик бирикмаларини барқарорлаштириш билан чегараланади, чунки улар термик парчаланадилар ёки қўшимча маҳсулотларга айланиб қолади. Бундай ҳолларда жараённинг тезлик константасини ошириш учун катализатор билан бир қаторда турли ион ёки радикал характердаги, фотосинтез, радиацион нурлантириш, лазерли нурлантириш, электросинтез каби турли инициаторлардан фойдаланилади. Масалан, кўпгина мономерларни полимерлаш учун турли хилдаги пероксидлардан фойдаланилади, ювиш воситасининг таркибий қисмларидан бирини олиш учун ультрабинафша нурлар билан нурлантириб, сульфохлорланади, полимерларни «тикиш» ва каучукни вулканлашда радиацион нурлантиришдан фойдаланилади.

Органик синтез саноатнинг муҳим аҳамиятларидан бири яқин йиллар ичида совун, олиф, сурков мойлари, спирт каби ўнлаб маҳсулотлар ишлаб чиқариш учун катта миқдорда озик–овқат маҳсулотлари ишлатилишига чек қўйиш, яъни бу мақсад учун озик–овқат маҳсулотларини нозик маҳсулотларга айлантиришдан иборатдир.

Хозирги замон органик синтез саноати корхоналари хар турли технологик цехларнинг бирлаштирилган комплексидан иборатдир. У

нафақат мақсадли маҳсулотлар ишлаб чиқаради, балки кўпгина қўшимча маҳсулотларни ушлаб қолиш ва қайта ишлаш қурилмаларини ҳам ўз ичига олади.

Органик синтез ўз тараққиётининг бошланғич этапларида охириги асосий маҳсулот билан оралиқ ярим маҳсулотлар (алкенлар, гелогенли ҳосилалар, спиртлар, альдегидлар, кетонлар, феноллар, аминлар ва бошқалар) ишлаб чиқаришни кўшиб олиб борди. Кейинчалик органик синтездан бир қанча ўзига хос ишлаб чиқаришлар: пластмассалар, синтетик каучуклар, кимёвий толалар, бўёқлар, дори–дармонлар технологиялари ажралиб чиқди.

### **1.3–§. Нефт ва газни қазиб чиқариш. Конларда нефтни барқарорлаштириш**

Кондан олинган нефт қайта ишлаш корхонасига юборишдан олдин қатлам сувлари билан минерал тузлардан тозаланади. Нефтдаги қимматли компонентлар йўқолишини камайтириш мақсадида ундаги енгил қайновчи компонентлар – асосан пропан–бутан фракцияси ҳамда қисман пентан фракцияли углеводородлари ҳайдаб олинади. Бу жараён *нефтни барқарорлаштириши* дейилади.

Нефтни дастлабки қайта ишлашда тиниқ (бензин, керосин, реактив ва дизел ёкилғиси) ва қора (мазут, вакуум дистиллатлар, гудрон) нефт маҳсулотларига ҳайдалади. Тиниқ маҳсулотлар чиқишини кўпайтириш мақсадида ҳамда сифатни яхшилаш учун нефт иккинчи бор қайта ишлашга берилади. Номақбул компонент ва аралашмаларни ажратиб олиш мақсадида нефт маҳсулотлари улардан тозаланади. Бунда гидротозалаш ва деметаллаштириш усуллари қўлланилади. Олинган нефт маҳсулотлари сифатини яхшилаш мақсадида уларга махсус моддалар қўшилади.

Нефт ер қаърида ҳажми бир неча куб миллиметрдан миллиард куб метргача ўзгариб, тўплам кўринишида йиғилади. Амалда нефтининг массаси бир неча минг тонна ва ундан ортиқ бўлган нефт уюмлари аҳамиятга эга бўлиб, унда нефт ғовакли ва ўтказувчан (*масалан, қум–тош ҳамда оҳактош*) жинсларда жойлашган бўлади. Нефт уюмлари чуқурлиги 500–3500 м ни ташкил этиб, нефт захираларининг асосий қисми 800–2500 м чуқурликда жойлашган бўлади.

Қадимда нефт очик сув ҳавзаларининг юзасидан йиғиб олиш орқали ёки, қудуқлардаги нефтга шимилган қум ёки оҳактошлардан ажратиб олинган. Нефтни сув ҳавзасидан йиғиб олиш эрамизгача Мидия, Миср ва Вавилонияда амалга оширилган. 1825-йилда Бокуда 120 та қудуқдан 4126 тонна нефт олинган эди.

XIX асрнинг ўрталарида бурғилаш қудуқларидан нефт механик тарзда қазиб олина бошланди. Биринчи нефт қудуғи АКШда 1859 йилда бурғиланган бўлса, Россияда эса 1864 йили Кубанда бурғиланди.

Нефтни ер қаъридан қазиб олиш икки хил энергия ёрдамида амалга оширилади. Улар— ер қатламининг табиий энергияси ва қудуқ ташқаридан бериладиган энергия ҳисобига. Нефт қудуқларини қатлам энергияси ҳисобига ишлатиш усули – *фаввора усули* дейлади. Бу усул қудуқни ишлатишнинг бошланғич даврида, яъни нефт уюмининг босими юқори бўлганда қўлланилади. Қудуқларни ишлатиш усулларининг энг самаралиси *фаввора усули* ҳисобланади. Фаввора усулида ишловчи қудуқлар қудуқ устини гермитиклаш; қудуқ иш тарзини назорат қилиш ва бошқариш; қудуқни босим остида тўлиқ беркитиш имконини берувчи махсус арматуралар билан жиҳозланади.

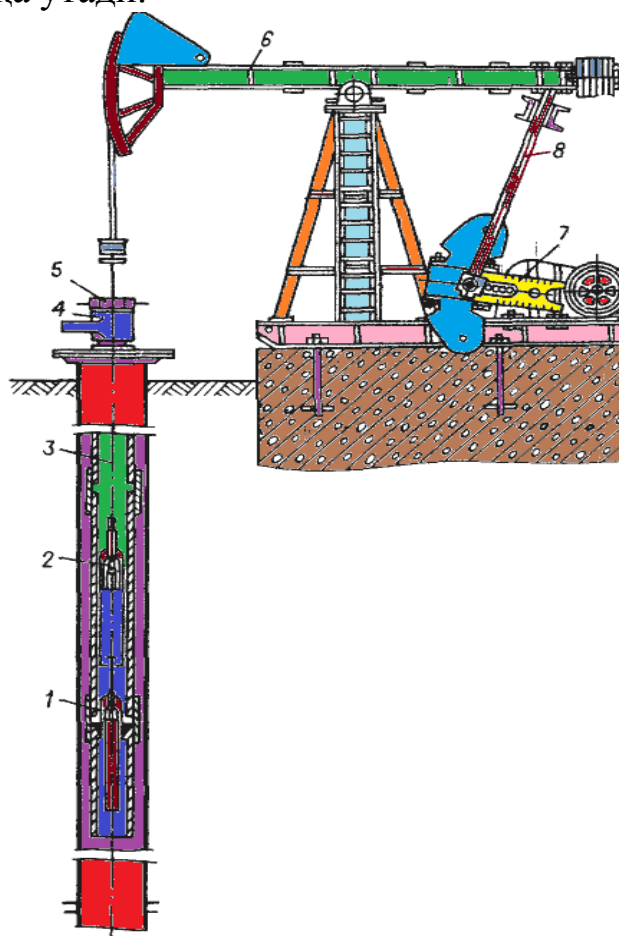
Нефт қазиб олиш эксплуатацион қудуқларда ташқаридан бериладиган энергия ҳисобига чиқарилса, бу усул *механизациялаштирилган* усул дейлади. Механизациялаштирилган усул ўз навбатида икки хил: *компрессорли* ва *насосли* ишлатиш усулларига бўлинади.

Компрессорли усулида нефт қазиб олинадиган қудуққа компрессор ёрдамида газ ҳайдалади. Оқибатда нефтнинг зичлиги камайиб, қудуқни тўлдириб турган суюқлик устунининг қудуқ тубига берадиган босими пасаяди ва унинг қатламидаги босими билан қудуқ туби босимлари орасидаги тафовут ортиб, натижада нефт ер юзига қараб ҳаракатланади. Шунинг учун бу усл Газлифт усули (газ ёрдамида нефтни юқорига чиқарилади) деб ҳам юритилади. Баъзан қудуққа яқин жойлашган юқори босимли газ уюми газидан фойдаланилса бу усул *компрессорсиз Газлифт* усулида ишлатиш дейлади. Айрим конларда қудуқларни газлифт усулида ишлатишда ишчи агент сифатида ҳаводан фойдланилади. Ишчи агент сифатида ҳаводан фойдаланилганда ишлатишнинг бу усули – *эрлифт* деб юритилади. Эрлифт усулида Ғарбий Сибир, Туркманистон, Ғарбий Қозоғистондаги конларининг айрим қудуқлари ишлатилади.

Қудуқларни насосли ишлатиш усулида, насос маълум чуқурликка туширилиб, ташқаридан бериладиган энергия ҳисобига кўпгина нефт қазиб олинади. Конларда ишлатиладиган насослар орасида энг кўп тарқалгани штангали насослардир.

Штангали насос билан нефтни юқорига кўтариш учун қудуқ ичига цилиндр ва сўрувчи клапанли (1) қувур туширилади. Цилиндрда ҳайдовчи клапанли юқори ва қуйи плунжер дам берадиган клапан (2) билан тепага ҳаракатланганда дам берадиган клапан ёпиқ бўлади, чунки уни насос қувуридаги суюқлик босиб туради, сўрувчи клапан эса очик бўлади.

Плунжер пастга ҳаракатланганда пастки сўрувчи клапан бекилади, тепадаги дам берувчи клапан эса очилади. Суюқлик цилиндрдан плунжер устидаги бўшлиққа ўтади.



**1.2.-расм . Нефтни штангали чуқурлик насоси билан қазиб олиш қурилмаси схемаси:** 1–сўрувчи клапан; 2– дам бериш клапани; 3– насос штангалари; 4– уч томон ўтказгичи; 5–салник; 6–балансир; 7,8– кривошип–шотун механизми; 9– двигател.

Нефт секин-аста кўтарилиб, ер юзига чиқади. Орқа-олдинга ҳаракатланиши плунжерга тебранма дастгоҳни балансири (6) орқали берилади. Балансир плунжер билан пўлатдан тайёрланган насос штангалари орқали уланган бўлади. Штангли насосларнинг унумдорлиги қудуқнинг чуқурлиги 200–400 м бўлганда нефт қазиб чиқариш унумдорлиги суткасига 500 м<sup>3</sup>/сут, 3200 м гача бўлганда 20 м<sup>3</sup>/сут. дан ошмайди.

Бундан ташқари, насосли ишлатиш усулида нефт қазиб чиқариш штангасиз насослардан фойдаланиш орқали ҳам амалга оширилади. Бунда чуқурлик насосларидан фойдаланилиб, насосга электроэнергия махсус кабеллар орқали қудуқ тубига узатилади. Чуқурлик насослари орасида энг кўп тарқалгани марказдан қочма электронасослар билан жиҳозланган

қурилмалардир. Улар ёрдамида умумий олинадиган нефтнинг 1/3 қисми қазиб олинади.

Ер остидан қазиб олинадиган нефт ўзи билан бирга (50–100 м<sup>3</sup>/т) газ, (200–300 кг/т) сув, минерал тузлар (10–15 кг/т) ва механик аралашмаларни олиб чиқади. Нефтни қайта ишлашга юборишдан олдин у газлар, механик аралашмалар, сувнинг асосий қисми ва тузлардан тозаланиши керак.

Конда қазиб олинган нефт қайта ишлашга юборилаётганда таркибидаги кераксиз қўшимчалар миқдорини стандарт талабларида келтирилган меъёргача тозалаш мақсадида электросувсизлантириш ва тузсизлантириш қурилмасида таркибидаги минерал компонентлар ажратиб олинади, сўнгра нефт барқарорлаштиришга узатилади.

Нефтни физик барқарорлаштириш жараёни газ компонентларни ҳайдаб чиқариш учун мўлжалланган. Нефтдан атроф–муҳит ҳароратида юқори босим таъсиридаги газнинг тўйинган буғлари ажралишида ўзи билан бирга бензин фракцияларидаги керакли енгил компотентларни олиб чиқади.

Нефт таркибидаги енгил углеводородларни турли ҳароратдаги миқдори келтирилган:

Ҳарорат, °С	0	10	20	30	40	50
Этан	2,31	2,92	3,65	4,50	–	–
Пропан	0,46	0,62	0,82	1,06	1,34	1,66
<i>n</i> – бутан	0,10	0,14	0,20	0,27	0,37	0,48

Бундай буғланиш резервуарларда нефт ва нефт маҳсулотларини қуйиш ва бўшатиш вақтида кузатилади. Шунинг учун нефт ва нефт маҳсулотларини сақлашдаги йўқотишлар 5 % (масс.) гача етади. Бундан ташқари, нефтдаги газлар газ қувурларида буғ тикинларини ҳосил қилиш хусусиятига эга бўлиб, улар узатишни қийинлаштиради.

Нефтни барқарорлаштириш қурилмаси конларда қурилади ва ишлатилади. Бир колоннали барқарорлаштириш қурилма фақат нефтни барқарорлаштириш учун қўлланилади. Икки колоннали қурилмаларда эса бирида нефтни, иккинчисида газли бензинни барқарорлаштириш амалга оширилади. Икки колоннали қурилмалар асосан таркиби 1,5 % (масс.) дан юқори бўлган эриган газ таркибли нефтлар учун фойдаланилади.

Енгил нефтни барқарорлаштириш натижасида унинг таркибидан метан, этан тўлиқ, пропан 95 % гача ажратилади. Нефтни 40 °С даги тўйинган буғлар босими 0,85 дан 0,03 МПа гача пасаяди, бу эса нефтни ташиш ва сақлашда унинг доимий фракцион таркибда қолишини кафолатлайди.

## 1.4–§. Нефт таркибидан табиий ва йўлдош газларни ажратиш олиш

Бизга маълумки, нефт ва газ конларда қудуқлардан бурғилаш йўли билан қатлам босими остида ёки насослар ёрдамида ер остдан тортиб олинади. Дунё олимлари фикрига кўра нефт органик модда маҳсули сифатида қаралади. У дастлаб денгиз лойқалари орасида қолиб кетган кимёвий ўзгаришлари орқали вужудга келганлиги қайд қилинади. Нефт бир жинсли суёқлик бўлмай, турли молекула массасига эга бўлган углеводородлар аралашмасидан ташкил топган. Таркиби ҳам ҳар хил бўлиб, олтингугуртли, азотли, кислородли ва смоласимон (катрон) моддалар миқдори билан фарқ қилади.

Конлардан қазиб чиқарилаётган нефтлар ўзи билан биргаликда йўлдош газлар, механик қўшимчалар (кум ёки, маҳсулдор қатлам тоғ жинслари емирилишидан ҳосил бўлган зарралар), туз (эриган ёки, кристалл ҳолатда) ва сувни олиб чиқаради. Нефтдаги йўлдош ва эриган газлар газ–ажраткич (сепаратор) ларда қудуқ босимидан атмосфера босимигача пасайтириш йўли билан ажратилади.

Сепараторнинг юқори қисмидан ажратилган газ қисман конденсатдан ажратилиб, газни қайта ишлаш заводларига ёки қатлам босимини сақлаш мақсадида ҳайдовчи қудуқларда қайта ҳайдалади. Нефт таркибида сепараторлардан ўтгандан кейин ҳам эриган газлар қолади, яъни уларнинг миқдори 4 % (масс.) гача бўлиши мумкин. Конларда қудуқдаги маҳсулотларни фазаларга ажратиш мақсадида фойдаланиладиган сепараторларнинг бундай тури– трап деб, ном олган.

Трап– газ сепаратор (ажраткич) ларда газларни ажратиш билан бир вақтда нефтдаги механик жинслар ва сувни катта миқдорини ажратиш учун тиндириш жараёни ўтказилади.

Нефтни қайта ишлаш заводларига бериладиган нефтлар ГОСТ 9965–62 га мувофиқ ундаги хлоридлар, сув ва механик қўшимчага миқдори қуйидагидан ортиқ бўлмаслиги керак. Хлоридлар – 40 мг/л, сув – 0,1 % (масс), механик қўшимчалар – 0,05 % (масс)

Бироқ ушбу талабларни ҳамма вақт ҳам бажариш имкони бўлмайди, айниқса янги конлари учун, шунга кўра 1971 йил 1 январдан нефтни қайта ишлаш заводларга қуйидаги меъёрларига кўра узатилади:

### 1.1– жадвал

Нефтдаги механик қўшимчалар	I	II	III	IV
Хлоридлар мг/л, кўп бўлмаган	40	300	1800	3600
Сув, % (масс.) кўп бўлмаган	0,2	1,0	1,0	2,0
Механик қўшимчалар % (масс.)	0,05	0,05	0,05	0,05

Табиий ёнилғи газлар метан катори углеводородлари аралашмасини ўзида намоён этади. Айрим конлардан чиқадиган газларида нордон компонентлар (водород сульфид, углерод икки оксиди, азот, кислород, сийрак газлар—гелий ва аргон) бўлади, шунингдек, барча табиий газларни доимий ҳамроҳи сув буғларидир.

Табиий газлар таркибидаги углеводородларни миқдорини фоизларда шартли равишда уч гуруҳга бўлиш мумкин:

– *Биринчи гуруҳга* метан ва этан киради, улар куруқ газлар ҳисобланиб, газларда уларнинг миқдори нормал шароитда 60 дан 95 % гача бўлади.

– *Иккинчи гуруҳга* пропан, изобутан ва *n*-бутан киради. Бу углеводородлар нормал шароитда газ кўринишида, юқори босимларда улар суюқ ҳолатга ўтади.

– *Учинчи гуруҳга* изопентан, *n*-пентан, гексан ва бироз юқори молекулали углеводородлар киради. Улар нормал шароитда суюқ ҳолатда бўлиб, бензин таркибига киради.

Газларни қайта ишлашнинг моҳияти шундаки, уларни таркибидан нордон компонентлар ва намликни йўқотиш, сўнгра бу газлардан I ва II гуруҳ углеводородларини ажратишдан иборатдир.

Маълумки углеводород газлари келиб чиқишига кўра уларни уч гуруҳга бўлиш мумкин:

1. Табиий газлар, мустақил ҳосил бўлган бўлиб таркибида жуда оз миқдорда суюқ углеводород сақлаган газлар;

2. Йўлдош газлар, нефт билан биргаликда чиқувчи газлар;

3. Завод газлари, нефтни қайта ишлашдаги деструктив жараёнларда ҳосил бўладиган газлар.

Табиий газлардан саноат корхоналари ва аҳоли турар жойларида ёнилғи сифатида кенг фойдаланилади, бундан ташқари кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда хом ашё бўлиб хизмат қилади. Бу маҳсулотлар асосан водород, ацетилен, полиэтилен, формальдегид, хлороформ ва бошқалар.

Йўлдош газлар маиший эҳтиёжлар учун ёнилғи ва автотранспортларда ёқилғи сифатида ишлатилади, шунингдек, пиролиз жараёнлари учун хом ашё сифатида ҳам фойдаланилади.

Нефт хом ашёларини қайта ишлашда ҳар бир деструктив жараёнлардан завод газлари ҳосил бўлади. Завод газлари углеводород таркибига кўра бир—биридан фарқланади. Термик крекинг газлари таркибида метан ва турли миқдорларда тўйинмаган углеводородларга бой бўлади. Каталитик крекинг газларида бутанлар ва бутиленлар миқдори кўплиги билан характерланади.



Табиий газларни қазиб чиқариш ва қайта ишлашда доимо газ гидратлари ҳосил бўлади.

Гидрат ҳосил қилувчи компонентлар асосан табиий газ таркибидаги энгил углеводородлар: метан, этан, пропан, изобутан, шунингдек, азот, углерод икки оксиди ва водород сульфид ҳисобланади. Табиий газ гидратлари кимёвий жиҳатдан куйидаги формулага эгадир:  $CH_4 \cdot 6H_2O$ ;  $C_2H_6 \cdot 8H_2O$ ;  $C_3H_8 \cdot 17H_2O$ ;  $C_4H_{10} \cdot 17H_2O$ ;  $H_2S \cdot 6H_2O$ ;  $N_2 \cdot 6H_2O$ ;  $CO_2 \cdot 6H_2O$

Гидратлар кўриниши, оқ кристалл моддалар бўлиб, ҳосил бўлиш шароитига кўра муз ёки зичлаштирилган қорга ўхшайди. Углеводородли газ гидратларида сувли кристалл панжара катта қисми суюқ пропан ва изобутан тўла бўлади, кичик қисмида эса метан, этан, азот, водород сульфид ва углерод икки оксиди бўлади.

Газ гидратлари ҳосил бўлиши кувурлар ва жиҳозларда тикинлар туфайли кўндаланг кесим юзасини кичрайишига олиб келади.

Нефт ва газ саноати корхоналарида газларни қуриштириш ва ингибирлашни турли схема ва усулларида фойдаланилади. Газ гидратлари ҳосил бўлишига қарши курашда ингибирлаш усули (газ оқимида ингибитор киритиш) кенг қўлланилади. Бу усулнинг моҳияти шундаки, бунда нам газ оқимида киритилган ингибитор сувда эркин эрийди ва натижада сув буғлари босими ҳамда гидратлар ҳосил бўлиш ҳарорати пасайтирилади. Ингибирлаш ҳисобига гидратлар ҳосил бўлиш ҳарорати пасайтирилишини Гамершмидт тенгламаси ёрдамида аниқлаш мумкин:

$$\Delta t = 0,556 K/M \cdot w/100 - w$$

бу ерда  $\Delta t$ – маълум босимдаги гидратлар ҳосил бўлишни пасайиш ҳарорати, °С;  $w$ – ингибитор масса улуши,%;  $K$ –ўзгармас (метанол учун  $K=2335$ ; гликолар учун  $K=4000$ );  $M$ – ингибитор молекуляр массаси.

Гидратлар ҳосил бўлишига қарши ингибиторлар сифатида метанол ва газларни қуриштиришда гликолар кенг қўлланилади. Метанол ( $CH_3OH$ ) – метил спирти бўлиб, газ оқимида киритилганда сув буғларини ютади ва уларни паст музлаш ҳароратидаги сувли спирт эритмасига ўтказилади.

Гликолар ҳам сув буғига тўйингандан кейин сепараторларда ажратилади ва сўнгра қайта тикланади.

Шунингдек, ингибиторлар сифатида кальций хлор ( $CaCl_2$ ) ва литий хлорид эритмалари ҳам кўп қўлланилади. Гидратлар ҳосил бўлишини олдини олишни янада самарали усули бу газларни қуриштиришдир, бунда намлик миқдори кескин камаёди.

Саноатда газ ва сиқилган углеводородларнинг қуриштиришнинг кенг тарқалган усуллари абсорбцион ва адсорбцион усуллари бўлиб, улар:

– суюқ ютувчилар – гликолар (моно, ди, три этиленгликолар)

– қаттиқ ютувчилар–(фаоллаштирилган алюминий оксиди, силикагел, бокситлар) синтетик цеолитлар ва бошқаларни қўллаш орқали амалга оширилади.

Газ саноатида суяқ ютувчилар ёрдамида газларни қуриштириш кенг қўлланилади. Газларни қуриштириш қурилмасида гликоларни қўллаш икки хил усулда: газ оқимида гликолни пуркаш ва абсорбцион усулдан фойдаланилади.

## 1.5–§. Нефтни қайта ишлашга тайёрлаш

Нефт қудуқларидан қазиб олинган нефт таркибида эриган газлар, сув, туз ва механик аралашмалар – кум ва тупроқ қатлам тузилиши ва ишлатиш тарзига мувофиқ турли миқдорларда учрайди. Шунинг учун нефт конларда ва нефтни қайта ишлаш заводларида тозаланади. Кондан қазиб олинган нефт махсус қувурлар орқали пўлатдан ясалган тик ҳолдаги сепараторларга (газ ажратгич ) оқиб келади. Сепараторда нефтнинг босими ва оқимини камайтириш эвазига ундан эриган газлар (йўлдош газлар) ажратиб олинади. Бир вақтнинг ўзида нефт тиндирилганлиги учун механик аралашмалар ва сув ҳам қисман ажралади. Минерал тузларни ажратиш учун нефт юмшоқ ва иссиқ сув билан ювилади. Нефт сув билан мустақкам эмульция ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам тиндириш йўли билан сувни тўлиқ ажратиб бўлмайди. Сувни ва тузни нефтдан тўлиқ ажратиш турли термохимий ва электрохимий усулларни қўллаш билан амалга оширилади. Электротузсизлантириш қурилмаларида шундай ишлов бериш натижасида нефт таркибидаги сув 0,1 % гача, туз эса 70–100 мг/л гача камаяди. Нефт сувсизлантирилгач барқарорлаштирилади. Яъни энгил қайновчи бутан–пентанли фракция (қисман гексан фракцияси) ҳайдаб ажратиб олинади. Шу орқали, нефтни сақлаш ва ташиш жараёнида энгил углеводородларнинг йўқотилиши олди олинади.

**Нефтни қайта ишлашнинг асосий усуллари ва фойдаланиладиган қурилмалар.** Нефтни қайта ишлаш саноатида нефт уч йўналишда қайта ишланади:

- ёқилғи олиш билан борувчи (мотор ва қозон ёқилғиси олинади),
- ёқилғи–мой олиш билан борувчи (хом мотор ёқилғиси ҳам сурков мойлари олинади),
- нефтни кимёвий қайта ишлаш (ёқилғилар, сурков мойлари ва кимё саноати учун хом ашё олинади).

Нефтни қайта ишлашнинг бу учала турлари физикавий ва кимёвий усуллар билан амалга оширилади.

**Кимёвий усуллари.** Нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги углеводородларнинг ҳарорат, босим, катализаторлар, кимёвий реагентлар

таъсирида чуқур тузилишвий ўзгартиришга асосланган. Бу усуллар жуда муҳим нефт маҳсулотларини миқдорини кўпайтириш (масалан, бензин), нефт маҳсулотларини сифатини ошириш (масалан, бензиннинг октан сонини ошириш), айрим индивидуал углеводородларни (бензол ва унинг гомологларини) олиш учун ҳамда кимё саноатининг хом ашёларини (водород, синтез–газ, ацетелин, алкенлар, диенлар ва бошқаларни) олиш мақсадида қўлланилади. Санаб ўтилганлар орасида нефт маҳсулотларини термик ва каталитик крекинглашнинг турли хиллари энг кўп қўлланилади.

Нефт ва нефт маҳсулотларини қайта ишловчи қурилмалар жараёнинг узлуксизлигини, асосий маҳсулотнинг юқори унумда чиқишини, иқтисодий самарадорликни ҳамда катта маҳсулдорликни таъминлаши керак. Нефтни қайта ишловчи қурилмаларни уч гуруҳга бўлиш мумкин:

– нефт хом ашёсини қиздиришни ва ўзгаришини таъминловчи печлар ва реакторлар,

– нефт маҳсулотларни бир-биридан ажратиш учун ректификация колонналари (устунлари),

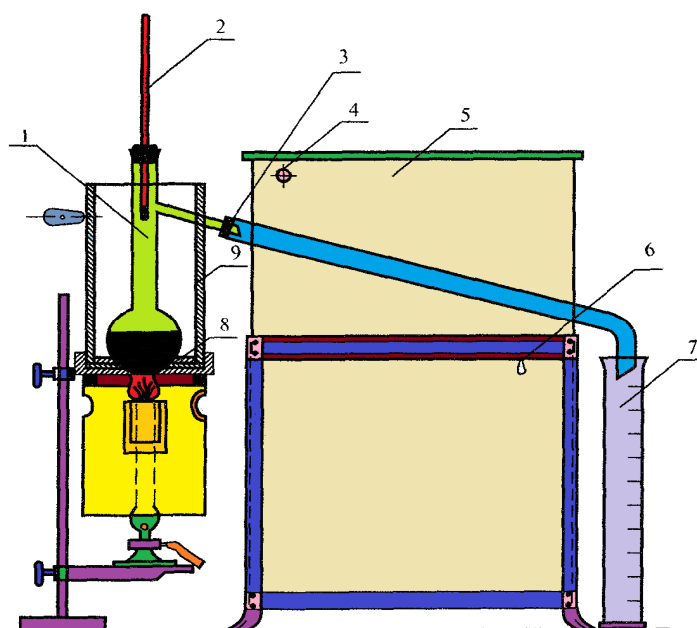
– иссиқликни бекорга чиқиб кетмаслиги яъни, ундан фойдаланиш учун (утилизациялаш учун) ҳамда совутиш керак бўлган маҳсулотларни совутиш учун иссиқлик алмаштириш қурилмалари.

Нефт ва нефт маҳсулотларини физикавий ва кимёвий қайта ишлаш жараёнлари одатда эндотермик жараён бўлиб, ташқаридан иссиқлик берилишини талаб қилади. Шу мақсадда қўлланиладиган қурилмалар иссиқлик бериш, усуллари билан бир-биридан фарқ қилади. Нефт маҳсулотларини бир-биридан ажратиш турли типдаги ректификация колонналарида амалга оширилади. Қалпоқли тарелкасимон типдаги барботажли колонналар кенг тарқалган. Одатда ҳар бир колоннада 30–60 та гача тарелкалари бўлади (улар горизонтал текисликда ўрнатилган бўлади).

Ҳайдаб ажратиб олинadиган фракцияларнинг қайнаш ҳароратини пасайтириш учун ҳамда углеводородларнинг термик парчаланишини олдини олиш учун кўпинча сув буғи билан ҳайдалади.

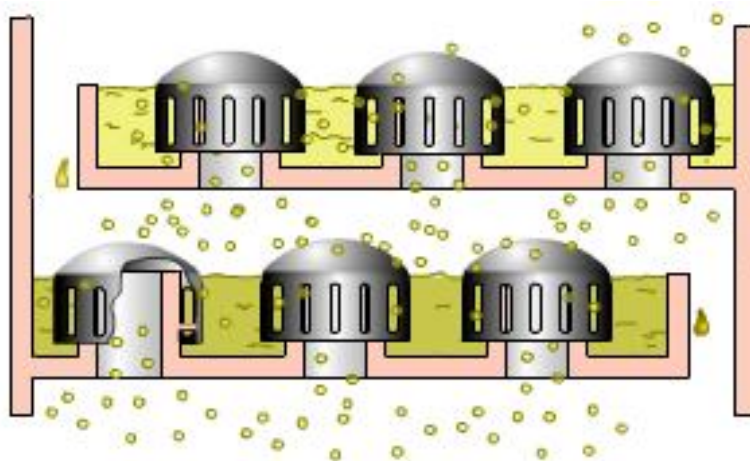
**Нефтни қайта ишлашнинг физик усуллари.** Лабораторияда нефтни ҳайдаш йўли билан бирин-кетин фракцияларга ажратиб, нефт маҳсулотлари олинади.

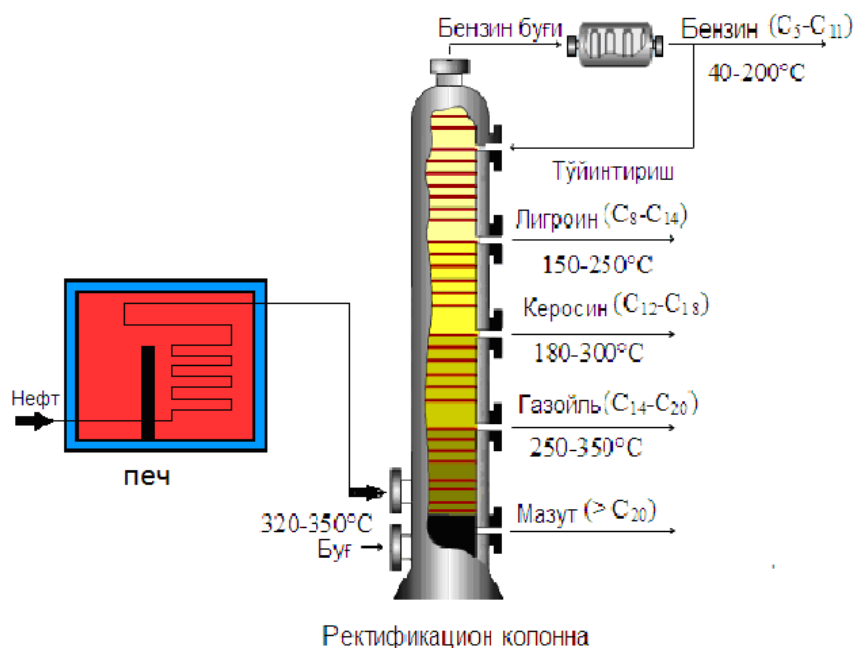
Бу қурилмада нефтни фракцияларга ажратиб олинади. Нефтни узлуксиз ишлайдиган найсимон қурилмаларда ҳайдаш усули бундай камчиликлардан холидир.



*1.3.–расм. Лаборатория шароитида нефтни ҳайдашни Энглер қурилмаси: 1-Вюрц колбаси, 2-термометр, 3-совутгич, 4,6-сув солинган жойи, 5-совутгич ҳамоми, 7-ўлчагич идиш, 8-асбест тўр, 9-гилоф.*

Қурилма иккита асосий қурилмадан–нефт қиздириладиган найсимон печь ва ректификациялаш колоннасидан иборат; бу колоннада нефт фракцияларга (дистиллятларга) – қайнаш ҳароратларига қараб, айрим углеводородлар аралашмасига – бензин, лигроин, керосин ва бошқаларга ажралади.





*1.4.–расм. Рефтикацион колонна ва тарелкаларни умумий кўриниши.*

Найсимон печнинг ичида змеевик шаклидаги узун трубопровод жойлашган. Печь мазут ёки газ ёқиб қиздирилади. Трубопроводда нефть 320–350 °С гача қиздирилиб, буғ ва суюқлик аралашмаси ҳолида ректификациялаш колоннасига тушади.

Ректификациялаш колоннаси баландлиги 40 метрли цилиндр шаклидаги пўлатдан ясалган қурилмадир. Унинг ичида бир неча қатор горизонтал жойлашган тешикли тўсиқлари – тарелкалари бўлади. Нефть буғлари колоннага кирганда, тарелка тешиқларидан ўтиб юқорига кўтарилади. Улар юқорига кўтарилган сари секин – аста совиб, қайнаш ҳароратига қараб тарелкаларнинг бирортасида суюқликка айланади. Оғир углеводородлар дастлабки тарелкалардаёқ суюқ ҳолга келиб, газойль фракциясини ҳосил қилади; ундан энгилроқ углеводородлар юқорироқда йиғилиб, керосин фракциясини ҳосил қилади; ундан юқорида лигроин фракцияси йиғилади, энг энгил (учувчан) углеводородлар буғ ҳолида колоннадан чиқиб, бензин ҳосил қилади. Бензиннинг бир қисми яна қайта колоннага юқори қисмидан берилади, у кўтарилиб келаётган буғларни совитишга ва суюқликка айланишига ёрдам беради.

Колоннага тушаётган нефтнинг суюқ қисми тарелкалардан пастга оқиб тушиб, мазут ҳосил қилади. Мазут ушланиб қоладиган осон буғланувчан углеводородларнинг буғланишини осонлаштириш учун тушиб келаётган мазутга қарама–қарши йўналишда қиздирилган буғ берилади.

Ҳосил бўлган фракциялар маълум сатҳларда колоннадан чиқариб олинади. Сўнгра улар сульфат кислота, ишқор ёрдамида ва бошқа усуллар

билан аралашмалардан тозаланади. Нефтни қайта ишлаш қурилмаларида, кўпинча, лигроин ва керосин алоҳида-алоҳида ажратилмайди. Улар биргаликда лигроин-керосин фракцияси-реактив ёнилғи фракцияси тарзида йиғиб олинади.

Ҳайдалгандан кейин қолган мазут оғир углеводородларнинг қимматбаҳо аралашмасидир. У юқорида айтилганидек, сурков мойлари олиш мақсадида ҳайдалади. Мазутни ҳайдаш жараёнида фракцияларга ажратиш учун, нефтни дастлабки ҳайдашдагидек 350 °С да эмас, ундан анча юқори ҳароратда қиздириш керак. Лекин мазут таркибига кирувчи углеводородлар молекуласи бундай қиздиришга чидам бермасдан ажралади. Шунинг учун жараён паст босимда вакуум қурилмаларда амалга оширилади. Бундай шароитларда мазут таркибидаги углеводородлар жуда паст ҳароратда парчаланмасдан буғ ҳолатига ўтади.

Вакуум – қурилма ташқи кўринишдан нефт ҳайдаш қурилмасини эслатади. Аввал мазут турбали печда қизиб, сўнгра ректификациялаш колоннасига ўтади. Юқорида кўрилганига ўхшаш жараёнлар натижасида мазут буғлари колоннада фракцияларга ажралиб, тозалангандан сўнг сурков мойлари олинади. Колоннанинг тубидан мазутнинг ҳайдалмай қолган қисми – *гудрон* чиқариб турилади.

Нефт ва мазутни ҳайдаш қурилмалари, кўпинча, бирга, атмосфера – вакуум қурилмаси сифатида кўрилади. Атмосфера қисмида нефт ҳайдалади, ҳосил бўлган мазут эса иккинчи қисмида–вакуумда ҳайдалади.

Нефт ва нефт маҳсулотларини қайта ишлашнинг бу усули – уларни ташкил этувчи компонентларнинг физикавий хоссалари: қайнаш ва қотиш ҳарорати, эрувчанлиги, абсорбцион қобилияти ва бошқалар орасидаги фарққа асосланган. Бу усуллар нефт таркибидаги қайнаш ҳароратлари бир–бирига яқин бўлган фракцияларни ажратишда, углеводородларнинг айрим синфларини (деалканлашда) ажратишда ҳамда индивидуал бирикмаларни ажратиб олишда қўлланилади. Кўпинча нефт маҳсулотларини атмосфера ва паст босимда тўғри ҳайдашда қўлланилади.

### **Таянч сўз ва иборалар**

Нефт, газ, кон, кимё, маҳсулот, атмосфера, табиий. фракция, босим, сепаратор, механик, углеводород, органик, вакуум, ҳарорат, ҳайдаш, ректификация, буғ, печ, тарелка.

### **Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Нефт ва газ ҳақида маълумот беринг?
2. Ўзбекистон нефт конлари тўғрисида нима биласиз?

3. Нефт кимёси ҳақида тушунча беринг?
4. Органик синтез маҳсулотларини айтиб беринг?
5. Конларни барқарорлаштириш деганда нимани тушунасиз?
6. Нефт таркибидан табиий газлар қандай ажратиб олинади?
7. Сепараторнинг вазифасини тушунтириг?
8. Нефт таркибидан механик аралашмалар нима учун ажратиб олинади?
9. Газ саноатида суюқ ютувчилар нима учун ишлатилади?
10. Нефтни қайта ишлашнинг асосий усуллари айтинг?
11. Ректификацион коллонани вазифасини тушунтиринг?
12. Нефт қандай қазиб чиқарилади?

## II–БОБ НЕФТ ВА ГАЗНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ

Нефтнинг келиб чиқиши тўғрисидаги ҳозирги замон тушунчалар бошланғич манбалар XVIII – XIX асрнинг бошларида вужудга келган М.В.Ломоносов нефтнинг органик келиб чиқиши гипотезасига асос солиб, унинг ҳосил бўлишини «тошга айланган кўмирларга», «ер остидаги оловнинг таъсири билан» тушунтиради, унинг фикрича бунинг натижасида асфальтлар, нефт ва «тош мойлари» ҳосил бўлган. Нефтнинг минералли келиб чиқиши тўғрисидаги ғоя биринчи марта 1805 йилда Гумбольт томонидан баён қилинган.

Кимёнинг ривожланиши, М.Бертло (1866 йил), Г. Биассон томонидан ўтказилган углеводородларнинг анорганик синтези бўйича тажрибалар минерал келиб чиқиш гипотезасининг ривожланиши учун дастлабки қадам бўлиб хизмат қилди.

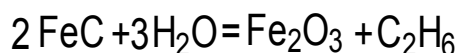
1867 йилгача нефтнинг органик келиб чиқиши тўғрисидаги ғоянинг тарафдори бўлган Д.И.Менделеев 1877 йилда унинг минерал келиб чиқиши тўғрисидаги гипотезани шакллантирди, унга биноан нефт катта чуқурликларда юқори ҳароратда сувнинг металл карбидлари билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлади.

Ўтган аср давомида кўп сонли кимёвий, геокимёвий ва геологик ва нефтнинг келиб чиқиши тўғрисидаги маълумотларга асосланиб нефтнинг келиб чиқиши тўғрисидаги муаммога аниқлик киритилди. Ҳозирги вақтда олимларнинг кўп қисми – кимёгарлар, геокимёгарлар ва геологлар нефтнинг органик генезиси тўғрисидаги ғояларни энг асосланган деб ҳисоблайди, аммо унинг минералли ҳосил бўлиши гипотезасини афзал кўрадиган олимлар ҳозиргача ҳам бор.

### 2.1–§. Нефтнинг минералли келиб чиқиши гипотезалари

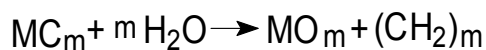
Нефтнинг барча минералли келиб чиқиш гипотезаларини углеводородлар, кислород, олтингугурт ва азот сақлаган нефтнинг компонентлари оддий дастлабки моддалар –  $C$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  ва радикаллардан юқори ҳароратларда синтез қилиш ғояси бирлаштирилди.

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



ёки умумий ҳолда





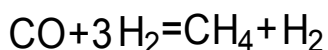
Д.И.Менделеев тахминига кўра, ҳосил бўлган газ ҳолидаги углеводородлар ер қатламининг юқоридаги совуқ қисмига кўтарилиб, у ерда конденсирланган ва ғовак қолдиқли жинсларда тўпланиб турган. Ўша вақтда чуқурликдаги жинсларда ҳам металл карбидлари маълум бўлмаган. Ҳозирги вақтда Д.И.Менделеев тахмини тасдиқланди, карбидлар ( $Fe_3C$ ,  $TiC$ ,  $Cr_2C_3$ ,  $WC$ ,  $SiC$ ) топилган. Аммо улар жуда катта уюмларни ҳосил қилмайди, бу жуда кичик (миллиметрнинг улушлари) жуда кам учрайдиган ва жинсларда тарқалган минерал кўшимчалардир. Шунинг учун табиатда маълум бўлган жуда кўп миқдорда углеводородларнинг ҳосил бўлиш жараёнини бу нуқтаи-назардан тушунтириш жуда қийин. Шубҳасиз сув юзадан катта чуқурликка сизиб ўта олмайди. Аммо бу муҳим эмас, чуқурликдаги жинсларнинг флюид фазаси маълум шароитларда ўзида сувни сақлайди, шунинг учун унинг карбидлар билан ўзаро таъсири мумкин бўлган нарсадир. Эҳтимол оддий углеводородларнинг ҳосил бўлиши ҳам мумкин, аммо катта миқдорда эмас.

1982 йилда Н.А.Соколов томонидан нефтнинг космик келиб чиқиш гипотезаси таклиф қилинди. Унинг моҳияти ернинг бошланғич космик шаклланиш босқичида углеводород, оддий моддаларнинг минералли синтезланишига асосланган. Тахмин қилишларича, ҳосил бўлган углеводородлар газли қобикда бўлган, совугани сари шаклланаётган ер қобиғининг жинслари томонидан ютилган. Сўнгра совуган магматик жинслардан ажралиб чиқиб углеводородлар ер қобиғининг юқори қисмига кўтарилиб уюмларни ҳосил қилган. Бу гипотеза асосида комета думларида углерод ва водороднинг ҳамда метеоритларда углеводородларнинг борлиги тўғрисидаги далиллар ётади. Ҳозирги маълумотларга кўра, Юпитер ва Титаннинг атмосферасида ҳамда газ чангли булутларда  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $HCN$ ,  $C_2N_2$  лар аниқланган. Метеоритларда (кўмирли хондритларда) каттиқ кўмирли моддалар, нормал алканлар, аминокислоталар аниқланган, аммо уларнинг келиб чиқиши номаълум. Паст концентрациялар тўғрисидаги гап кетганда ерга тушганда метеоритлар ифлосланишдан мустасно эмас. Бундан ташқари, бир қатор олимлар томонидан метеоритларда шаклли органик тузилмалар аниқланган, улар ердаги қадимги жинсларнинг оддий бир ҳужайрали организмларига ўхшайди. Ҳар ҳолда ернинг катта чуқурликларидан минерал нефтнинг келиб тушишини тушунтиришга метеоритларда органик моддаларнинг борлиги тўғрисидаги далилларни алоқаси йўқ.

XX асрнинг биринчи ярмида нефтнинг минералли келиб чиқиш гипотезасига қизиқиш йўқолган эди. Бутун дунёда нефтни қидириш унинг органик келиб чиқиши тушунчалардан келиб чиққан эди. 1950 йилдан

бошлаб минералли гипотезага қизиқиш яна орта бошлади, бунга сабаб органик концентрациянинг бир қатор саволларида унчалик аниқлик йўқлигидадир, бу эса танқидга олиб келди.

Н.А.Кудрявцевнинг тушунчалари энг катта машхурликка эга бўлди. Улар вақт-вақти билан ўзгариб турди, аммо уларнинг моҳияти шундан иборатки, ернинг чуқур зоналарида нефт ва газ  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ва  $\text{CH}_4$  аралашмасидан углеводородларни  $\text{CO}$  ва  $\text{H}_2$  дан тўғридан – тўғри синтез қилиш реакцияси натижасида ҳамда  $=\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  радикалларнинг полимерланиши натижасида ҳосил бўлади.



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

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

Нефтнинг абиоген синтези исботини топиш мақсадида баъзи тадқиқотчилар синтетик ёқилғиларни саноатда олиш жараёнларига (Фишер–Тропш синтезига ўхшаган) мурожаат қилганлар. Аммо нефтнинг таркиби тўғрисидаги билимлар чуқурлашгани сари табиий ва синтетик углеводородли аралашмаларнинг таркибидаги чуқур фарқлар яққол кўрина бошлади. Синтетик углеводородли аралашмаларда нефтларда бўлган мураккаб тузилган углеводородли молекулалар, тирик модда компонентларининг тўйинган тузилиш аналоглари – ёғ кислоталар, терпенлар, стероллар ва бошқалар деярли йўқ. Нефтнинг минералли келиб чиқиш гипотезаси тарафдорларининг бир қатор далил-исботлари термодинамик ҳисоблашларга асосланган. Э.Б.Чекалюк нефт ҳосил бўлиш ҳароратини баъзи изомер углеводородлар орасидаги нисбатлар бўйича аниқлашга ҳаракат қилган, бунда у юқори ҳароратли синтез термодинамик мувозанатли аралашмаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади деб фараз қилди. Бундай йўл билан ҳисобланган нефтни ҳосил қилиш ҳарорати 450–900 °C ни ташкил этди, бу ернинг юқори мантияси чегарасидаги 100–160 км чуқурликдаги зонанинг ҳароратига тўғри келади. Аммо худди ўша нефтларнинг бошқа изомер жуфтлари учун ҳисоблашлар ҳароратнинг бошқа қийматларини (–100 дан 20000 °C гача) беради, бу қийматлар ер қобиғи ва мантияси шароитида ҳақиқий эмас. Ҳозирги вақтда нефтларнинг изомер углеводородлари мувозанатда бўлмаган системалар эканлиги исботланган. Иккинчи томондан, юқори босимлар соҳасида бир

неча (ўн минг паскал) углеводородлар термодинамик хоссаларининг ҳисоблашлари ҳаддан юқори экстраполяцияларга мирожаат қилишга тўғри келганлиги учун анча шартлидир. Асосан ернинг чуқурликдаги шароитларида C ва H<sub>2</sub> бўлганда CH<sub>4</sub> нинг гомологларининг ҳамда баъзи юқори молекулали моддаларнинг синтези содир бўлиши ҳам мумкин. Таркиби бўйича шундай мураккаб ва қонуниятли углеводородлар, азот-, олтингугурт- ва кислород сақлаган бирикмалардан таркиб топган табиий нефтнинг минералли синтезининг мумкинлигини исботлаб берадиган етарли даражада назарий ва тажриба маълумотлар йўқ. Табиий нефт оптик фаолликга эга ва молекуляр ҳамда изотопли даражада кўпгина белгилари билан организмнинг тирик моддаси ва чўкинди жинсларнинг биоорганик моддасига ўхшайди.

Яқинда муҳим изотоп маълумотлар олинган бўлиб, улар ҳам чўкинди қатламларда нефт ва газ уюмларининг ҳосил бўлишида мантий моддаларнинг роли унча катта эмаслиги тўғрисида далолат беради. Маълумки, углеводородларнинг уюмларида доимо кўп бўлмаган миқдорда гелий сақланади (одатда фоизнинг ўндан бир улушидан кўп эмас). Мантиядаги гелий учун <sup>3</sup>He; <sup>4</sup>He ~ 1,2 · 10<sup>-5</sup>, чўкинди жинслар учун 1–3·10<sup>-8</sup> дан кўп эмас, яъни минг марта кам нисбат характерлидир. CH<sub>4</sub> миқдорининг гелийга мантияда нисбати 10 га яқин. Бу маълумотлардан кўриниб турибдики углеводородларнинг уюмларида мантиядан келиб тушган гелийнинг улуши кўпгина ҳолларда умумий миқдорига ҳисоблаганда 1 % дан юқори эмас, мантий метанининг улуши эса – 0,1 % дан юқори эмас. Кўриниб турибдики, CH<sub>4</sub> минералли ҳосил бўлиши ер қаърида ҳақиқатдан содир бўлади, аммо унинг улуши ундан фарқли ўлароқ юқори молекулали углеводородларнинг нефт–газли уюмларнинг чўкинди қатламларида жуда камдир.

Минералли гипотезанинг геологик исботи чуқурликда жойлашган кристалл жинсларда вулқонлардан отилиб чиқадиган газ ва магмаларда, чуқурликдаги баъзи бир ёриқ жойларда нефт ва газнинг кўринишларида метан излари борлиги билвосита исботлар бўлиб, доимо икки хил тушунтирилиши мумкин. Ер қобиғига сингаётган чуқурликдаги жинслар чўкинди жинсларни биргаликда суюқлаштирадилар ва ассимиляция қиладилар; вулқонларнинг бўғизлари ҳам чўкинди қатламлар орқали ўтади, баъзида эса регионал – нефт–газни ташувчилар орқали, шунинг учун уларда бўлган CH<sub>4</sub> ва баъзи бир бошқа нефт углеводородлари нафақат минералли синтез натижасида балки чўкинди жинсларнинг тутиб олинган биогенли органик моддасининг термик деструкциясида ёки магматик жинсларнинг совушидан кейин чўкинди жинсларга нефт келиб тушганда ҳосил бўлганда бўлиши мумкин. Аммо асосий исбот нефтнинг кўнгина углеводородли ва углеводородли бўлмаган бирикмаларининг

кимёвий ва геокимёвий кўрсаиткичларининг шунга ўхшаган организмларнинг тирик моддаси компонентлари ва ҳозирги жинсларнинг биоген органик моддаси билан ўхшашлигидан иборат.

## **2.2–§. Нефтнинг органик келиб чиқиш тўғрисидаги тушунчаларининг ривожланиши**

Чўкинди жинсларнинг биоген органик моддасига юқори ҳароратнинг таъсири натижасида нефтнинг ҳосил бўлиши ҳақидаги М.В. Ломоносовнинг доҳиёна фарази XIX асрнинг бошларида тажриба кимёвий ва геологик текширишларни ўтказганда ўз исботини топа бошлади.

Энглера (1888 йил) селд ёғини ҳайдашда жигарранг мойларни, ёнувчан газларни ва сувни ҳосил қилди. Мойларнинг энгил фракцияларида  $C_5$  дан  $C_9$  гача углеводородлар,  $>300$  °C даги фракцияда парафинлар, нафтенлар, олефинлар ва ароматик углеводородлар сақлаган. Нефтнинг ҳайвон ёғларидан ҳосил бўлиш гипотезаси вужудга келди.

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

Оптик фаоллик – тирик модда, унинг ўзгариш маҳсулотлари ва табиий нефтлар учун умумий бўлган фундаментал хоссалардан биридир. Углеводородларнинг минералли синтезида оптик фаолликка эга бўлмаган рацемик аралашмалар ҳосил бўлади, чунки улар тенг миқдордаги чапга ва ўнгга бурувчи молекулалардан иборат, бундай ҳолат термодинамик нуқтаи – назардан қулайдир (бундай аралашма энтропиянинг максимуми билан характерланади). Тирик табиат учун аксинча кўзгу ассиметрияси характерлидир: барча биоген аминокислоталар – чапга бурувчи, шакарлар – ўнгга бурувчи кўзгу изомеридир. Органик молекулаларнинг оптик ассиметрияси – тирик модда ёки унинг ўлгандан кейин ўзгаришлари натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларнинг борлиги тўғрисидаги фикрни тасдиқлаш учун етарли асосдир. Бу нуқтаи – назардан оптик фаол нефт фақат биосферанинг маҳсулоти бўлиши мумкин, аммо минералли синтезники эмас. Нефтларнинг оптик фаоллиги асосан тритерпанлар ва стеранлар туридаги углеводородлар билан боғлиқдир.

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

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

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

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

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

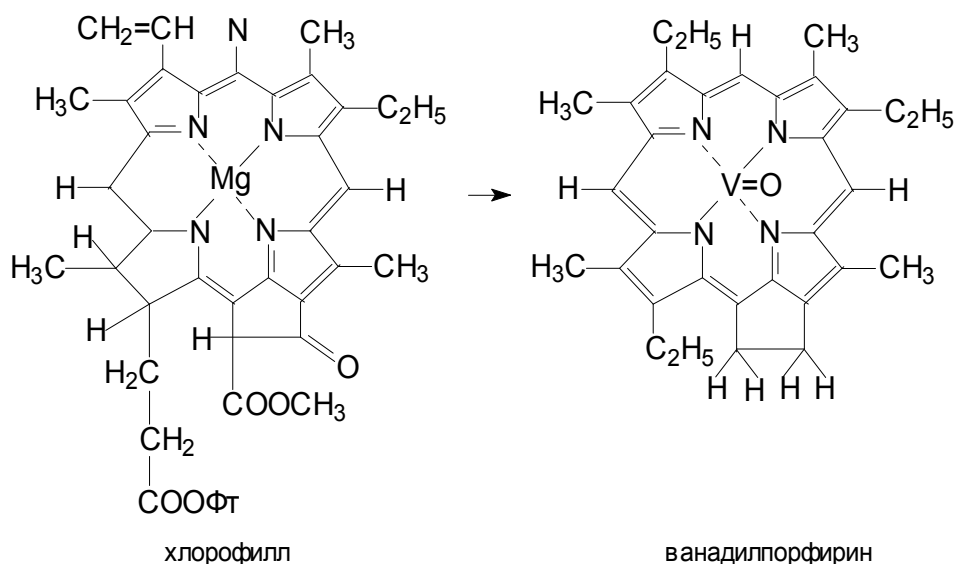
Денгиз плактонли организмлари ва балчиқли бактерияларни текшириш шуни кўрсатадики улар кўп миқдорда ўз таркибида илпидли материални сақлайди (баъзида 40 % гача), улардан углеводородлар ҳамда кам миқдорда углеводородларнинг ўзлари –0,06 % гача осон ҳосил бўлади. Денгиз балчиқнинг органик моддасида 3–5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

углеводородлар шу жумладан 2–3 % гача паст ҳароратда қайнайдиганлар ( $C_6$ – $C_{14}$ ) углеводородлар бор.

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

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

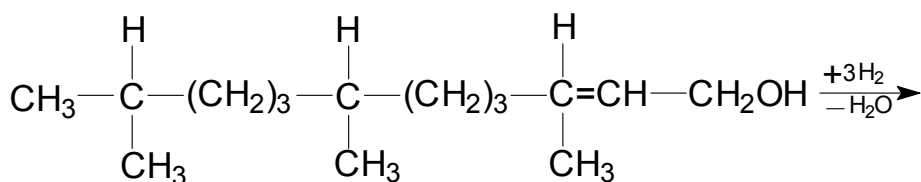
Бу биринчи навбатда порфиринлардир улар тўртта пиррол халқасидан таркиб топган бўлиб азот атоми орқали металллар (одатда V ва Ni билан) билан комплекс бирикмаларни ҳосил қилади уларнинг ўсимлик хлорофилидан ҳосил бўлиши шубҳасиздир:



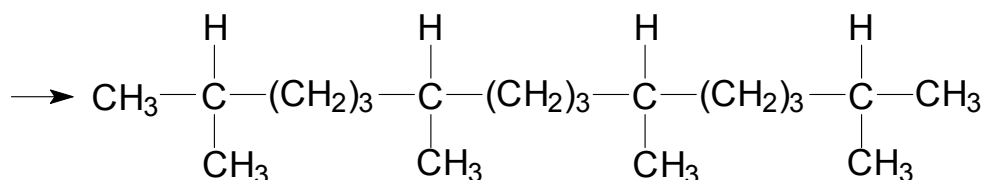
бу ерда  $\Phi t$ – фитан

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

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



фитол хлорофила

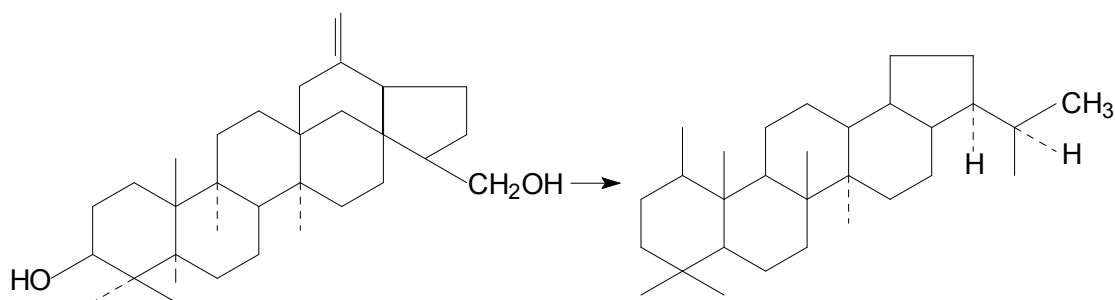


пристан нефти

Шуниси қизиқки  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  углеводород назарий жиҳатдан 366 мингтадан ортиқ изомерга эга, аммо нефтларда анча кўп миқдорда улардан фақатгина биттаси тузилиши тирик моддага хос бўлган фитан учрайди.

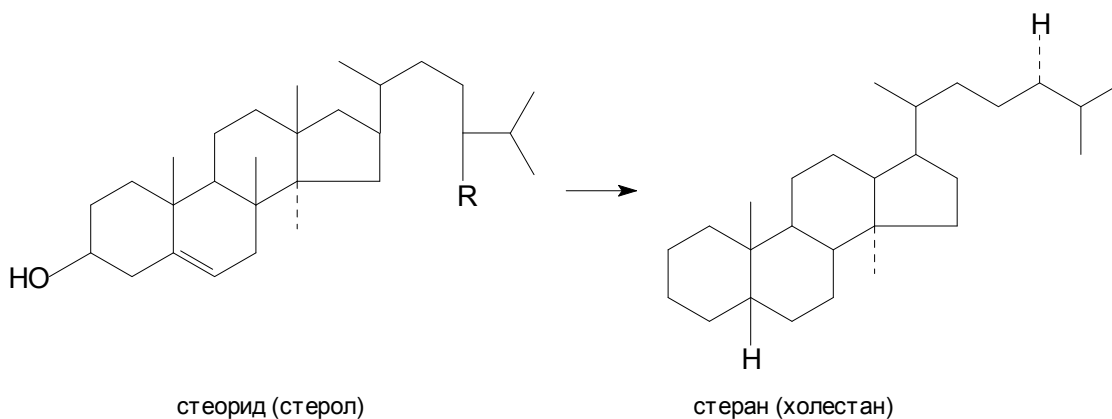
Жуда кўп «биомаркерлар» чўкмаларнинг органик моддасида ва нефтларда стеран ва тритерпанлар туридаги полициклик углеводородлар билан хусусан гопанлар билан ифодаланади. Уларнинг кўпчилиги сўзсиз барча тирик организмларда энг оддий цианобактериялардан тортиб юқори сут эмизувчиларига қадар бўлган стероидлар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

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



тритерпен (бетулин)

тритерпан (гопан)



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

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

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



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

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



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

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

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

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

## **2.3–§. Нефт ва газни ҳосил бўлиши тўғрисида ҳозирги замон тасаввурлар**

Маълумки сапопрелли сланцлар  $150\text{--}170$  °С гача қиздирилса экстракцияланадиган моддалар чиқишининг ошишига олиб келадиган органик модданинг кучсиз термик парчаланиши бошланади,  $200$  °С да экстракцияланадиган моддалар кўпроқ ҳосил бўлади,  $370\text{--}400$  °С да 1 соат давомида қиздирганда сланец органик моддасининг  $60\text{--}80$  % эрувчан ҳолатга ўтади. Нефт углеводородларининг барча асосий синфларини ва  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ҳамда пирогенетик сувни сақлаган кўпгина смолали-асфальтен моддалар ҳосил бўлади.

Худди шундай термик парчаланиш жараёни (ёки термокаталитик) табиий шароитларда сопопрелли органик моддани сақлаган қатламларни

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

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

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

Анча чуқур бўлган зонада (2,5–3 км гача 90–100–150 °С гача бўлган ҳароратда) сапопрелли органик модданинг термик ўзгариш жараёнининг йўналиши тамоман ўзгаради. Керогенда углерод миқдори бир оз ўзгарганда водороднинг миқдори анча ўзгаради; Хлороформин битумоиднинг концентрацияси тез ва анча ошади ҳамда максимумга етади шу жумладан юқори молекулали нефт углеводородларининг (C<sub>15</sub>C<sub>45</sub>) ҳам, бензинли фракциянинг паст ҳароратда қайнайдиган углеводородлари (C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub>) ҳосил бўлади ва максимал концентрацияга органик модданинг газли фазаси таркибида метан гомологларининг (C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>) концентрацияси максимумга етади; СН<sub>4</sub> нинг миқдори ҳозирча кўп эмас.

Битумоиднинг кўпгина қисмининг ва нефт углеводорларининг геологик маънода тез ҳосил бўлиши босқичини Н.Б.Вассоевич нефт ҳосил бўлишнинг бош фазаси деб атади (НХБФ). 150–160 °С гача бўлган ҳароратлар зонасида нефт ҳосил бўлишнинг бош фазасининг ёши 10–20 млн. йил бўлган «ёш» чўкмаларида ҳам тўлиқ амалга ошишга улгурди, бундан ҳам қадимги бўлган қатламларда эса хусусан кўриб турганимиздай, геологик вақт масштабида табиий шароитларда битумоид

ва нефт углеводорларининг ҳосил бўлиши билан борадиган кероген молекуляр тузулишининг анча фаол деструкцияланиш жараёни лаборатория шароитидаги қараганда 2–2,5 марта паст бўлган ҳароратда бир неча миллиондан кўп бўлмаган вақт давомида амалга ошади.

Инфрақизил спектроскопия маълумотларига кўра, керогеннинг молекуляр тузулиши деструкциядан кейин липидли компонентнинг анча миқдори йўқолиши билан характерланади, аввал карбон кислота, кетон ва альдегидларнинг функциялари бўлганлари сўнгра  $\text{CH}_2$  – гуруҳли узун занжирли тузулишлари кероген қолдиқли қисмининг ароматланиши кучайиши поликонденсацияланиши содир бўлади. Керогеннинг қолдиқли қисми элемент таркиби ва молекуляр тузулиши бўйича «сопопрелли» қиёфани йўқотади ва водороди кам бўлган гумусли органик моддадан деярли фарқ қилмайди. Нефт ҳосил қилишнинг бош фазаси очишда ҳосил бўлган кўп миқдордаги эрувчан битуминоз компонентлар (керогеннинг дастлабки массасидан 30 % дан кўп) C–80–82 %, H–9,5–10 % миқдор билан характерланади, яъни сапопрелли сланцларнинг термик парчаланишида ҳосил бўладиган битумга таркиби бўйича яқиндир (C–81–82,5 %, H–9,1–9,5 %). Ҳосил бўлган битумнинг ярмидан кўпи (60–80 % гача) смолалар ва асфальтенлар билан 20–40 % гача углеводородлар билан ифодаланган, улардаги *n*-алканларнинг улуши 10–30 % гача, изоалкан ва цикланларнинг улуши 20–60 % гача ва аренларнинг 20–25 % гача. Паст ҳароратда қайнайдиган углеводородлар таркибида цикланлар анча кўп улушни ташкил қилади (циклопентанлар кўпчиликни ташкил қилади); *n*-алкан ва аренларнинг улуши катта эмас.

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

Нефт ҳосил қилишнинг бош фазада ҳосил бўлган асфальтен смолали ва нефт углеводородларининг аралашмаси элементли ва гуруҳли таркиби бўйича А. Ф. Добренский томонидан сапопрелли модданинг нефтга айланишидаги оралиқ босқич деб қаралган асфальтларга ўхшайди. Табиий маълумотлар бўйича қайд қилинадиган нефтнинг ҳосил бўлиши бу фикрларга тўлиқ жавоб берадигандай. Аммо нефт ҳосил бўлиш кейинги бориш жараёни А. Ф. Добренский фараз қилгандай эмас балки бошқача ривожланади. Қаттиқ керогендан кўп миқдорда асфальт-смолали моддалар ва паст ҳароратда қайнайдиганлар ҳам киритилган нефт углеводородлари ҳамда газларнинг ( $\text{C}_1, \text{C}_2$ – $\text{C}_5$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ) ҳосил бўлиши ҳажмнинг бир неча марта ошиши билан содир бўлади. Бунинг натижасида

юқорида ётган қатламлар массаси таъсирида зичлашаётган лойли жинсларда аномал юқори босимлар вужудга келади, бу босимлар кўшни ғовакли сувга тўйинган қумтошлардаги нормал гидростатик босимдан 20–30 МПа га юқори бўлади. Критик босимга етганда вақт–вақти билан лойли жинсларнинг микроёриқлар ҳосил бўлиши билан борадиган флюидо узилишлари ва сиқилган нефт ҳамда газли углеводородларнинг сувга тўйинган қумтошларга ирғитилиши билан содир бўлади, у ерда уларнинг аккумуляцияланиши (тўпланиши) дан нефтнинг уюмлари ҳосил бўлади.

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

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

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

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

Ҳосил бўлган битуминоз моддали лойли қатлам табиий хроматографик колонка бўлиб ҳисобланади. Элюэнт ролини бажарадиган газ ва нефтнинг паст ҳароратда қайнатадиган энг ҳаракатчан углеводородлари бу колонка орқали қумтошга қараб қанча кўп ўтса шунча асфальт–смолали

моддалар ва углеводородларнинг бирламчи аралашмаси компонентлари тўлиқ ажралиши билан характерланади.

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

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

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

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

Нефт ҳосил қиладиган ётқизиглар кейинчалик чуқутирилганда ҳароратнинг ошиши билан керогеннинг қолдиғида углерод миқдорининг анча ошиши (95–97 % гача) ва водороднинг камайиши (05–1 % гача) кузатилади. Метаморфлашаётган кероген массасининг анча йўқолиши кузатилади. Эмпирик маълумотларга биноан чуқурлик зонасида 3–6 км (ҳарорат 200–260 °С гача бўлганда) метаннинг органик модда таркибидаги нефт углеводородларига нисбати бир неча ўн мартага ошади. Органик моддадаги  $\text{CH}_4$  миқдорининг максимумгача тез ўсиши сўнгра эса пасайиши қайд қилинади. Назарий балансли ҳисоблашларга биноан бу босқичда метаннинг асосий қисми ҳосил бўлади, яъни органик модданинг

даслабки массасидан ҳисоблаганда 12 % гача шу туфайли бу босқич газ хосил бўлишининг бош фазаси дейилади.

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

НХБФ нинг кўриниш зоналари зичлиги  $820\text{--}840\text{ кг/м}^3$  бўлган нефтлар  $200\text{ }^\circ\text{C}$  гача бўлган фракцияларнинг чиқиши 25–35 % атрофида алканларнинг миқдори 25–40 %, цикланларники 30–50 % ва аренларники 10–30 % билан ҳарактерланади. Бу қатламлардан қадимги қатламларга ўтганда нефтларда энгил фракциялар чиқимининг ошиши цикланларнинг миқдори пасайганда алкан ва аренлар улушининг ошиши кузатилади.

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

Юзага яқин келиб қолганда нефт энгил фракцияларни йўқотиб оғирлашди оксидланади. Уюмларда ривожланаётган микро биологик оксидланиш жараёнлари нефтнинг биодеградациясини (биотаназулини) келтириб чиқаради.

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

### **Таянч сўз ва иборалар**

Уюм, минерал, гипотеза, органик, аорганик, радикал, жараён, карбамид, ер, жинс, космик, магматик, литосфера, абиоген, изотоп, мантия, сапропелли, плактон, кўмир, порфирин, биоген, пристан.

### **Мавзун мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Нефт ва газнинг пайдо ҳақида тушунча беринг?
2. Нефтнинг келиб чиқиш гипотезасини тушунтиринг?
3. Космик келиб чиқиш гипотезаси ҳақида нима биласиз?

4. Нефт ва газни пайдо бўлиши ҳақида ҳозирги замон таълимоти тўғрисида маълумот беринг?

5. Нефтни ҳосил бўлишида битумиодлар қандай таъсир қилади?

6. Нефтни ҳосил бўлиш фазаси ҳақида нима биласиз?

7. Керагенда углерод миқдори қандай ўзгаради?

8. Битумоиднинг хроматографик ажратилиши қандай кузатилади?

### III – БОБ

## НЕФТ ВА ГАЗНИНГ УМУМИЙ ХОССАСИ ВА КЛАСИФИКАЦИЯСИ

### 3.1–§. Нефтнинг кимёвий таркиби ва у ҳақида қисқача маълумот

Нефт сарғиш, кўнғир, қорамтир рангли мойсимон суюқлик, зичлиги 0,73 дан 0,95 г/см<sup>3</sup> гача – 20 да +20 °С гача ҳароратда қотувчи жуда мураккаб таркибли турли углеводородлар ва гетероатомли органик бирикмалар аралашмасидан таркиб топган моддалар. У юқори колорияли ёқилғи (40000 дан 44000 гача к/кг). Нефтнинг кимёвий таркиби асосан қуйидаги элементлардан ташкил топган :

C = 83–87 %	H = 12–14 %	S = 0,3–3 %	O = 0,1–1,0 %	N = 0,001–0,4 %
-------------	-------------	-------------	---------------	-----------------

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 (асосан тўғри занжирли, C–1 дан C–30 гача) нефтда тўйинмаган углеводородлар бўлмайди, турли узунликдаги ён занжирлари бўлган циклопентан ва циклогексан ҳамда уларнинг ҳосилалари типдаги моноциклик нафтенлар ва ди–, три ҳамда полициклик полиметилени углеводородлар, (шу жумладан, ён занжири 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 моддаларнинг кўплигига қараб олти типга бўлинади. **Метанли (ёки алканли), метанонафтенли, нафтенли, металонафтенароматик, 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 энг асосий табиий захиралари Америка Қўшма Штатларида, Жанубий Африканинг шимолий районларида, Ўрта Шарқда, айниқса, Ироқ, Саудия Арабистонида ва Россиянинг бир қатор районларида топилган. Озарбайжон, Шимолий Кавказ, Каспий бўйи, Татаристон АССР, Сибирь ва Ўрта Осиё республикаларида жуда катта



нефт конлари жойлашган бўлиб, ер ости захиралари ва уни қайта ишлаш жиҳатидан бу мамлакатлар дунёда етакчи ўринларни эгаллайди.

XX асрнинг бошларида ички ёнув двигателлар ихтиро қилинган, нефтга эҳтиёж янада кўпайди. Нефт маҳсулотларидан (бензин, оғир суюқ ёқилғи, сурков мойлари ва ҳоказолардан) фойдаланиш ҳозирги даврда шу даражага бориб етдики, бирор давлат иқтисодини нефтсиз тасаввур қилиб бўлмайди. Шунини ҳам айтиш керакки, органик синтез учун зарур бўлган кўпдан-кўп моддалар нефт саноатининг қўшимча маҳсулотлари ҳисобланади. Турли конлардан казиб чиқариладиган нефтнинг кимёвий таркиби турлича бўлади. Унинг асосий таркибини метандан тортиб то молекуласида 50 тагача углерод атоми бўлган жуда мураккаб углеводородлар ташкил этади. Циклопентан ва циклогексан ҳосилалари нефтда кўп учрайди. Баъзи нефтлар, масалан Калифорния, Борнео ороли ва Майкоп нефтлари ароматик углеводородларга бойроқ бўлади. Нефтда оз миқдорда олтингугурт, азот ва кислород учрайди. Нефтни олтингугуртдан тозалаш муҳим аҳамиятга эга чунки нефт ишлатилаётганда ундаги олтингугурт оксидланиб, кислота ҳосил қилиши ва бу кислота металлни занглатиб ишдан чиқариши мумкин.

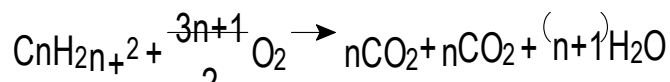
### 3.1–жадвал

*Нефтнинг суюқ қисми қайнаш ҳароратига қараб фракцияларга ажратилган*

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

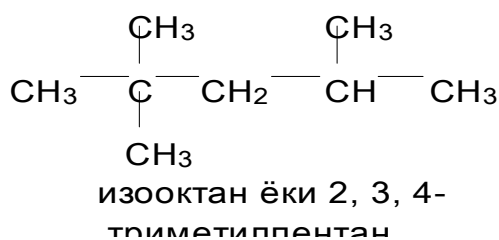
Нефтдан учувчан углеводородлар: метан, этан, пропан ва бутан (йўлдош газ) алоҳида ажратиб олинади ва, асосан, ёқилғи сифатида ишлатилади. Бу аралашмани паст ҳароратда фракциялаб ҳайдаш йўли билан ундан юқоридаги моддаларни айрим–айрим ажратиб олиш ва олинган моддалардан соф органик бирикмалар (мономер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

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



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

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



Амалда бундай изооктан стандарт яхши ёқилғи, *n*-гептан эса стандарт ёмон ёқилғи эталони сифатида қабул қилинган. Таркибида 70 % изооктан бор аралашма моторда синалаётган бензин каби ёнса, унда бу бензиннинг «октан сони» 70 деб белгиланади. Шартли равишда изооктаннинг «октан сони» 100, *n*-гептанининг октан сони 0 деб қабул қилинган.

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

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

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

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

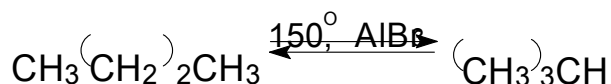
Керосиннинг туташини камайтириш учун таркибидаги ароматик углеводородлар миқдори камайтирилади. Тўйинмаган бирикмаларни

йўқотиш мақсадида керосин сульфат кислота, водород фторид кабилар билан ишланади. Керосинни турли хил катализаторлар иштирокида крекингга учратиб бензин ва газсимон алкан ҳамда алкенлар ҳосил қилиш мумкин.

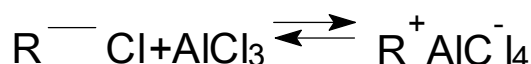
**Газойль** ёки бошқача дизел ёқилғиси ҳам дейилади. У 250–300 °С да қайнайди. Унинг кўпчилик қисми крекингга учратиблиб, бензин олинади ва дизел двигателларида ёқилғи сифатида ишлатилади.

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

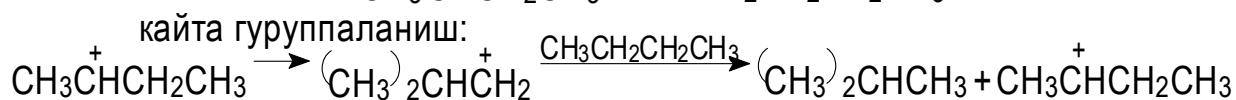
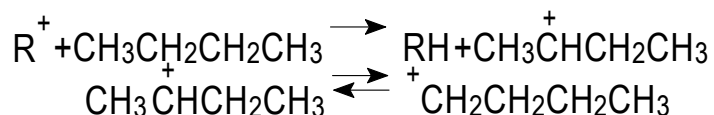
**Изомерланиш.** Бензин фракциясини реформинг қилиш, яъни тармоқланган углеводородлар миқдорини ошириш вақтида катализаторлар ишлатилади. Бу хил каталитик реакцияларда молекуласида углерод катиони бор оралик моддалар ҳосил бўлади. Масалан, 100 °С ва ундан юқори ҳароратда алюминий галлоид катализатори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



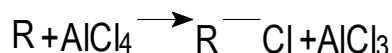
Тоза алюминий бромид бу реакцияга катализаторлик қила олмайди, унинг катализаторлик таъсири фақат оз миқдорда алкилгалогенид, спирт ёки алкен ва сув аралашмаси қўшилгандагина кучаяди. Демак кўшимча моддалар катализатор билан реакцияга киришиб, углерод катионларини ҳосил қилади ва бу катионлар занжирсимон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



Н нинг утиши;



занжирнинг узилиши;



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

**Крекинг.** Нефтнинг юқори ҳароратда ҳайдаладиган фракцияларини крекиглаб бензин ва газсимон углеводородлар ҳосил қилиш мумкин. Крекинг жараёни катализатор иштирокида ва юқори ҳароратда олиб борилади. 3.2–жадвалда нефт фракциялари крекингланганда қанча бензин ҳосил бўлиши кўрсатилган.

### 3.2–жадвал

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

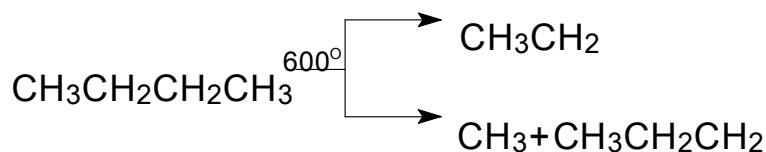
Нефт фракциялари	Ҳосил бўлган бензин миқдори %
Сольвинт нефт	–
Керосин	15
Газойль	16
Қолдик	18
Оғир дистиллят	22

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

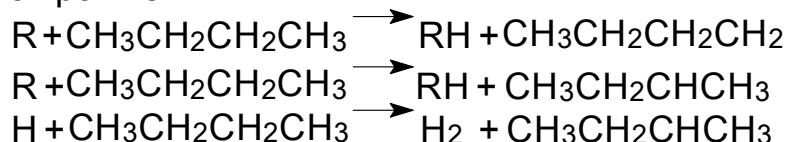
Мойсимон оғир углеводородлар термик крекинг қилинганда С—С боғлар узилиши ҳисобига турли моддалар ҳосил бўлади. Бу жараёни *n*-бутан пиролизи мисолида кўриб чиқайлик. 600 °Сда *n*-бутандан ҳосил бўладиган эркин метил ва этил радикаллар *n*-бутандан водород атомини тортиб олиб занжирсимон реакцияни бошлаб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

Радикалларнинг ўзаро бирикиши ва уларнинг диспропорцияланиши натижасида қуйидаги реакциялар содир бўлади.

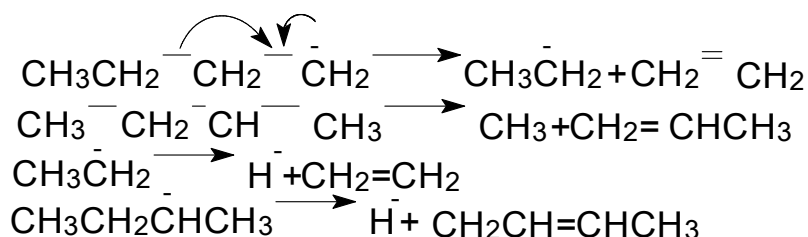
Эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши (ташаббусланиш):



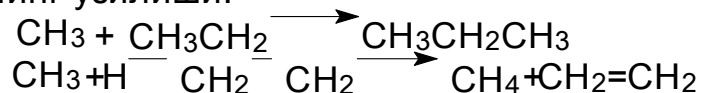
Водород ажралиб чиқиши:



Радикалларнинг диспропорцияланиши



Занжирнинг узилиши:



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

### 3.2–§. Табиий газнинг кимёвий таркиби ва уларнинг ишлатилиши

Табиий газдан дастлаб фақат энергия манбаи сифатида фойдаланиб келинган. Табиий газни кимёвий қайта ишлаш эса фан ва техниканинг улуғвор ютуқларидан бири ҳисобланади. Табиий газларнинг кимёвий хом ашё сифатида қиймати шундаки, уларнинг таркибида кўп миқдорда метан–углеводород бор. Масалан, Бухоро конидан олинadиган табиий газ таркибида 98 % га яқин метан борлиги аниқланган. Яқин вақтларгача табиий газлар инерт бирикмалар ҳисобланиб келингани учун улардан кимё саноатга фойдаланилмас эди. Метан ва унинг гомологларининг реакция хоссаси яхши эмас деб ҳисобланарди. Бироқ катализаторлардан кенг чуқур ва ҳар тарафлама фойдаланиш уларни оксидлаш парчалаш, хлорлаш, нитридлаш ва бошқа реакция натижасида мажбур қилиш имконини берди.

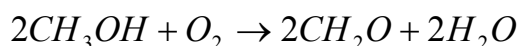
Метаннинг энг истиқболли кимёвий қайта ишлаш жараёнларидан бири унинг оксидланишидир. Бу реакция натижасида формальдегид ва метанол ҳосил бўлади.



Формальдегид олишнинг бу бевосита усули жуда қулай бўлганлиги сабабли ҳозирги вақтда кенг фойдаланилмоқда. Метандан формальдегид ажратиш олиш мумкинлигини дастлаб академик С.С.Медведев кашф қилган эди. Академик Н.Н.Семёнов углеводородларнинг занжирли оксидланиш назариясини яратди. Шу назария асосида формальдегид олишнинг янги усулини ишлаб чиқди.

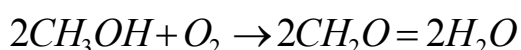
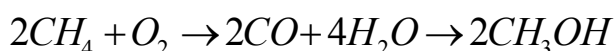
Бу усул қўлланилганда таркибида 0,1 % азот оксидлари бўлган метан–ҳаво аралашмаси 600–700 °С қиздирилган реактордан тез ўтказилади. Бу усулда реакцияга киришган метандан ажралиб чиқадиган формальдегид 70 % ни ташкил этади. Формальдегид фаол кимёвий бирикма, у бошқа моддалар билан осон реакцияга киришади шу туфайли ҳам формальдегид органик синтезнинг бебаҳо ярим маҳсулотига айланиб қолди. Формальдегид асосида мочевина-формальдегид, фенол–формальдегид смолалари, янги полимер полиформальдегид, органик буюқлар, дори ва антисептик препаратлар тайёрланади. Формальдегиддан фойдаланиш миқёси йил сайин кенгайиб бормоқда.

Яқин вақтларгача формальдегидни метил спиртини темирли ва кумушли катализаторлар таъсирида оксидлаш йўли билан олиш асосий усул ҳисобланарди. Бу усулни М. И. Кузнецов, Е. И. Орлов ишлаб чиққан эдилар.



Бундай усул қўлланилганда асосий хом ашё сифатида метил спирти ишлатилади.

Метил спирти оксидланганда 90 % формальдегид олинади. Бироқ, углерод ва водород оксидини коксдан олиш харажатларининг кўплиги метил спиртининг анча вақтгача жуда қиммат туришига сабаб бўлди. Ҳозирги вақтда углерод оксиди ва углерод табиий газ – метандан олинади. Бу усулда олинган формальдегиднинг таннархи икки баравар арзондир. Ҳозирги вақтда метил спирти ва формальдегид табиий газдан олинади.



а) формальдегид феноль–формальдегид смола ишлаб чиқаришда фойдаланилмоқда. Мазкур смолани саноат усулида олиш усулини профессор Г.С. Петров ишлаб чиққан Бу смола “**карболит**” деб аталади.

Формальдегидни фенол ёки унинг гомологлари билан кўп марта конденсациялаш натижасида термопластик ёки терморреактив фенол-формальдегид смолалар олинади. У ёки бу смоланинг пайдо бўлиши асосий моддаларнинг нисбатига боғлиқ. Термопластик фенол-формальдегид смоласи спиртда, ацетонда яхши эрийди. Эриш натижасида юпқа парда ҳосил қилади. Смоланинг бу хоссаси ундан табиий шелак ўрнида фойдаланиш имконини беради. Шу туфайли ҳам бу смолани янги лак деб ҳам аташади.

Полимерларнинг иккинчи типи формальдегидни кўпроқ қўшиш натижасида олинади ва **резоль** смолалари деб аталади.

б) Мочевина-формальдегид смолалар пластмасса, елим, лак сифатида қатъий ўрнашиб олади. Улар фенол-формальдегид смолалардан рангсизлиги, бўёқ қўшилгач турли хил рангга кириши билан фарқ қилади. Мазкур смолани тайёрлаш учун формальдегид ва мочевино ишлатилади. Бу моддалар эса табиий газдан олинади. Мочевина-формальдегид смолалар олиш ва уни қайта ишлаш газдан фойдаланишнинг энг рационал йўллари билан бирдир.

Республикамизда ҳозирги кунда мочевино-формальдегид смоласини Чирчиқ электрокимё комбинатида ишлаб чиқарилмоқда.

Мочевина-формальдегид смолалар ўзининг қимматли техник хоссалари туфайли техникада кенг фойдаланилмоқда. Улар рангсиз, нурга чидамли, қаттиқ, ҳидсиз, турли эритувчи суюқликларга чидамлидир.

Мочевина-формальдегид смолалар асосан қўйма ва пресланган пластмассалар, лаклар, ғовак материаллар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Улар электр ёйи таъсирида азот ва водород ажратиб чиқаради. Бу электр ёйини тезда учиради. Мочевина-формальдегиднинг бу ажойиб хислати электротехникада турли хил электр деталларини тайёрлашда фойдаланилади. Мочевина-формальдегид смолаларнинг ёғоч қипиғи ва коғоз қўшиб, пресланган порошоклари энг кўп тарқалган Улардан, лампалар, турли хил идишлар, асбоблар, фото-радио деталлари, приёмниклар, телефонлар, эшик тутқичлари, пардозлаш плиталари ва бошқа шунга ўхшаш кенг истеъмол буюмлари тайёрланади. Чикиндига чиққан ўнлаб минг тонна ёғоч қипиғларига фенол-формальдегид смолалар сингдирилиб мебел саноатида фойдаланилиши мумкин. Фенол-формальдегид шимдирилиб пресланган қипиғ энг яхши навли ёғочникидан ҳам яхши плиталар яшашга ярайди.

Мочевина-формальдегид смоласининг яна бир хислати шундаки, ундан «мипора» деб аталган ғовак материаллар тайёрлаш мумкин. Бу материаллар вагонлар, кемалар, совутгич бошқаларни иссиқ, совуқ, товуш ва электр ўтказмайдиган қилади. Мочевина-формальдегид смолаларнинг турли хил эритмалари ҳар хил газламаларга шимдириш учун ҳам

ишлатилади. Шунда газламалар оқармайдиган, ғижимланмайдиган, яхши бўяладиган ва чидамли бўлади.

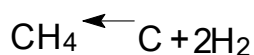
Қуёшда ўз хоссасини йўқотмаслиги, турли хил буёқларга яхши қўшилиши мочевина–формальдегид смолалардан лак ва эмаль тайёрлашда фойдаланиш имконини беради. Бу смолалардан тайёрланган лак ва эмаллар аниқ ишлайдиган асбоблар, машина ва механизмлар, музлатгичлар, радио ва телевизион қурилмаларни юпқа парда билан қоплашда фойдаланилади.

Кейинги вақтларда мочевина–формальдегид смолалардан фойдаланишнинг энг йирик соҳаси бунёдга келмокда. Маълум бўлишича, ерга фақат минерал ўғитларгина эмас, балки полимер ўғитлар ҳам солиниши лозим экан. Бу тупроқ ва ўсимликларга яхши таъсир қилар экан.

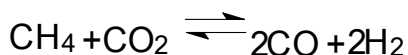
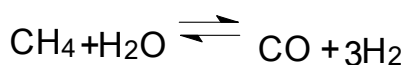
Мочевина бундан ташқари чорвачилик учун ҳам зарур озуқа моддасидир. Таркибида азот сақлайдиган бундай озуқалар билан боқиладиган чорво молларнинг маҳсулдорлиги анча ошади.

Формальдегиддан антисептик моддалар сифатида фойдаланиш мумкин. Уротропин, меламина ва анилин–формальдегид смолалари олишда, кимёвий толаларни «боғловчи» сифатида ишлатиш мумкин. Табиий газдан олинадиган формальдегид ва мочевина ишлаб чиқариш йилдан–йилга ошиб бормокда.

**Метан гомологларини олиниши ва нефткимё саноатида ишлатилиши –CH<sub>4</sub>.** Метан табиий газлар ва нефт билан бирга чиқадиган газнинг асосий қисмини ташкил қилиб, саноатда ва турмушда кенг қўламда ишлатилади. Метан яхши ёнади ва ёнганда (8560 ккал/м<sup>3</sup>) иссиқлик чиқади. Шу сабабли у ёқилғи сифатида ҳам ишлатилади. Ҳозирги вақтда метандан жуда кўп хом ашёлар олинади. Масалан, метан махсус қурилмада ҳавони камроқ бериб 1500 °С гача қиздирилганда водород ва углерод (бу аралашма қорақуя ҳолида бўлади) олинади:



Ҳосил қилинган бу қорақуя эса автомобилларга шиналар ишлаб чиқаришда қимматбаҳо хом ашёдир. Метан сув буғи ёки углерод (II)–оксид билан биргаликда 850 °С атрофида никель катализатор устидан ўтказилганда (конверсия қилинганда) углерод (II)–оксид ва водородга парчаланеди:



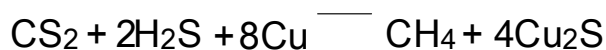
Ҳосил қилинган газлар *синтез–газ* дейилади ва улар метил спирт, аммиак олишда ҳамда бошқа мақсадларда ишлатилади. Метан табиатда ер остида



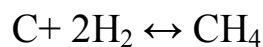
қолиб кетган ўсимлик ва хайвонларнинг чиршидан ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам метан «ботқоқлик гази» деб юритилади. Ер остида тошкўмирнинг қисман парчаланишидан ҳам метан пайдо бўлади. Шу сабабли метан «кон гази» (қалдиروق газ) ҳам дейилади. Метаннинг ҳаво билан аралашмасига гугурт чакилганда портлаб ёнади; кўмир конларида портлашлар ҳам, кўпинча, шу туфайли рўй беради. Метан нефт ва ёритувчи газ таркибида ҳам учрайди. Ҳозирги вақтда жуда кўп газ конлари топилган бўлиб, улардан олинган табиий газлар саноатнинг турли соҳаларида ишлатилмоқда. Баъзи табиий газ конлари (Бухоро, Саратов, Ставрополь, Дашаза ва–бошқа газ конлари) газининг таркиби, асосан, метандан иборат.

Метаннинг аҳамияти халқ хўжалигида жуда катта бўлганлиги учун кимёгарлар уни сунъий йўл билан ҳам олиш мумкинлигини топганлар.

1856 йилда Бертелло биринчи марта метанни углерод сульфид билан водород сульфид аралашмасини найда қиздирилган мис устидан ўтказиб ҳосил қилди.



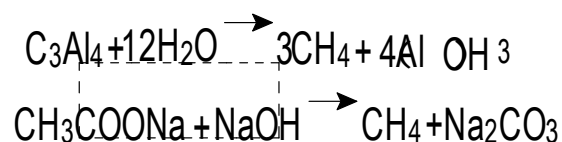
1897 йилда 1200 °С да тўғридан–тўғри углеродга водород таъсир эттириб метан олиш йўли топилди:



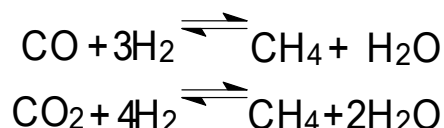
Бу реакция никель катализатори иштирокида 475 °С да олиб борилганда метаннинг унуми анчагина ортиши кейинроқ аниқланди.

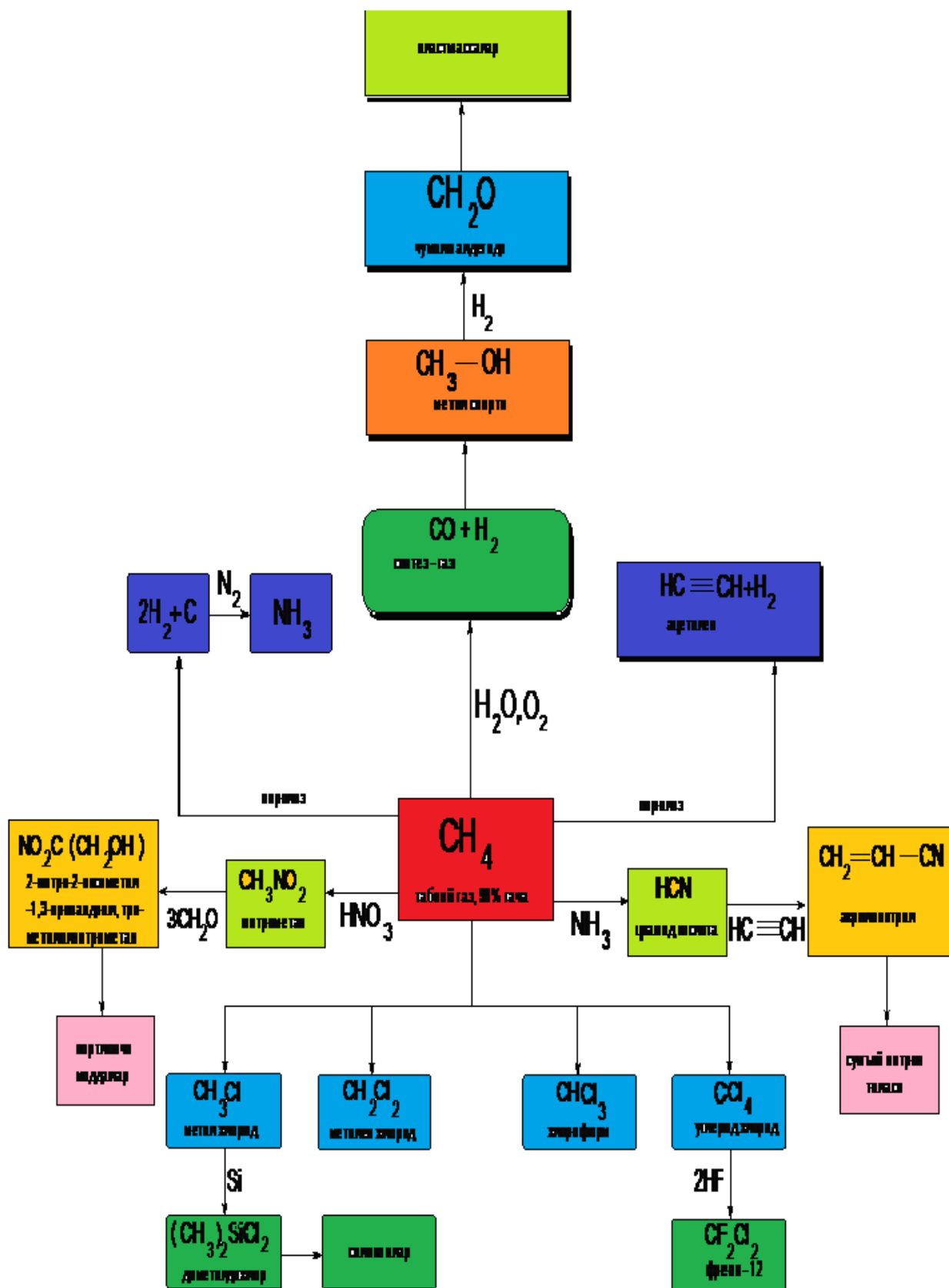
Ҳозирги вақтда метанни юқорида кўрсатилган тўйинган қатор углеводородларининг олиниш усулларида исталган бири билан синтез қилиш мумкин.

Лабораторияда метан алюминий карбидга сув таъсир эттириб ёки сирка кислотанинг натрийли тузига ўювчи ишқор таъсир эттириб олинади:



Метан углерод (II)–оксид ва углерод (I)–оксидни 250–400 °С да никель катализатор иштирокида водород билан қайтариб олиниши мумкин.



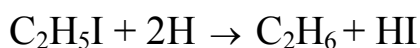


3.1-расм– Нефтикимё саноатида метанни ишлатилиши соҳалари

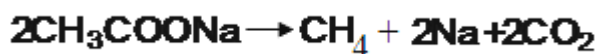
Саноатда метан табиий газдан олинади. Метан рангсиз, ҳидсиз газ бўлиб, сувда кам, спиртда эса яхши эрийди. Метан ёнганда кўкимтир аланга ҳосил қилади.

**Этанни олиниши** –  $C_2H_6$ . Этан табиатда нефт таркибида ва нефт билан бирга чиқадиган йўлдош газлар таркибида учрайди. Тошкўмирни куруқ ҳайдаганда ажраладиган газ таркибида ҳам этан бўлади.

Лабораторияда этан этил йодиднинг спиртдаги эритмасини қайтариш йўли билан олинади:

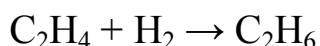


Сирка кислотанинг натрийли тузнинг электролиз қилиб ҳам этан олинади.



Этан олиш учун юқорида кўрсатилган углеводородларнинг умумий олиниш усулларида бири қўлланилади.

Саноатда этан этиленни никель катализатор иштирокида гидрогенлаш усули билан олинади:

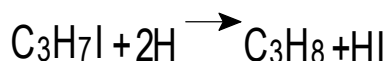


Этилен эса, ўз навбатида, этил спиртдан сувни чиқариб ташлаш йўли билан ҳосил қилинади.

Этан рангсиз, ҳидсиз газ бўлиб, кам ёруғлик бериб ёнади. Сувда ёмон, спиртда эса яхшироқ эрийди. 1 ҳажм абсолют спиртда 1,5 ҳажм этан эрийди. Этанни  $4^\circ C$  да 46 атм. босимда суюқликка айлантириш мумкин. Ер қатлаидан кўпроқ этан чиққан жойларда у ёқилғи сифатида ишлатилади. Этан оз миқдорда совиткич машиналарда ҳам ишлатилади.

Кўпгина кимёвий моддалар синтез қилишда этандан хом ашё сифатида фойдаланилмоқда. Масалан, табиий газ таркибидаги этандан этилен, этилендан полиэтилен олиш бунга яққол мисол бўла олади.

**Пропан– $C_3H_8$ .** Пропан кўпгина табиий газ таркибида учрайди. Нефт крекинг қилинганда ҳам пропан ҳосил бўлади. Пропан лабораторияда пропил йодидни қайтариб олинади. Бунда рух ва мис катализатор бўлади:

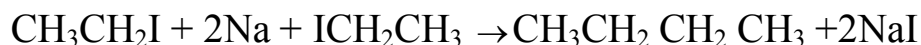


Пропан этанга қараганда кўпроқ аланга бериб ёнади. Пропаннинг бутан билан аралашмаси ёқилғи сифатида ишлатилади. Пропан саноатда кенг қўламда амалга ошириладиган кимёвий синтезлар учун хом ашё ҳисобланади. Пропанни пиролиз жараёнига учратиш, оксидлаш, хлорлаш, нитроллаш ва бошқалар катта аҳамиятга эга. Масалан, нитропарафинлардан аминлар олиш, пропанни дегидрогенлаб пропилен,

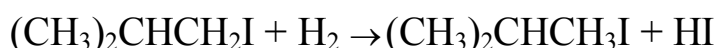
ундан эса аллил хлорид, глицерин, изопропил спирт ва хоказолар олиш шулар жумласидандир. Пропиленни полимерланиш реакциясига учратиб, полипропилен олиш саноатда катта аҳамиятга эга.

**Бутан – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.** Бутан икки хил изомерга эга бўлиб, иккала бутан ҳам пропан учрайдиган жойларда бўлади.

Бутанни ҳам юқорида кўрсатилган тўйинган углеводородларнинг умумий олиниш усулларидан бири бўйича синтез қилиш мумкин. Этил йодидга натрий таъсир эттириб – Вюрц реакциясига мувофиқ ҳам бутан олиш мумкин:



Изобутан эса изобутил йодидининг қайтарилиши натижасида олинади:



Бутанлар ҳам кўпгина кимёвий моддалар синтез қилишда хом ашё ролини ўйнайди. Изобутан бошқа моддаларни алкиллашда ишлатилади. Бутаннинг кўпгина миқдори дегидрогенлаб бутадиен олиш учун ишлатилади.

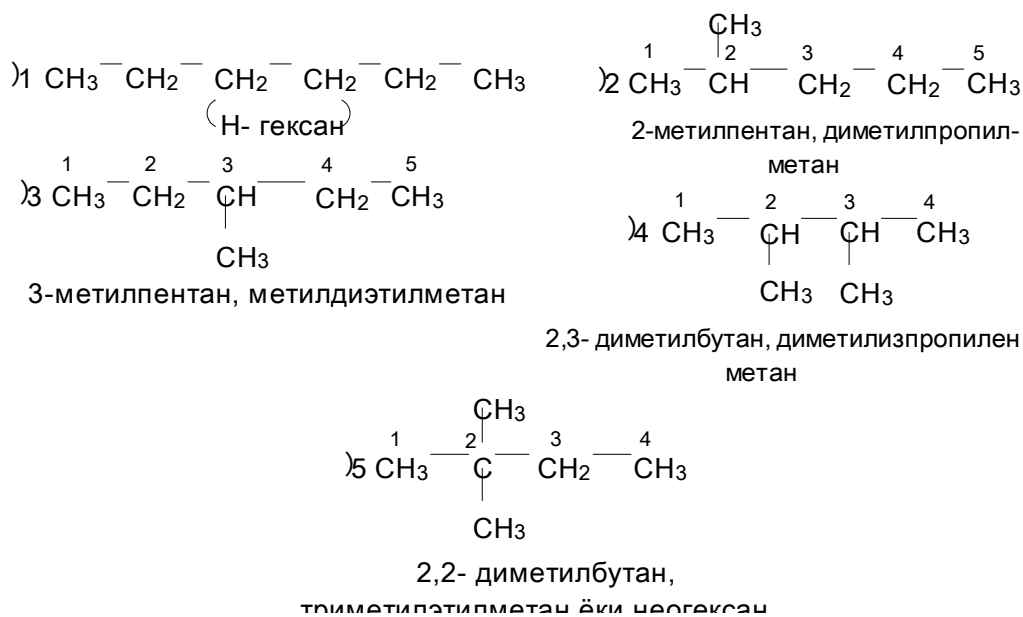
**Пентан – C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.** Пентан уч хил изомер шаклида бўлиб, улар, асосан, нефт таркибида учрайди:



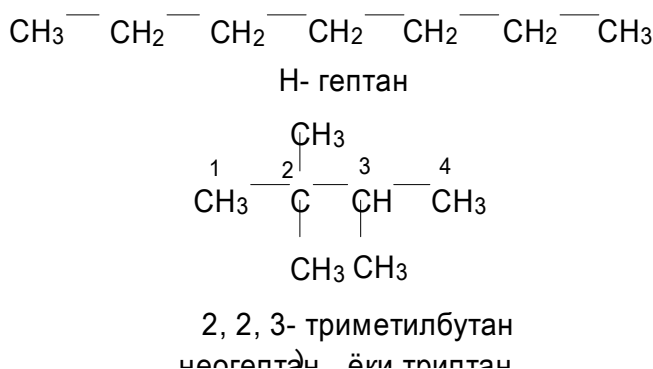
Пентанлар синтез йўли билан ҳам, юқорида кўрсатилган усулларнинг бири билан ҳам олинади. Пентанлар ҳар хил кимёвий синтезлар учун хом ашё бўлиб ҳисобланади, улар ёқилғи (бензин) таркибида ҳам учрайди.

**Гексанлар – C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.** Гексаннинг бешта изомери бўлиб, улар нефт таркибида учрайди.

Гексанлар турли кимёвий синтезлар учун хом ашё бўлиб ҳам хизмат қилади.



**Гептан** –  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . Гептаннинг тўққизта изомери бўлиб, улар нефт ва баъзи ўсимликлар таркибида учрайди. Гептан изомерлари орасида *n*-гептан билан 2,2, 3–триметилбутан (неогептан)дан техникада кенг қўламда фойдаланилади:

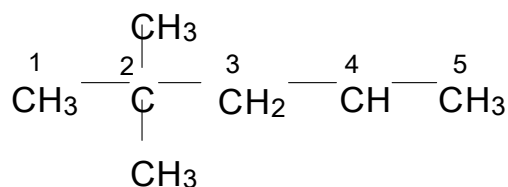


Молекуласида тўртламчи углерод атоми бор парафинлар *неопарафинлар* ҳам дейилади.

*n*- Гептан суюқлик, қайнаш ҳарорати  $98,5^\circ\text{C}$ , зичлиги  $d_4^{20} = 0,684$ ; нур синдириш кўрсаткичи  $n_D^{20} = 1,3838$ . У синтез йўли билан ёки америка қарағай смоласини қайта ишлаш натижасида олинади. *n*-гептан нефтдан ёки синтиндан ҳам ажратиб олинади.

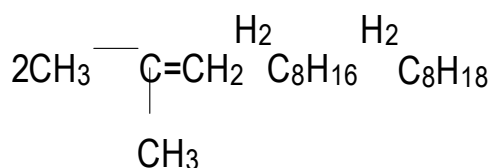
**Триптан** – суюқлик, қайнаш ҳарорати  $80,9^\circ\text{C}$ , солиштира зичлиги  $d_4^{20} = 0,690$ . Триптан саноатда кўп миқдорда олинади ва ёқилғи сифатида (мотор ёқилғиси) ишлатилади.

**Октанлар** –  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Октаннинг 18 та изомери бўлиб, уларнинг ичида техникада кенг қўлланиладиган 2,2,4–триметилпентан, яъни изооктандир.

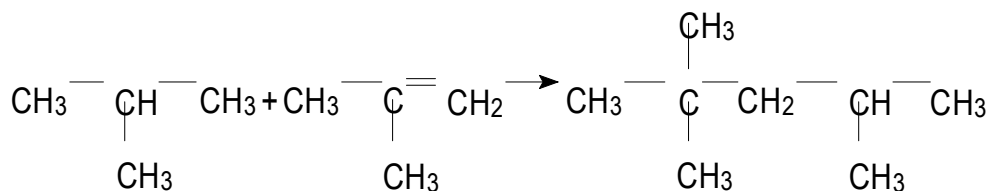


2,2,4-триметилпентан (изооктан)

2,2,4-триметилпентан (суюқлик, қайнаш ҳарорати  $99,3^\circ$ , солиштирма зичлиги  $d_4^{20} = 0,692$ , нур синдириш кўрсаткичи  $n_d^{20} = 1,3915$ , У илгарилари изобутиленнинг димерини гидрогенлаб олинар эди:

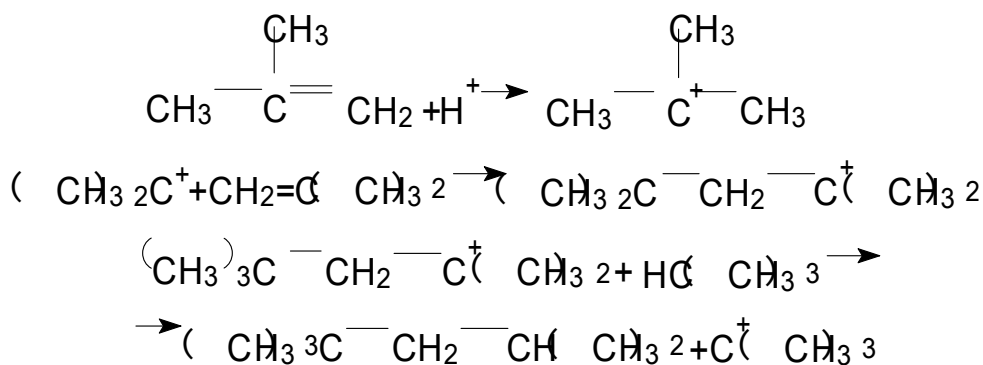


Ҳозирги вақтда изооктан саноатда изобутанни кислотали катализаторлар ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) иштирокида изобутилен билан алкиллаш орқали олинади:



Изооктан мотор ёнилғисини характерловчи (бензин сифатини аниқловчи) стандарт сифатида ишлатилади.

Турли усуллар билан олинган бензин мотор ёнилғиси сифатида ишлатилганда («ички ёнув» двигателларда) двигателга ҳар хил қувват беради. Бунинг сабаби эса бензин таркибига кирган углеводородларнинг тўлиқ ёки чала ёнишидир. Бензин чала ёнганда ундан чиқадиган иссиқлик энергияси тўла ёнгандагига нисбатан кам бўлади. Натижада моторда детонация жараёни рўй беради, двигателнинг қуввати эса камаёди. Бу реакция механизмини тахминан қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бу реакция никель катализатори иштирокида 475 °С да олиб борилганда метаннинг унуми анчагина ортиши кейинроқ аниқланди.

Тажриба шуни кўрсатадики, нормал тузилишга эга бўлган углеводородлар детонацияга кўп учрайди, тармоқланган занжирли углеводородлар эса кам учрайди. Углеводородлар молекуласи қанчалик кўп тармоқланган бўлса, детонация шунча кам бўлиб, улар тўлиқ ёнади. Неопарафинлар (молекуласида тўртламчи углерод атоми бор углеводородлар) яхши ёнади. Шу сабабли изооктан (2,2,4-триметилпентан) техникада энг яхши ёнилғи сифатида қабул қилинган бўлиб, бензиннинг сифатини белгиловчи стандарт ҳисобланади. Бензиннинг сифати, *октан сони* деб аталувчи оон билан ифодаланади.

Ёмон ёнилғи стандарти қилиб *n*-гептан қабул қилинган ва у ҳам баъзан *гептан сони* деб аталувчи сон билан ифодаланади. Ушбу сонлар шартли тушунча бўлиб, изооктаннинг октан сони – 100, *n*-гептаннинг октан сони эса – 0 деб қабул қилинган.

Номаълум бензиннинг сифатини аниқлаш учун уни моторда ёқиб, изооктан ва *n*-гептан аралашмасининг ёниши билан таққосланади ва унинг октан сони топилади. Масалан, 80 % изооктан ва 20 % *n*-гептан аралашмаси синалаётган бензин каби ёнса, шу бензиннинг октан сони 80 га, гептан сони эса 20 га тенг бўлади.

Ҳозирги вақтда энг яхши бензин авиация бензини бўлиб, унинг октан сони 90 дан кам бўлмаслиги шарт. Мотор ёнилғиларининг октан сонини ошириш учун, уларга одатда, изооктан ва бошқа тармоқланган занжирли бирикмалар, кўпинча, тетраэтилқўрғошиннинг этил бромид билан аралашмаси қўшилади.

Углеводородлар орасида октан сони 100 га тенг бўлгани фақат 2,2,4-триметилпентан (изооктан) эмас, балки 2,2,3-триметилбутан (триптан) ҳамдир. Шу сабабли, триптандан ҳам техникада кенг кўламда фойдаланилмоқда.

Техникада *цетан сони* деган тушунча ҳам қўлланилади. Бу сон дизел ёнилғиларининг сифатини белгилаш учун киритилган бўлиб, октан сонини кўрсатувчи ёнилғиларнинг бутунлай аксариятидир, чунки дизел ёнилғилари ҳаво билан аралашганда яхши ёнади. Шу сабабли дизел ёнилғилари учун эталон сифатида нормал цетан (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) қабул қилинган. Дизел ёнилғилари алангаси цетан ва метилнафталин аралашмасининг алангаси билан таққосланади ва цетан сони орқали ифодаланади. Цетан оддий шароитда қаттиқ модда бўлиб, +18,2 °С да суюқланади, 286,8 °С да қайнайди, қайнаш ҳароратидаги солиштирма зичлиги 0,7734 га тенгдир.

### 3.3–§. Нефтни қайта ишлашдан олинадиган маҳсулотлардан халқ хўжалигида фойдаланиш

Ҳозирги вақтда органик синтезнинг этилен, пропилен, бутилен, ацетилен, дивинил, изопрен, бензол ва унинг гомологлари, нафталин ва бошқа бир қанча муҳим маҳсулотларини ишлаб чиқариш нефт кимёси хом ашёсига асосланган. Улар эса ўз навбатида пластмассалар, толалар, каучуклар, ювиш воситалари, бўёқлар ва бошқа юзлаб ишлаб чиқариш учун хом ашё ҳисобланади.

Нефтнинг алканли компонентлари микробиологик синтез учун (оксил–витаминли концентратлар ишлаб чиқаришда) дастлабки хом ашё ҳисобланади. Келгусида нефтнинг аҳамияти нефт кимёси хом ашёси сифатида янада ортиб боради. Нефтни комплекс қайта ишлаш, нефт кимёси саноатининг ўзига хос характерли хусусиятидир. Нефт ёқилғилари фойдаланиш услубига қараб қозон ва мотор ёқилғисига бўлинади. Мотор ёқилғиси ички ёнар двигателларининг типига қараб: карбюратор (бензин, керосин), дизел ва реактив ёқилғиларга бўлинади.

Бензин, ёқилғи ҳаво аралашмасини электр учқуни билан аланга олдирадиган поршин карбюраторли двигателлар учун ёқилғи сифатида ишлатилади (поршенли, автомобиллар, мотоцикллар ва бошқа механизмлар). Бензин маълум фракцион таркибга, двигателда тўлиқ буғланиш, тез алангаланиш хоссасига эга бўлган тўйинган буғ босимида, детонация ва кимёвий чидамлилиқка эга бўлиши қурилмаларни коррозияга учратмаслиги лозим. Масалан, Б–100 маркали авиация бензини 40–180 °С да 97,5 % ҳайдалади. 10 % 75 °С да қайнайди. –60 °С да музлайди.

Бензиннинг детонацияга чидамлилиги, бу унинг муҳим характеристикасидир. У ёқилғини ташкил этган компонентларнинг термик барқарорлигига боғлиқ бўлади. Карбюраторли двигателнинг иссиқ цилиндрга бензин буғи билан ҳаво аралашмаси келади, поршень уларни сиқади, максимум сиқилгач свеча учқуни билан алангаланиб ёнади. Ҳосил бўлган газлар поршенни ҳаракатга келтиради. Двигател ишининг мақсуддорлиги цилиндрда газлар аралашмасининг сиқилиш даражасига боғлиқ бўлиб, ёқилғи бир хил ёнганда ва аланганинг тарқалиш тезлиги 10–20 м/с бўлганда энг юқори бўлади. Аммо баъзан ёқилғи ҳаво аралашмаси маълум даражагача сиқилгач ёниш тезлиги 2000 м/с гача кескин ошади, портлаш (детонацияланиш) тезлиги яқинлашади. Натижада цилиндрда қаттиқ урулиш бўлиб, уни қизиб кетишига, тез ишдан чиқишига, двигател кучининг пасайиб кетишига, ёқилғининг ортиқча сарфланишига олиб келади.



Детонациянинг сабаби углеводородларнинг термик парчаланиб ўта беқарор пероксидлар ҳосил қилишидир. Қайсиқим улар сиқилишга чидамсиз бўлиб занжирли реакцияни кучайтириб юборади. Юқори молекуляр массага ва нормал тузилишга эга бўлган туйинган углеводородлар детонацияга мойил бўлади, аксинча изотузилишга (тармоқланган) эга бўлган углеводородлар детонацияга чидамли бўладилар. Шунинг учун ҳам бензинларнинг антидетанацион хоссасига баҳо бериш учун октан сони (шкаласи) қабул қилинган.  $n$  – гептанинг детонацияга жидамлиги шартли равишда «0» деб, изооктанники (2,2,4–триметилпентан) эса 100 деб қабул қилинган. Октан сони деб бензиннинг детонацияга чидамлигининг ўлчов бирлигига айтилади. У сон жиҳатдан изооктаннинг  $n$ –гептан билан аралашмасидаги фоиз миқдорига тенгдир. У стандарт бир цилиндрли двигателларда ёки ўша ёқилғига мўлжалланган тажриба двигателларда синаш йўли билан аниқланади.

Углеводородларнинг октан сони уларнинг молекуляр массаси ва тузилишига боғлиқ бўлади. Нормал тузилишга эга бўлган алканларда молекуляр массасининг ортиб бориши билан октан сони ҳам ўзгариб боради: этан–125, пропан–120, бутан–93, пентан–64, гексан–26, гептан–0, октан– (–20) октан сонининг молекуляр массага боғлиқ бўлиши тўйинмаган, циклик ва ароматик углеводородларга ҳам характерлидир. Углеводород занжирининг тармоқланиш даражасининг ортиши билан октан сони ҳам ортади: гептан–0,2,2–диметил пентан–89; 2,2,3–триметилбутан–104; октан сони тўйинган углеводородлардан тўйинмаганга ўтганда ҳам ортади. Масалан, углерод сони бир хил бўлиб, тўйингандан тўйинмаганга ва ундан ҳам халқалигига, халқалидан ароматикка ўтган сайин ортиб боради: гексан–26, гексен–1–63, циклогексан–77, бензол–106.

Бензиннинг детонацияга чидамлиги унга **антидетонатор** деб аталувчи баъзи бир моддаларни қўшиш билан ошириш мумкин. Масалан, тетроэтил қўрқошини  $Pb(C_2H_5)_4$  бромэтан ва хлорнафталин билан аралашмасида этил суюқлиги 1 литр бензинга 3 мл. қўйилса унинг октан сони 70 дан 90 гача ортади, аммо этил суюқлиги жуда захарли бўлганлиги ҳамда у қўшилган бензин ёнганида қўрғошиннинг захарли бирикмалари ҳосил бўлиб, атроф муҳитни, атмосферани захарлаши сабабли ундан фойдаланиш кейинги йилларда қисқариб бормоқда. Антидетанатор сифатида марганец метилциклопентадиенил карбонил  $(CH_3C_5H_4Mn(CO)_3)$  ҳам ишлатилади. Мотор ёқилғисини октан сонини оширишининг нисбатан самарали усули, бу ёқилғини қайта ишлаш пайтида уни углеводородлар таркибини ўзгартиришдан (турли хилдаги каталитик крекингларни қўллаш орқали) ёки бензинга октан сони юқори бўлган компонентлар (изооктан, триптан, кумол ва бошқа ароматик углеводородлар)

қўшилишдан иборатдир. Дизел ёқилғиси—керосин, газойль, соляр мойлари бўлиб, ички ёнар двигателларида қўлланилади. Улар ёниш камерасига бевосита пуркалади. Катта босим, юқори ҳарорат ва сиқилган ҳаво таъсирида пуркалган ёқилғи ўз—ўзидан ёниб кетади. Ёнишдан ҳосил бўлган газлар иш бажаради. Бундай двигателларнинг фойдали иш коэффициентлари (ФИК) жуда юқори бўлади, (юк автомобиллари, тепловозлар, теплоходлар, кичик электростанциялар ва бошқалар). Бундай ёқилғиларнинг: ўз ўзидан алангаланиб ёниб кетиши, қовушқоқлиги, фракцион таркиби, қотиш ҳарорати, коксланиши ва бошқа характеристикалари, муҳим кўраткичлари ҳисобланади.

Ўз—ўзидан алангаланиб кетиши цетан сони билан баҳоланади. Цетан сони қанчалик юқори бўлса ёқилғи шунчалик сифатли ҳисобланади. Цетан дизел ёқилғисини эталон аралашма билан таққослаб кўриш орқали аниқланади. Эталон аралашма бу цетан (гексадекан  $C_{16}H_{34}$  унинг цетан сони «100» деб қабул қилинган) ва —метил нафталин —  $C_{10}H_7CH_3$  (цетан сони «0» деб қабул қилинган) аралашмасидан иборат бўлиб, дизел ёқилғиларида цетан сони 40 дан 50 гача бўлади. Дизел ёқилғисининг цетан сони, ёқилғига юқори молекуляр парафин углеводородлари, ёки перекис моддалар қўшиш билан оширилади.

**Реактив ёқилғилар.** Ҳозирги замон авиациясида ҳаво турбореактив двигателлар қўлланилади. Бундай двигателларда ёқилғи сифатида қайнаш ҳарорати  $150\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$  бўлган керосин фракцияси ишлатилади. Товушдан тез учар сомонлар эса (улар жуда баландда учадилар) қайнаш ҳарорати  $195\text{--}315\text{ }^\circ\text{C}$  бўлган керосин фракциялари ишлатилади. Реактив ёқилғилар смола ҳосил қилиш хосасига эга бўлган тўйинмаган углеводородлар ёқилғи системасини ифлословчи (тиқилиб) қолишига сабабчи бўладиган) кристалланувчи алканлар сақламаслиги керак. Ароматик углеводородлар қосмоқ ҳосил қилишга мойил бўлганлиги ҳамда гигроскопиклиги учун камроқ бўлиши керак. Музлаш ҳарорати эса  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  дан кам бўлмаслиги лозим.

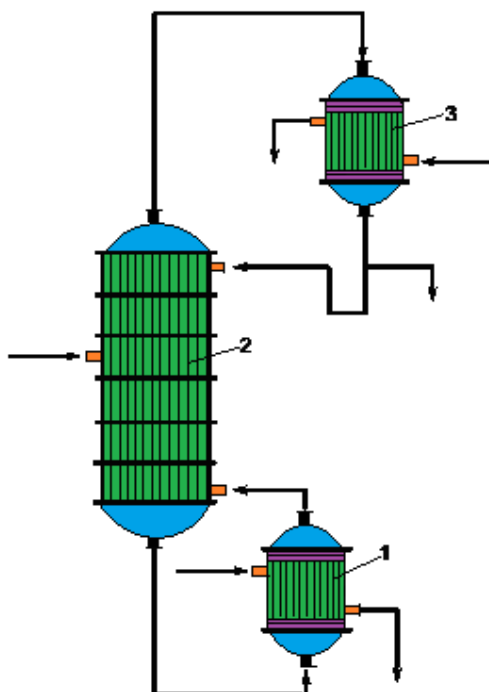
Қозон ёқилғиси сифатида нефтни қайта ишлаш маҳсулотлари газ, нефт, мазут ва бошқалар ишлатилади. Улар тепловозларнинг, параходларнинг иссиқлик электр станцияларининг, саноат печларининг ўтхонасида ёқилади. Сурков мойлари ҳаракатдаги қисмларни бир-бирига тегиб жойларини ишқаланишини камайтириш мақсадида қўлланилади. Бунда ишқаланишга кам энергия сарфланади, механизмларнинг мустақкамлиги таъминланади, уларнинг едирилишини олди олинади. Сурков мойлари қўлланиш соҳасига қараб: индустриал (веретен, машина мойларига) ички ёнар двигателлари мойлари (автолар ва авиация мойлари), трансмиссион (двигательнинг ҳаракатини ёки айланишини ғилдирак ва тасмалар орқали бошқа механизмларга узатувчи қурилмалар учун), турбина, компрессор ва

махсус мақсадлар учун қўлланиладиган мойларга бўлинади. Сурков мойларининг сифати уларнинг суркаш қобилияти, қовушқоқлиги, қотиш ва ёниш ҳарорати барқарорлиги, зичлиги кабилар билан белгиланади.

### 3.4–§. Нефт ва нефт маҳсулотларини қайта ишлашнинг кимёвий усуллари

Саноатда нефт жуда катта аҳамиятга эга, чунки ундан халқ хўжалиги эҳтиёжларини қондирувчи турли хил маҳсулотлар олинади. Масалан, нефт ракеталар учун, дизел ҳамда ички ёнув двигателлари учун ёнилғи олишда энг бой манба ҳисобланади. Нефтдан фақатгина машиналар учунгина эмас, балки уй–рўзгорда, корхоналарда ҳам ёқиш учун ишлатиладиган маҳсулотлар (табiiй газ, қорамой–«мазут») чиқади. Сурков мойлари, алкан мойи, яъни вазелин ва бошқалар ҳам нефт маҳсулотидир.

Нефт таркибидаги маҳсулотларни ажратиш олиш учун у турли усуллар билан қайта ишланади. Бу усуллар орасида кенг тарқалгани нефтни фракцион ҳайдашдир; бунда нефт таркибидаги маҳсулотлар қайнаш ҳароратига қараб бирин–кетин ажралиб чиқади. Нефт ҳайдалганда аввало унинг энг енгил қисми – газсимон углеводородлар ажралиб чиқади.



*3.2–расм– Ректификация қурилмасини умумий кўриниши*  
Нефт ҳайдалганда, асосан, уч хил фракцияга ажратилади:  
–150° гача – газолин яъни бензинлар.

–150° дан 300° гача – керосин.

– 300° дан юқори – нефт қолдиғи, яъни қорамой (мазут).

Ажратиб олинган учала фракциянинг ҳар бири қайтадан ҳайдалади ва турли хил маҳсулотлар олинади. Нефт ректификатлаш қурилмасида ҳайдалади.

Ректификатлаш қурилмаси, асосан, уч хил қурилмадан ташкил топган бўлиб, биринчи қурилма куб (1) дейилади. Ҳайдалаётган модда аралашмаси куб да букланиб иккинчи қурилмага, яъни ректификацион колоннага (2) ўтади. Аралшма ректификацион колоннада фракцияларга ажралади ва алоҳида фракциялар совитиш қурилмасида (3) конденсатланади (суюқликка айланади).

**Бензинлар фракцияси.** Бу фракция молекуласида углерод атомларнинг сони 5 дан 9 гача бўладиган енгил углеводородлардан иборат бўлиб, улардан қуйидаги маҳсулотлар олинади.

–Енгил бензин–газолин ёки петролей эфири. Қайнаш ҳарорати 40–70 °С, солиштира массаси 0,64–0,66 г/см<sup>3</sup>. Петролей эфири асосан, эритувчи сифатида ишлатилади.

–Ўртача бензин (ҳақиқий бензин). Қайнаш ҳарорати 70–120 °С; зичлиги 0,70г/см<sup>3</sup>. Бензин фракцияси техниканинг қайси соҳасида ишлатилишига кўра авиацион, автомобиль бензини ва ҳоказоларга бўлинади. Техникада ўрта бензин фракцияси, асосан, ички ёнувчи двигателларида ёнилғи сифатида ишлатилади.

**Оғир бензин ёки бошқача айтганда лигроин.** Қайнаш ҳарорати 120–140 °С; солиштира массаси 0,73–0,77 г/см<sup>3</sup>. Бу фракция дизел двигателлари учун ёнилғи сифатида ишлатилади.

**Керосин фракцияси.** Бу фракцияни ташкил қилган углеводородлар молекуласида углерод атомларининг сони 9 дан 16 гача бўлади. Керосин фракцияси маҳсус усуллар билан тозалангач, трактор двигателларида ва уй–рўзғорда ёнилғи сифатида ишлатилади.

**Қорамой (мазут) фракцияси.** Бу фракциядаги углеводлар молекуласида углерод атомларининг сони 16 ва ундан ортиқ бўлади. Қорамой қайта ишланганда, масалан, ҳайдалганда у парчаланиб кетиши мумкин. Шу сабабли мазут сув буғи воситасида ёки вакуумда ҳайдалади. Мазутдан соляр мойлар, турли сурков мойлари, вазелин, алкан ва бошқалар олинади. Соляр мой ва сурков мойлари техникада кенг кўламда ишлатилади; соляр мойлардан двигателлар учун ёнилғи сифатида, сурков мойлари эса машина механизмларини мойлаш учун фойдаланилади. Вазелин–медицинада, алкан эса кимё саноатида кенг қўлланилади.

Қорамойннинг турли фракциялари ҳайдалиб бўлгач, қолган қолдиқ, *гудрон* деб аталади. Гудрондан сунъий асфальт тайёрланади. Саноатимизнинг тобора ўсиб бораётган талабини нефтдан тўғридан-тўғри ҳайдаш усули билан ажратиб олинadиган бензин миқдори қондира олмай қолди. Чунки нефт ҳайдалганда ундан 5–20 % миқдоридагина бензин олинади, холос. Шу сабабли нефт технологиясини ўзгартиришга, яъни бензин фракциясини бошқа фракциялар ҳисобига, асосан, юқори ҳароратдаги фракция ҳисобига оширишга тўғри келди.

Нефтдан олинadиган бензиннинг миқдори крекинг жараёни ёрдамида амалга оширилади. (крекинг сўзи инглизча сўз бўлиб – парчаланиш демакдир). Бу жараён натижасида нефт таркибига кирувчи юқори молекулали углеводородлар парчаланиб, қуйи молекулали углеводородлар ҳосил бўлади. Крекинг жараёнида нефтдаги углеводородлар парчаланиши билан бир қаторда дегидрогенлаш, циклланиш, изомерланиш, полимерланиш каби жараёнлар ҳам рўй беради.

Нефт, асосан икки хил усул, яъни термик ва каталитик усулда крекингланади.

Нефт маҳсулотларини юқори ҳарорат ва босим остида чуқур деструкцияга – крекингга олиб келувчи жараёнлар билан боғлиқ. Бунда углеводород молекулаларининг парчаланиши билан бир қаторда барқарор моддалар синтезланиши билан боғлиқ бўлган иккиламчи жараёнлар ҳам кетади.

Крекинг дастлабки хом-ашёга ва углеводородлар парчаланишининг чуқур ва саёзлигига қараб 450–720 °С да ва 7 МПа гача босимда турли: термик крекинг, риформинг, пиролиз ва кокслаш усулларида амалга оширилади. Бу усулларнинг ҳаммаси ҳам қўшимча равишда мотор ёқилғиси ҳамда нефтикимё саноати учун газсимон маҳсулотлар олиш имконини беради.

Турли синф углеводородларининг термик парчаланиш жараёнларининг мураккаблигига қарамай баъзи бир умумий қонуниятларни кўриш мумкин. Крекингнинг барча турлари водород атомлари тақсимланиши билан характерланади яъни енгил компонентларнинг водородга бойиши оғир компонентларнинг эса дастлабки хом ашёга нисбатан водородлар миқдорининг камайиши жараёни кузатилади.

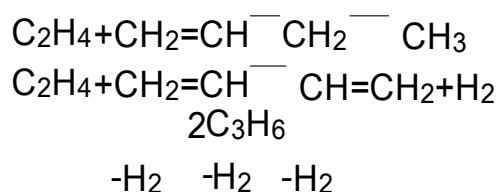
Термик крекинг жараёнларининг кўпчилиги занжирли радикал механизм асосида боради унинг бошланғич ҳарорати ва тезлиги углеводородларнинг термодинамик барқарорлиги билан боғлиқ бўлади.

Нефт хом ашёсининг таркибида тузилиши жуда хилма хил бўлган турли хилдаги углеводородлар бўлади табиийки уларнинг термик барқарорлиги ҳам турлича бўлади. Юқори ҳароратда углеводородлар

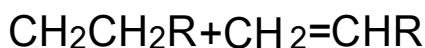
айниқса алканлар учун дегидрогенланишдан кўра углерод боғининг узилиши билан борадиган жараёнларнинг термодинамик жиҳатдан эҳтимоли катта. Алкан углеводородларнинг молекуляр массаси қанчалик катта бўлса молекуланинг (занжирнинг) ўртасидан углерод боғининг узилиш эҳтимоли ҳам шунчалик юқори бўлади

Тўйинган ва тўйинмаган углеводородларнинг микдорий нисбати тенг бўлганда, реакция аралашмада маҳсулотларнинг микдорий нисбати чапдан ўнг томонга кескин ошади.

Нафтен углеводородларнинг термик барқарорлиги алканларга нисбатан анча юқори бўлади. Юқори ҳароратда нафтенлар учун дегидрогенланиш ва занжирнинг узилиши билан борадиган реакциялар характерлидир.



Циклогексан, циклогексен, циклогексадиен ва бензол алкилалмашган нафтенлар крекинги ён занжирнинг узилиши билан бошланади. Ароматик углеводородлар нисбатан термик барқарор ҳисобланади. Улар орасида энг биринчи алкилалмашилган ҳосилалари бензол ва алкен ҳосил қилиб парчланади.



Юқори ҳароратда ароматик углеводородлар конденсатланиши ҳам мумкин, бу ҳолат кокс ҳосил бўлишига олиб келади. Турли синф углеводородларнинг оддий моддалардан ҳосил бўлиш энергиясини ҳароратга боғлиқликдан келиб чиққан ҳолда крекинг маҳсулотларининг юқори ҳароратда термодинамик барқарорлиги куйидаги тартибда камаяди. Ароматик углеводородлар – алкенлар–нафтенлар–алканлар.

Тегишли кетма–кетликда парчаланиш тезлиги ҳам ортади. Демак юқори биринчи навбатда алкан углеводородлар ва нафтенлар парчланади ва ароматик углеводородларнинг тўпланиши кузатилади. Крекинг маҳсулотларида ароматик углеводородлари улушининг ортиши иккиламчи жараёнлар ҳисобига ҳам (масалан, диенли синтез) бўлади.

Нефтни термик қайта ишлашдан асосий мақсад бензин ишлаб чиқаришдир. Термодинамика қонунларига мувофиқ босим парчаланиш тезлигига таъсир этмайди аммо, мувозанатни хажмнинг камайиши томонга силжитади. Яъни газлар ҳосил бўлиши билан борадиган реакцияларни секинлаштиради ва кичик молекуляр массага эга бўлган олефинларни иккиламчи реакцияларга киришиши ҳамда алканларнинг

алкилланиш реакцияларига қулай шароит яратади. Шунинг учун ҳам бензиннинг юқори унум билан чиқишини таъминлаш учун жараёни юқори босимда олиб бориш аксинча крекингнинг энгил фракцияларини унумини ошириш учун эса паст босимда, юқори ҳароратда олиб бориш мақсадга мувофикдир.

Углеводородларнинг юқори ҳарорат шароитида бўлиш вақти ҳам крекинг жараёнининг боришига таъсир этади. Жараён давомийлигининг ортиши (вақтнинг узайиши) билан бензиннинг унуми энгил углеводородларнинг газ ҳосил қилиш билан парчаланиши ҳисобига камая бошлайди. Бензиннинг унумини максимумга етказиш учун крекинг жараёнини шундай олиб бориш керакки, хом ашё реактордан бир марта ўтганда у 50–70 % ўзгаришга учрасин. Сўнгра бензин ва крекинг қолдиғини ажратиб олинган оралик фракциялар яна крекингга учратилади. Бунга хомашёнинг бир қисмини рециркуляция принциpidан фойдаланиш туфайли эришилади. Термик крекинг қилиш туфайли, бензин, турли газлар ва крекинг қолдиғи олинади. Саноатда хом ашёга боғлиқ ҳолда ҳамда мақсадга қараб уч хил крекинг қўлланилади.

**Суюқ фазали крекинг** 470–540 °С ҳароратда ва 70 МПа босимда 2 фазали суюқ–буғ системада боради. Одатда бу усул билан оғир хом ашёлар (масалан, мазут) рециркуляцияни қўллаган ҳолда қайта ишланади. Олинган маҳсулотларнинг унуми крекинг бензин 30–35 %, крекинг–газ 10–15 %, крекинг–қолдиқ 50–55 % га тенг бўлади. Крекинг–бензиннинг таркибида ароматик углеводородлар кўп бўлганлиги учун, унинг октан сони (70) оддий ҳайдаш орқали олинган бензиндан анча юқори бўлади.

Крекинг–газлар таркибида этилен, этан, пропилен, бутилен ва бутан бўлади. Улар газларни ажратувчи қурилмаларда (ГАЗ) фракцияларга ажратилади ва органик синтезнинг қимматбаҳо хом ашёси сифатида ишлатилади. Крекинг–қолдиқ буғ қозонларнинг ёқилғиси ҳисобланади, ёки гудрон, асфальт, нефт кокси кабиларни олиш учун хом ашё сифатида қўлланилади.

**Буғ фазали крекинг** кичикрок босим ва 600–630 °С да ҳароратда юқори оқ рангли бензин олиш мақсадида олиб борилади. Бунда лигроинли фракция ишлатилади. Буғ фазали крекингда бензин билан бир қаторда кўп миқдорда қимматли нефт кимё хом ашёси ҳисобланган, таркибида тўйинмаган углеводородлари кўп бўлган газлар ҳам олинади.

**Пиролиз** бу юқори ҳароратли крекинг бўлиб, асосан этилен ва бошқа тўйинмаган углеводородларни олиш учун ишлатиладиган хом ашёнинг турига қараб (табiiй газ, газ конденсати, керосин, газойил, лигроин) кенг ораликдаги ҳароратда (600–1200 °С) амалда 670–720 °С ларда ва атмосфера босимида лигроинли ёки керосинли фракцияларнинг чуқур парчаланиши ҳамда иккиламчи жараёнлар натижасида хом ашёнинг

хоссасига нисбатан 50 % гача унум билан газ (таркибида 30 % алканлар сақлайди) ва 45–47 % мой олинади. Мойни ректификациялаб 20 % бензол, 16 % толуол ва 2 % кселол олинади ва улар қайта тозалангач индивидуал модда сифатида фойдаланалади.

**Кокслаш** – нефт қолдиқлари мазут, крекинг–қолдиқ гудронларни 450–500 °С да хавосиз жойда термик парчалаш жараёни бўлиб унинг натижасида кўшимча ёқилғи фойданиладиган кулсиз (ёнганда кул ҳосил қилмайдиган) кокс олинади.

Каталитик жараёнлар бугунги кунда нефт маҳсулотларини крекинглаб октан сони юқори бўлган ва турли органик синтезларда кенг фойдаланилаётган газларнинг олиш усулларининг орасида асосий ўринни эгаллайди. Каталитик жараёнлар термик жараёнларда катта тезликда нисбатан пастроқ ҳароратда ва пастроқ босимда боради ҳамда у олтингугуртли нефтларни ҳам қайта ишлашга имкон беради.

Катализатор сифатида ғовак ташувчиларга (моддаларга) шимдирилган ҳолда синтетик алюмосиликатлар, платина, молибденоксидлари ва хром ишлатилади. Каталитик крекинг бу типик гетероген катализ бўлиб, дастлабки моддаларнинг газ фазадан катализатор сиртига хемосорбцияланиши, кимёвий реакция, крекинг маҳсулотларининг катализатор сиртидан дисорбцияланиши ва уларнинг газ фазага диффузияланиши каби кетма–кетлик тартибда боради. Шунинг учун ҳам фойдаланиладиган катализаторларнинг сирти катта бўлиши (~700 м<sup>2</sup>/г), яхши регенерацияланиш хоссасига эга бўлиши, олтингугурт бирикмаларига чидамли бўлмоғи ҳамда механик мустаҳкам бўлиши лозим. Катализатор сиртида борувчи кимёвий жараёнлар ион характерига эга. Бир вақтнинг ўзида катализатордан ташқарида ҳарорат таъсирида занжирли радикалли жараёнлар ҳам боради, аммо суст кетади.

Каталитик крекинг шароитига энг чидамли бўлган бирикмалар нормал тузилишли алканлар ва алмашмаган ароматик углеводородлардир. Олефинлар, нафтенлар ва узун занжирли ён ўринбосарлари бўлган ароматик углеводородлар чидамсиз бўлиб, улар биринчи бўлиб крекинга учрайдилар. Узун ён занжирли ароматик углеводородлар оддий ароматик бирикмалар ва олефинларга парчаланадилар. Конденсирланган ароматик бирикмалар ўринбосарларини йўқотади ва янада зичлашиб кокс ҳосил қилади. Нафтенли углеводородлар катализатор сиртида дегидрогенланади ва ён занжирнинг узилиши ҳамда ҳалқанинг очилиши билан С–С боғ узилиб парчаланadi. Полициклик нафтенлар ён ўринбосарлар узилгандан сўнг оддий ароматик углеводородлар ҳосил қилади–ю, аммо қисман зичлашиш, маҳсулоти сифатида катализатор сиртида қолади.

Крекинг натижасида ҳосил бўлган олефинлар С – С боғдан узилиб парчаланадилар, изомерланадилар, полимерланадилар, гидрогенланади–



лар, халқали углеводородларга айланиб, дегидрогенланадиларда ва ароматик бирикмалар ҳосил қиладилар. Катализ шароитида олефинларнинг гидрогенланиш жараёни катта аҳамиятга эга, чунки бунда дарҳол таркибида кам олефин сақловчи турғун бензин ҳосил бўлади. Алкан углеводородлари катализатор сиртида парчаланади ва изомерланадилар. Демак, катализаторда крекинглашнинг муҳим ўзига хос томони шундаки, бунда таркибида октан сонини 98 гача етказувчи тармоқланган занжирли тўйинган углеводородлар ҳамда ароматик углеводородлар сақловчи енгил мотор ёкилиси – бензин олинади.

Крекинг жараёнида алюмосиликатли катализаторнинг сиртида қаттиқ кокс ўтириб қолиш сабабли унинг фаоллиги тезда пасаяди. Катализатор фаоллигини қайта тиклаш учун унга 550–600 °С да ҳаво пуркаш орқали регенерациялайдилар. Катализатор сиртини қоплаб олган коксинг ёниши натижасида бир томондан катализатор қайта фаол ҳолга ўтса (регенерацияланса) иккинчи томондан у қизийди ва регенератордан реакторга иссиқлик олиб ўтиш вазифасини ҳам бажаради.

Саноатда каталитик крекинг катализатор қаватининг ҳолати билан фарқ қилувчи уч типдаги қурилмаларда амалга оширилади: заррачалари муаллақ осилиб турувчи катализатор қавати ёки қайновчи қаватли ва кукунсимон катализаторнинг муаллақ заррачалари оқими типиде ишлаши билан улар бир–биридан фарқ қиладиди. Каталитик крекинг 0,05–0,1 МПа босимда 450–500 °С да буғ фазада алюмосиликатли катализатор иштирокида амалга оширилади. Каталитик крекинг натижасида октан сони 76–82 бўлган 70 % унум билан бензин, 12–15 % бир атомдан тўрт атомгача углерод сақловчи газлар ва 6 % гача кокс олинади. Саноатда қайновчи қаватли катализатори бўлган каталитик типидеги қурилма кенг тарқалган. Катализатор сифатида сийрак ер элементлари билан фаоллантирилган алюмосиликатлардан (цеолитлар) фойдаланилади.

Катализаторни қўллаш энергетик харажатларни камайтиришга қурилмаларнинг маҳсулдорлигини оширишга бензиннинг сифатини ва миқдорини оширишга имкон беради. Кейинги йилларда гидрокрекинг кенг қўлланилмоқда. Бу 6 МПа босимда 360–450 °С да алюмосиликатларга қўйилган металл (Ni, W, Co, Mo) катализаторларда амалга оширилади.

**Каталитик риформинг** – октан сони юқори бўлган бензин ёки индивидуал ароматик бирикмалар олиш мақсадида октан сони кичик бўлган бензин ва лигроинни водородли муҳитида қайта ишлаш жараёнидир. Риформингда катализатор тасирида бир вақтнинг ўзида қуйдаги: олти аъзоли нафтенларнинг дегидрогенланиши, алканларнинг дигидрогенланиб халқали бирикмаларга айланиши, беш аъзоли нафтенларнинг олти аъзоли бирикмаларга дегидрогенланиб изомерланиши, алкан углеводородларнинг гидрокрекинги ва изомерланиши

реакциялари боради. Кобальтли ва молибденли катализаторлар нефт маҳсулотларининг S ли бирикмаларини гидрогенлаб  $H_2S$  ҳосил қилинишига олиб келади. Бу ҳол S ли (S ли бирикмалари кўп бўлган ) нефтларни қайта ишлаш имкониятини беради.

Риформинг иккига бўлинади: платформинг ва гидроформингга бўлинади. Платформинг фторланган алюминий оксидига жойлаштирилган платина катализаторда  $480-510^{\circ}C$  ҳарорат ва 2–4 МПа водород босимида олиб борилади. Гидроформинг алюмолибденли катализатор қаватда 1,7–1,9 МПа газ босимида амалга оширилади.

### **Таянч сўз ва иборалар**

Нефт, зичлик, фракция, бензин, керосин, синтез, детонация, октан, реформинг, крекинг, дизел ёқилғиси, хайдаш, изомер, алканлар, парчалаш, формальдегид, синтез–газ, этан, октан сони, поршен, бутан, антидетанатор.

### **Мавзунини мустақамлаш учун назорат саволлар:**

1. Нефтни кимёвий таркиби ва у ҳақида қисқача маълумот бериш?
2. Газнинг кимёвий таркиби ва ундан олинган моддалар ҳақида тушунча бериш?
3. Газдан полимер моддаларни олиниш реакциясини ёзиш?
4. Кимёвий толалар ва уларни олиниш усуллари тўғрисида маълумот бериш?
5. Синтез–газ нима ва у нима учун ишлатилади?
6. Нефтни қайта ишлашдан олинган маҳсулотлардан халқ хўжалигида фойдаланиши ҳақида маълумот бериш?
7. Реактив ёқилғилар ҳақида маълумот бериш?
8. Нефт ва нефт маҳсулотларини қайта ишлашнинг кимёвий усуллари изохланг?

## IV – БОБ НЕФТ ВА ГАЗНИ ҚАЙТА ИШЛАШДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН ГАЗ ҚОНУНЛАРИ

### 4.1–§. Газ ҳолати учун Бойл–Мариотт қонуни

Бир–биридан мустақил ҳолда 1662 йилда инглиз олими Бойл ва 1667 йилда француз олими Мариотт изотермик жараён учун қуйидаги қонунни кашф этдилар: *ўзгармас ҳароратда ( $t = const$ ) маълум массали газни босими ҳажмга тескари пропорционал ҳолда ўзгаради:*

Бу қонун доимий ҳароратда газ босими ҳажми орасидаги боғланишни ифодалайди. Қонунга мувофиқ газ ҳажми қанчалик юқори бўлса, босим шунчалик паст бўлади ва аксинча, босимнинг ҳажмга кўпайтмаси  $PV = const$  (бу ерда,  $P$  – босим;  $V$  – ҳажм) бўлади.

Одатда, газлар ҳажми нормал шароитда ўзгача ҳолатларда ўлчанади. шу боис газ ҳажмини нормал шароитларга келтириш учун Бойл–Мариотт билан Гей–Люссакнинг газ қонунларини бирлаштирувчи тенгламасидан фойдаланилади:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

бу ерда,  $V$ – босим  $P$  га тенглиги ва  $T$ – ҳароратдаги ҳажм  $V_0$  – нормал босим;  $P_0$  ва  $T_0$  – ҳароратдаги ( $273^\circ\text{K}$ ) газининг ҳажми.

Бойл–Мариотт қонунини тасвирловчи эгри чизик изотерма дейилади. Ушбу қонун идеал газларга татбиқ этилади. Реал газ бу қонунга қисман бўй сўнади. Бироқ нормал ҳарорат ( $0^\circ\text{C}$ ) ва нормал босим (760 мм.сим.уст.) га яқин шароитда бу газлар ушбу қонунга бўйсиниб, юқори босимда четга чиқади.

### 4.2–§. Гей–Люссак ва Шарльнинг ҳажмий нисбатлар қонуни қонуни

Маълумки ҳаво иситилганида кенгаяди, натижада, унинг зичлиги камаяди, шу боис ҳам иссиқ ҳаво билан тўлдирилган ҳаво пуфаклари осмонга кўтарилади. Бундай ўзгаришни ўз тажрибаларида (шу жумладан, ҳаво пуфакларида ҳам) сезган франциялик олимлар Луи Гей–Люссак (1778–1850) билан Жак Шарл (1746–1825) иссиқликнинг газ босимига таъсирини миқдорий жиҳатдан биринчи бўлиб ўлчашди. Реакцияга киришаётган ва реакция натижасида ҳосил бўлаётган газларнинг ҳажмларини ўлчаб, Гей–Люссак ўзининг ҳажмий нисбатлар қонунини қуйидагича таърифлади:

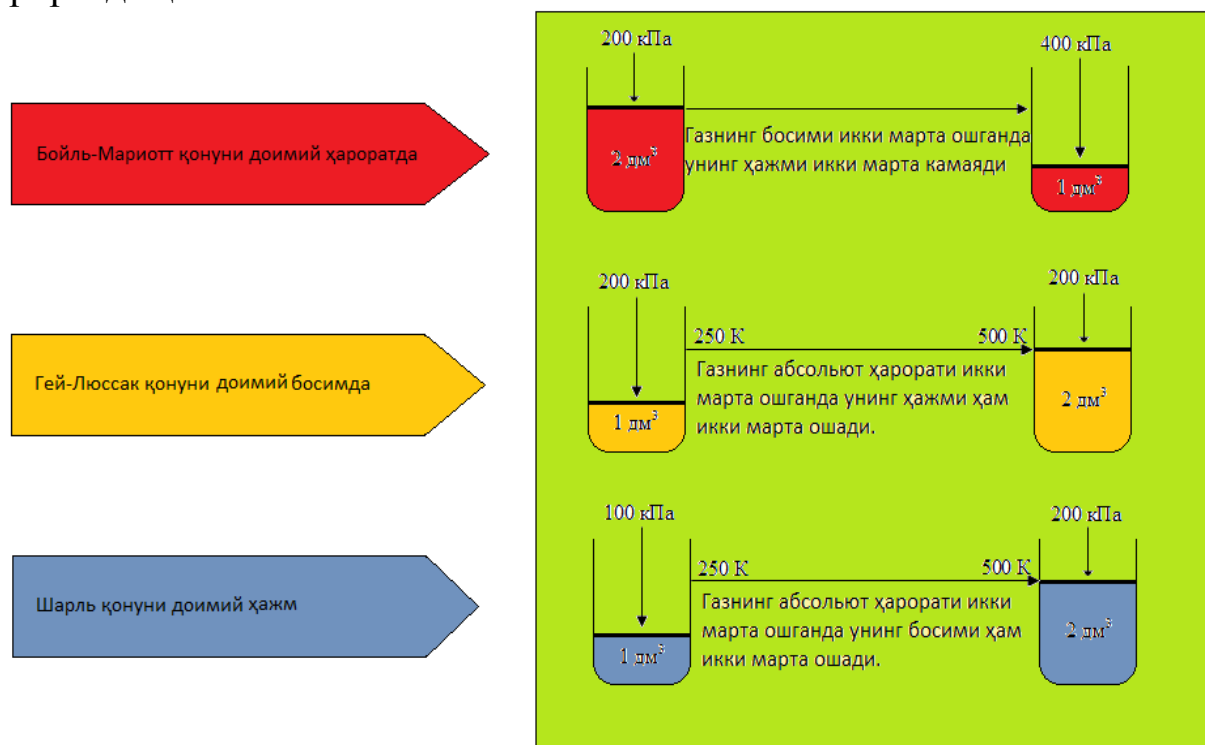
*Кимёвий реакцияга киришувчи газларнинг ҳажмлари ўзаро ва реакция натижасида ҳосил бўладиган газларнинг ҳажмлари билан оддий бутун сонлар нисбати каби нисбатда бўлади.*

Бир газнинг ҳар хил ҳарорат ва ҳажмдаги намуналарини (фақат доимий босимда) солиштириб, Гей–Люссак қонуни учун қуйидаги математик ифодани қўлласа бўлади:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T} \text{ ёки } \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

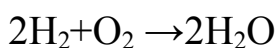
бу ерда,  $V_1$   $V_2$  – газнинг ҳар хил ҳароратлардаги ҳажмлари;  $T_1$   $T_2$  – ҳароратларнинг миқдорий сонлари.

Масалан, 2 ҳажм водород 1 ҳажм кислород билан юқори ҳароратда реакцияга киришганда 2 ҳажм сув буғи ҳосил бўлади. Лекин бундай реакцияда иштирок этган газларнинг ҳажмлари бир хил босим ва бир хил ҳароратда ҳлчаниши лозим.



**4.1.–расм.** Бойл–Мориотт, Гей–Люссак ва Шарль қонунларини график кўриниши

Бу қонун Авогадро қонуни асосида жуда осон изоҳланиши мумкин. Буни ўша сув мисолида тушунтирса бўлади, 2 ҳажм водород билан 1 ҳажм кислород ўзаро реакцияга киришиб, икки ҳажм сув буғини ҳосил қилишини тушунтирайлик. Кислород ва водороднинг ҳар қайси молекуласи икки атомдан ташкил топган бўлиб, кислороднинг бир молекуласи водороднинг икки молекуласи билан бирикади ва бир молекула сув ҳосил қилади, демак қуйидаги реакция амалга ошади:



### 4.3–§. Авогадро қонуни

Италиялик физик Амедео Авогадро (1776–1856) бирикмаларнинг сифат ва миқдорий таркибини улар ҳосил қиладиган газсимон моддалар ҳажмлари нисбатидан системали равишда аниқлашни бошлаб беради. Натижада, у қатор газларнинг формулаларини тўғри аниқлашга эришди. Авогадро водород, азот ва кислород атом ҳолда эмас, балки икки атомли молекулалар ҳолда мавжуд бўлишини амалда кўрсатади. У газларнинг молекулар массаларининг нисбий массаларини аниқлашнинг оддий ҳамда ишончли усулини топди. Молекулани модданинг энг кичик заррачаси сифатида қабул қилиб, модданинг барча хоссаларини ўзида намоён қилувчи бу заррача ўзида атомни ҳам мужассамланганини билган ҳолда масалани тўғри ҳал қилди. 1811 йилда у ўз қонунини қуйидагича ифодалади: *бир хил ҳарорат ва босимда олинган газларнинг баравар ҳажмида бўлган молекулалар сони тенг бўлади.*

Авогадро қонунидан урта хулоса келиб чиқади:

1. Оддий газларнинг кислород, водород, азот, хлор молекулалари икки атомдан иборат.
2. Нормал шароитда бир моль миқдордаги газ 22,4 л ҳажми эгаллайди
3. Бир хил шароитда баравар ҳажимда иккала газ массалари орасидаги нисбатга тенг.

Берцелиус ва унинг тарафдорлари Авогадро топган қонуниятни эътироф этмадилар. 1840 йилдаги кимёгарлар халқаро съезидан кейин бу гипотеза Авогадро қонун деб тан олинди, молекула ва атомга қуйидаги таърифни бердилар.

*Молекула моданинг мустақил мавжуд бўла оладиган ва модданинг кимёвий хоссаларига эга бўлган энг кичик заррачасидир.*

*Атом элементнинг кимёвий хоссаларини ўзида сақловчи энг кичик заррачасидир.*

Француз физиги Перрен атом ва молекулалар аввал мавжудлигини текшириш мақсадида олиб борган тажрибаларига асосланиб, заррачаларда доимий ҳаракат мавжудлигини исботлади. Суспензиядаги заррачаларнинг ўртача тезлигини аниқлади, кинетик энергиясини ҳисоблашга муваффақ бўлди. Заррачалар кинетик энергияси газ молекуласи кинетик энергиясига мос тушиб кинетик назариясини тасдиқлади.

Перрен заррачалари водород молекуласига қараганда  $10^{12}$  баравар оғир бўлишига қарамай, уларнинг кинетик энергияси деярли бир хил чиқади. Мана шу маълумотлар атом ва молекулаларнинг реал мавжудлигини тўлалигича исботлади. Перрен тажрибалари бир грамм–

молекуласи газдаги молекулалар сонини ҳисоблаб топишга имкон беради. Ана шу катталиқ эндиликда авогадро сони номи билан маълумдир. Авогадро сонининг аниқ қиймати  $6,02 \cdot 10^{23}$  га тенг.

Ҳар қандай газнинг грамм–молекуласи нормал шароитда (нормал шароитда бир моль газ 22,4 литрни эгаллайди) 1 ҳажми эгаллаганлиги туфайли 1 мл газда шу шароитда  $2,7 \cdot 10^{10}$  та молекула мавжуд бўлади. Молекулалар диаметри жуда кичик сонларни ташкил этади. Агар молекулани шарсимон деб белгиласак, унда унинг диаметри сантиметрнинг миллиондан бир улушига ҳам тўғри келмайди. Масалан, кислород молекуласи диаметри тахминан  $3,2 \cdot 10^{-8}$ , водородники  $2,6 \cdot 10^{-8}$  см ва водород атоминики эса  $1,0 \cdot 10^{-8}$  атрофидадир. 1 см<sup>3</sup> ҳажмдаги молекулалар сонини ер курасидаги барча одамлар сонига барабар келиши мумкинлиги ҳисобланган. Атом ва молекулаларнинг чизиқлиги катталиги ангстрем (А<sup>0</sup>) ёки нанометрларда ўлчанади.

#### 4.4–§. Эквивалентлар қонуни (Дальтон қонуни)

Эквивалентлар қонуни XVIII асрнинг охирида кашф этилди. Бу қонунга асосан, *реакцияга киришувчи моддалар массаси шу моддаларнинг кимёвий эквивалентларига пропорционалдир.*

Инглиз олими Ж. Дальтон кимёвий элементларнинг муайян миқдордагина ўзаро бирика олишини аниқлаб, мазкур миқдорларни «бирикувчи миқдорлар» сифатида таърифлади. Вақт ўтиши ва фаннинг ривожланиши туфайли бу ибора ўрнига эквивалент ибораси ишлатила бошланди. Масалан, сувда 1,008 масса қисм водородга 8 масса қисм кислород тўғри келади. 1,008 масса водород унинг эквиваленти сифатида қабул қилинган бўлиб, бу миқдор билан бирикувчи саккиз масса қисм кислороднинг бир эквивалентидир. Ўзга элементлар эквивалентларини аниқлашда водород билан кислород элементларининг эквивалентлари бирлик сифатида қабул қилинган. Ҳар бир элементнинг 8 масса қисми кислород ёки 1,008 масса қисм водород билан бирика оладиган миқдори мазкур элементнинг эквиваленти дейилади. Масалан, 1,008 масса қисм водород билан 18,9984 (яхлитланганда 19) масса қисм фтор бирикади ёки алмашинади, бундан фтор элементининг эквиваленти 19 га тенглиги маълум бўлади, шу билан натрий элементи учун унинг эквивалентини 23 га, калийники 39 га тенг қилиб олинади.

Эквивалент сўзи тенг миқдорли, тенг қийматли маънони англатади. Хулоса қилиб айтганда, элементларнинг бундай миқдорлари қолдиқсиз бирикиши ва алмашилиши мумкин. шу асосда эквивалентлар қонуни вужудга келди, у шундай таърифланади:

Элементлар ўз эквивалентларига пропорционал миқдорда ўзаро бирикади ва алмашинади.

Эквивалент ибораси қисқача Э ҳарфи билан белгиланади. Баъзи элементларнинг эквиваленти турли миқдорда бўлади. Масалан, углевод ёнганда (оксидланганда) кислород моль бўлса углевод диоксид ( $\text{CO}_2$ ), камроқ бўлса углевод монооксид ( $\text{CO}$ ) ҳосил бўлади. Бу бирикмаларда углевод эквиваленти тегишли 3 ва 6 бўлади. Бу эквивалентлар ўзаро ҳаммаша кичик ва бутун сонлар нисбатида, масалан, 3:6—1:2 каби нисбатда бўлади. Эквивалент тушунчасини қатор мураккаб моддалар (кислота, асос, тузлар) га ҳам татбиқ қилиш мумкин.

Кислотанинг металларга алмашина олувчи 1,008 масса қисмининг водородли миқдори мазкур кислотасининг эквиваленти сифатида қабул қилинади. Хлорид кислотанинг эквиваленти  $\mathcal{E}_{\text{HCl}} = 36,461$  белганидан, унинг эквиваленти ўзининг молекуляр массасига тенг, деб олинади.

Айни элементнинг бир масса қисм водород саккиз масса қисм кислород билан бирикадиган ёхуд ўрин оладиган масса миқдори шу элементнинг кимёвий эквиваленти дейилади. Модданинг эквиваленти массасига сон жиҳатидан тенг қилиб, грамм ҳисобида олинган миқдори грамм эквиваленти дейилади. Водороднинг эквивалент оғирлига 1 г, кислородники эса 8 г га тенг. Эквивалент қонунинг математик ифодаси қуйидагича

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}$$

$\mathcal{E}_1$  ва  $\mathcal{E}_2$  – реакцияга киришувчи моддаларнинг эквивалентлари  $m_1$  ва  $m_2$  уларнинг массалари кислотанинг грамм-эквивалентларини аниқлаш учун грамм-молекуляр массаси унинг негизига бўлинади. Масалан:

$$\mathcal{E}_{\text{HCl}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \quad \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49$$

Асос ва тузларнинг грамм-эквивалентларни аниқлаш учун уларнинг грамм молекуляр массаси шу асос ёки туз таркибидаги металл валентлик бирикмаларига умумий сонига бўлинади. Масалан:

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{74}{2} = 37 \quad \mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{6} = 57$$

Ҳамма ҳолларда элементнинг эквивалентини топиш учун унинг эквиваленти маълум бўлган бошқа бир элемент билан ҳосил қилган бирикмасининг таркибини билиш кифоя.

Масалан: 2,098 г алюминий ёнганда 5,098 г алюминий оксид ҳосил бўлади. Алюминийнинг эквивалентини топинг

Ечиш: Кислороднинг массасини топамиз.

$$5,098 \times 2,698 = 2,400 \text{ г}$$

Кислороднинг эквиваленти 8 га тенглигини билган ҳолда пропорциядан алюминий эквивалентини топамиз.

$$\frac{2,698}{2,400} = \frac{\mathcal{E}_{Al}}{8} \text{ бунда } \mathcal{E}_{Al} = \frac{2,698}{2,400} \cdot 8 = 9$$

Демак, алюминийнинг эквиваланти 9 экан.,

*Қуйида баъзи кислоталарнинг эквиваленти келтирилган*

$$\mathcal{E}_{HNO_3} = \frac{M}{1} = \frac{63,0146}{1} = 63,0146$$

$$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = \frac{M}{2} = \frac{98,077}{2} = 49,039$$

$$\mathcal{E}_{H_3PO_4} = \frac{M}{3} = \frac{97,9953}{3} = 32,6651$$

Асос ва тузларнинг эквивалентлари уларнинг бир эквивалент металлга тўғри келадиган миқдорларидир:

$$\mathcal{E}_{KCl} = \frac{M}{1} = \frac{74,55}{1} = 74,55;$$

$$\mathcal{E}_{MgCl} = \frac{M}{2} = \frac{95,218}{2} = 47,609$$

$$\mathcal{E}_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57;$$

$$\mathcal{E}_{KOH} = \frac{M}{1} = \frac{56,1811}{1} = 56,1811$$

$$\mathcal{E}_{Ba(OH)_2} = \frac{M}{2} = \frac{171,4982}{2} = 85,7491;$$

$$\mathcal{E}_{Al(OH)_3} = \frac{M}{3} = \frac{234}{3} = 78.$$

#### 4.5–§. Каррали нисбатлар қонуни

Инглиз олими Ж Дальтон 1804 йилда модданинг тузилиши ҳақидаги атомистик тасавурларга асосланиб, каррали нисбатлар қонунини тарифлади: *агар икки элемент ўзаро бирикиб бир неча кимёвий бирикма ҳосил қилса элементлардан бирининг шу бирикмалардаги иккинчи элементнинг бир хил масса миқдорига тўғри келади масса миқдорлари ўзаро кичик бугун сонлар нисбатида бўлади.* Дальтон метан ва этилен газларининг таркибига эътибор берди: метан таркибида 75 % углерод ва 25 % водород бўлиб, унда 1 масса қисм водородга 3 масса қисм углерод тўғри келади (яъни 3:1).



Этилен таркибида эса 85,71 % углерод ва 14,29 % водород бор; бу моддага 1 масса қисм водородга 6 масса қисм углерод тўғри келади (яъни 6:1). Демак, бу биркмаларда 1 масса қисм водородга тўғри келадиган углевод миқдорлари ўзаро 3,6 ёки 1:2 нисбатда бўлади

Каррали нисбатлар конуни жуда кўп мисоллар билан исботланади, масалан, сув таркибида бир масса қисм водородга 8 масса қисм кислород тўғри келса, водород пероксид таркибида 1 масса қисм водородга 16 масса қисм кислород тўғри келади. Каррали нисбатлар конунининг мавжудлиги атомистик назария асосида қуйидагича изоҳланади: *бир элементнинг бир атоми иккинчи элементнинг битта, иккита, учта ва ҳоказо сондаги атомлари билан бирикма олади ва аксинча, биринчи элементнинг иккита атом иккинчи элементнинг битта, иккита ва хоказо сондаги атомлари билан бирикиши мумкин.*

Каррали нисбатлар конунини яъни қуйидагича таърифлаш мумкин:

*Агар икки элемент ўзаро бирикиб, бир неча бирикма ҳосил қилса, бу бирикмаларда бир элементнинг тенг миқдорларга тўғри келадиган иккинчи элемент миқдорлари ўзаро каррали кичик сонлар нисбатида бўлади.*

Далтон газлар босимини ҳисоблашда парсиал босимдан фойдаланиш-ни кўзда тутиб қуйидаги қонунни таърифлади:

*Газлар аралашмасининг умумий босими  $P$  алоҳида олинган газларнинг парсиал босимлари ( $P_1 P_2 P_3 \dots P_n$ ) йиғиндисига тенг:*

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

#### **4.6–§. Таркибининг доимийлик конуни**

А Лавуазье 1781 йилда карбонат ангидрид газни 10 хил усул билан ҳосил қилади ва газ таркибидага углерод ва кислород массалари орасидаги нисбат 3:8 эканлигини аниқлади. Шундан кейин ҳар қандай кимёвий тоза бирикмани ташкил этувчи элементларнинг массалари ўзгармас нисбатда бўлади, деган хулоса чиқарилади. Бу хулоса таркибнинг доимийлик қонунидир, 20 йил давомида бу қонунинг тўғрилиги барча олимлар томонидан эътироф этиб келинди. Лекин, 1803 йилда француз олими Бертолле қайтар реакцияларга оид тадқиқотлар асосида, кимёвий реакция вақтида ҳосил бўладиган бирикмаларнинг миқдорий таркиби реакция учун олинган дастлабки моддаларнинг масса нисбатларига боғлиқ бўлади, деган хулоса чиқарди.

Ж.Л.Пруст (1753–1826) Бертолленг юқоридаги хулосасига қарши чиқди. У кимёвий тоза моддаларни пухта таҳлил қилди: тоза бирикмаларни миқдорий таркиби бир хил бўлишини ўзининг жуда кўп таҳлиллари билан исботлади. Пруст билан Бертолле орасидага мунозара етти йил

давом этди. Бу кураш икки фалсафий оқим кураши бўлди Пруст фалсафаси *узлуклилик* принципи Бертолле фалсафаси *узлуксизлик* принципи номи билан юритилади

Кўпчилик олимлар ўзларининг амалий ишлари натижалари билан Пруст принципини тасдиқладилар. Натижада Пруст ғолиб чиқди ва 1809 йилда кимёнинг асосий қонунларидан бири таркибнинг доимийлик қонуни қуйидагича таърифланди: *ҳар қандай кимёвий тоза бирикма, олишини усулардан катъий назар, ўзгармас миқдорий таркибга эга.* Масалан, тоза сув таркибида 11,11 % водород ва 88,89 % кислород бўлиб, сув нормал шароитда 0 °С да музлайди 100 °С да қайнайди унинг 4 °С даги зичлиги 1000 кг/м<sup>-3</sup> ёки 1 г/см<sup>-3</sup> ёки 1 г/мл<sup>-1</sup> га тенг у ўзгармас электр ўтказувчанликка, ўзгармас қовушоқликка эга.

Бертолленинг ўзгарувчан таркибли бирикмалар мавжудлига ҳақидаги таълимотининг XX асрнинг бошларида академик Н.С.Курнаков ривожлантирди. У қотишма ва эритмаларда ҳақиқатан ҳам ўзгарувчан таркибли бирикмалар бўлишини исботлади ва уларни бертолидлар деб ўзгармас таркибли бирикмаларни эса дальтонидлар деб атади.

Таркибининг доимийлик қонунига фақат молекула ҳолидаги газ, суюқлик ва осон суюқланидиган каттик моддалар бўй сўнади. Эга бўлган кристалл моддалар ва юқори молекулали бирикмалар бу қонунга бўй сўнмаслиги мумкин. Масалан, титан (II) оксиднинг таркиби бир формула билан, бошқа бир намунада TiO<sub>1,2</sub> формула билан ифодаланиши мумкин. Биринчи ҳолда 12 та титан атомига 10 та кислород атоми тўғри келган бўлса, иккинчи ҳолда 10 та титан атомига 12 та кислород атоми тўғри келади.

Таркибининг доимийлик қонуни қуйидагича тарифлаш мумкин: *ҳар қандай қуйи молекуляр бирикма, ўзининг олишини усули ва шароитидан катъий назар ўзгармас таркиби билан ифодалана олади.*

Таркибининг доимийлик қонунини нефт ва газлар учун тадбиқ қиладиган бўлсак дунёнинг қайси қайси мамлакатидан қазиб чиқариладиган нефт ва газнинг таркибида углерод ва водород мавжуд бўлади, фақат уларнинг % миқдорлари турлича бўлади.

#### **4.7–§. Клайперон – Менделеев тенгламаси. Универсал газ доимийси**

Биз юқорида идеал газ ҳолатини белгиловчи параметрлардан бири ўзгармас бўлган изожараёнларни кўриб ўтдик. Энди газ ҳолатини аниқловчи учала параметр (ҳажм, босим ва ҳарорат) ҳам бир вақтда ўзгарадиган жараённи кўриб ўтамыз. Бундай жараённи ифодаловчи

қонунни 1834 йилда француз олими Клапейрон аниқлади. Клапейрон 1830 йилдан бошлаб Петербургда ишлаган. Клапейрон, Бойл–Мариотт ва Гей–Люссак қонунларини бирлаштириб газ ҳолат тенгламасини яратди.

Қандайдир  $m$  массали газни ҳолати  $V_1, P_1$  ва  $T_1$  параметрлар билан ифодалансин. Бу газни  $V_2, P_2$  ва  $T_2$  параметрлар билан аниқланувчи бошқа ҳолатга ўтказайлик. Газни иккинчи ҳолатга изотермик ( $T_1 = \text{const}$ ) ва изохорик ( $V_2 = \text{const}$ ) жараёнлар орқали ўтказиш мумкин.

1) Изотермик жараён вақтида газни ҳажми  $V_2$  га ўзгариб босим  $P_1'$  бўлиб қолади. Бойл – Мариотт қонунига асосан

$$V_1 P_1 = V_1 P_1' \text{ бўлади, бундан}$$

$$P_1' = V_1 P_1 / V_2 \text{ эканини топамиз.}$$

2) Изохорик жараён Гей–Люссак қонуни билан ифодаланди:

$$P_1' / P_2 = T_1 / T_2$$

Кейинги формулага юқоридаги  $P_1'$  ни ифодасини қўйиб қуйидаги ҳосил қиламиз.

$$V_1 P_1 / V_2 P_2 = T_1 / T_2 \text{ бундан}$$

$$V_1 P_1 / T_1 = V_2 P_2 / T_2$$

Юқоридаги ифодадан кўринадики, маълум массали газ учун  $VP/T$  нисбат доимо ўзгармасдан қолади.

$$PV/T = B = \text{const} \quad (4.1)$$

(1) формула Клапейрон тенгламаси (қонуни) деб аталади. Клапейрон тенгламасидаги  $B$  доимийлик турли газлар учун турли қийматларни олиб, ноқулайлик туғдиради. 1975 йилда Менделеев, Клапейрон тенгламасини Авогадро қонуни билан бирлаштириб, уни камчилигини тузатди.

Авогадро қонунига кўра ҳар қандай 1 моль газ нормал босим ва ҳароратда бир хил  $V_m$  ҳажми эгаллайди. Натижада  $B$  доимийлик ҳамма газлар учун бир хил бўлади ва уни  $R$  билан белгилаймиз.

$$PV_m/T = R \quad (4.2)$$

$R$  доимийлик универсал газ доимийси деб аталади. (4.2) формула кўпинча

$$PV_m = R \cdot T$$

кўринишда ёзилади. Бу ифода 1 моль газ учун Клапейрон–Менделеев тенгламаси (қонуни) дейилади. Маълум босим ва ҳароратда газ ҳажми уни масасига пропорционал бўлгани учун

$$V_M/V = \frac{M}{m}$$

бўлади.  $M$  – газни моляр массаси,  $V$  –  $m$  массали газни эгаллаган ҳажми. Юқоридаги ифодадан

$$V_M = V \frac{M}{m}$$

келиб чиқади.  $V_M$  ни бу ифодасини (4.2) формулага қўйиб қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз

$$PV \frac{M}{m} = RT$$

ёки

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (4.3)$$

(4.3) формула ихтиёрий массали газ учун Клапейрон – Менделеев тенгламаси (қонуни) дейилади. (4.3) формуладан газни зичлиги  $\rho$  ни аниқлаш мумкин:

$$P = \frac{m}{MV} RT,$$

$$\frac{m}{V} = \rho \text{ бўлгани учун } P = \frac{\rho}{m} RT \text{ бўлади,}$$

бундан

$$\rho = \frac{MP}{RT} \quad (4.4)$$

Универсал газ доимийси сон қийматини (4.2) формуладан аниқлайлик. Бунинг учун 1 молр газ нормал шароитда  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па босим,  $V_M = 0,02241$  м<sup>3</sup>/моль ҳажм,  $T = 273$  К ҳароратга эга бўлишини ҳисобга оламиз:

$$R = \frac{PV_M}{T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,02241 \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}}{273 \text{ К}} = 8,32 \text{ Ж/К} \cdot \text{моль}$$

*Клапейрон–Менделеев тенгламаси тажриба асосида топилган газ қонунларини бирлаштиргани учун у ҳам амалий қонун деб аталади. Қуйида молекуляр–кинетик назария асосида идеал газларни назарий ўрганамиз.*

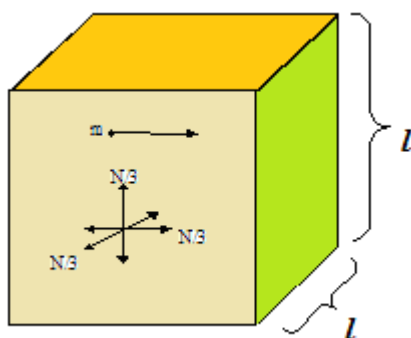
#### **4.8–§. Газлар молекуляр-кинетик назариясининг асосий тенгламаси**

Молекуляр-кинетик назарияга кўра идишдаги газ доимо тартибсиз ҳаракат қилувчи кўплаб молекулалардан иборат деб қаралади. Молекулалар ўз ҳаракати вақтида идиш деворларига тўхтовсиз урилиб туради. Молекуланинг идишга ҳар бир урилишидаги куч нисбатан кичик.

Лекин молекулалар жуда кўп бўлгани учун идиш деворларига таъсир этаётган умумий куч анча катта бўлади.

Идиш деворининг юза бирлигига тўғри келувчи молекулаларнинг таъсир кучи газ босимини ифодалайди. Молекулани идиш деворига урилиш кучи уни ҳаракат тезлигига, қолаверса молекулаларнинг илгариланма ҳаракат кинетик энергиясига боғлиқ.

Асосий тенгламани биз газ куб шаклидаги идишда жойлашган ҳол учун чиқарайлик. Томонлари бир бўлган куб шаклидаги идишда массалари  $m$  бўлган  $N$  та молекула бўлсин. Молекулаларнинг тартибсиз ҳаракатини ҳисобга олиб, уларнинг  $1/3$  қисми кубнинг олдинги ва орқа девори йўналишида, яна  $1/3$  қисми кубнинг чап ва ўнг деворлари йўналишида, ва қолган  $1/3$  қисми кубнинг тепа ва пастки деворлари йўналишида тўғри чизиқли ҳаракатланади дейиш мумкин.



4.2– расм. Молекулаларни тартибсиз ҳаракатик кўриниши

Ҳар уч йўналишда ҳаракатланаётган молекулалар умумий молекуланинг  $N' = N/3$  қисмини ташкил қилади. Биз фикран битта молекулани идишнинг ўнг томондаги деворига  $\vartheta$  тезлик билан ҳаракатланаётгани кузатайлик (4.2– расм). Молекула деворга урилиб, ундан қайтади ва чап деворга томон ҳаракатланади. Молекуланинг урилиш кучини  $\Delta F$  билан, урилиш вақтини  $\Delta t$  билан белгиласак, молекуланинг деворга берган импульси  $\Delta F \cdot \Delta t$  бўлади. Импульснинг сақланиш қонунига кўра куч импульси ҳаракат импульсини ўзгаришига тенг:

$$\Delta F \cdot \Delta t = m_0 \vartheta - (-m_0 \vartheta) = 2m_0 \vartheta.$$

Бу ифодадаги минус ишора молекула идиш деворига урилгандан кейин ўз йўналишини ўзгартириб орқага қайтишини кўрсатади. Газнинг ўртача босим кучини топиш учун молекулаларнинг 1 секунд давомидаги урилишларда берилган импульслар йиғиндисини ҳисоблаш керак.

Ҳар бир молекула бир урилишдан кейинги урилишгача  $\vartheta$  тезлик билан  $2l$  масофани босиб ўтгани учун иккита кетма–кет урилишлар

орасидаги вақт  $\Delta t = 2\ell/\vartheta$  бўлади. Вақтнинг бу ифодасини ҳисобга олиб, юқоридаги ифодадан ўртача урилиш кучини топамиз.

$$\Delta B = m_0 \vartheta^2 / \ell \quad (4.5)$$

Идишнинг ўнг ва чап томонларига умумий молекулаларнинг  $N/3$  қисми турли  $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3, \dots, \vartheta_n$  тезликлар билан ҳаракатланишларини ҳисобга олиб, урилишларнинг йиғинди кучини топамиз:

$$F = \frac{1}{3} \left( \frac{m_0 \vartheta_1^2}{\ell} + \frac{m_0 \vartheta_2^2}{\ell} + \frac{m_0 \vartheta_3^2}{\ell} + \dots + \frac{m_0 \vartheta_n^2}{\ell} \right)$$

ёки

$$F = \frac{1}{3} \frac{m_0 N (\vartheta_1^2 + \vartheta_2^2 + \vartheta_3^2 + \dots + \vartheta_n^2)}{\ell N}$$

Бу ифода  $\langle \vartheta^2 \rangle = \frac{\vartheta_1^2 + \vartheta_2^2 + \vartheta_3^2 + \dots + \vartheta_n^2}{N}$  катталик газ молекулаларининг ўртача квадратик тезлигини билдиради. У ҳолда юқоридаги формула

$$F = \frac{1}{3} \frac{m_0 N}{\ell} \langle \vartheta^2 \rangle$$

кўринишни олади. Молекулаларни босимини топиш учун юқоридаги ифодани ҳар икки томонини идиш томонининг юзасига ( $S = \ell^2$ ) бўламиз:

$$\frac{F}{\ell^2} = \frac{1}{3} \frac{N}{\ell^3} m_0 \langle \vartheta^2 \rangle .$$

Бунда  $\frac{F}{\ell^2}$  газ босимини,  $N/\ell^3$  газ концентрацияси  $n_0$  ни билдиради. Демак газ босими учун

$$P = \frac{1}{3} n_0 m_0 \langle \vartheta^2 \rangle \quad (4.6)$$

формула хосил бўлади. (4.2) формула газлар учун молекуляр–кинетик назариянинг асосий тенгламаси деб аталади. (4.6) формулани сурат ва

махражини 2 га кўпайтирамиз:  $P = \frac{2}{3} n_0 \frac{m_0 \langle \vartheta^2 \rangle}{2}$  ва  $m \langle \vartheta^2 \rangle / 2$

молекулаларнинг ўртача кинетик энергияси  $\langle E_k \rangle$  эканини ҳисобга олсак, молекуляр–кинетик назариянинг асосий тенгламаси

$$P = \frac{2}{3} n_0 \langle E_k \rangle \quad (4.7)$$

кўринишни олади. Демак, *газнинг босими ҳажм бирлигидаги молекулалар илгариланма ҳаракат ўртача кинетик энергиясининг 2/3 қисмига тенг.* (4.7) формула Клаузиус тенгламаси деб ҳам аталади.

Агар бир молр газни ҳажмини  $V$  десак, газни концентрацияси

$$n_0 = N_A / V$$

бўлиб, (4.7) формула қуйидаги кўринишни олади.

$$P = \frac{2}{3} \frac{N_A}{V} \langle E_k \rangle$$

Маълумки, бир моль учун газ ҳолат тенгламаси

$$PV = RT$$

эканини ҳисобга олиб, ҳарорат учун

$$T = \frac{2 N_A}{3 R} \langle E_k \rangle \quad (4.8)$$

формулани ҳосил қиламиз. (4.4) формуладан кўринадики, газнинг абсолют ҳарорати молекулалар илгариланма ҳаракатининг ўртача кинетик энергиясига пропорционал экан. (4.8) формуладан молекулаларнинг ўртача кинетик энергияси учун

$$\langle E_k \rangle = \frac{3 R}{2 N} T$$

ифодани ҳосил қиламиз. Бу ифодада  $k = R/N$  нисбат – Больцман доимийси деб аталади ва у

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,32 \frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}{6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Ж}}{\text{К}}$$

тарзда аниқланади. Больцман доимийси физиканинг кўп формуллари таркибига кирилади. Демак, газ молекуласининг ўртача кинетик энергияси

$$\langle E_k \rangle = \frac{2}{3} kT \quad (4.9)$$

формула билан ифодаланган. (4.9) формуладан абсолют ноль ҳароратда молекулаларнинг илгариланма ҳаракатдан тўхташи келиб чиқади. Лекин ҳаракатнинг бошқа турлари, масалан атом ичидаги ҳаракатлар сақланиб қолади.

Агар (4.7) формуладаги  $\langle E_k \rangle$  ўрнига уни (4.9) ифодасини қўйсақ, газни босими учун

$$P = n kT \quad (4.10)$$

формула келиб чиқади. (4.10) формуладан нормалр босим ва ҳарорат шароитида бир  $\text{м}^3$  газдаги молекулалар сонини (концентрациясини) ҳисоблаш мумкин.

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}}{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Ж}}{\text{К}} \cdot 273 \text{ К}} = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$$

Бу  $n$  сони физикада Лошмидт сони деб аталади. (4.9) формуладан нормал шароит учун газ молекулаларининг илгариланма ҳаракатдаги ўртача кинетик энергиясини ҳисоблаймиз:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 = 5,7 \cdot 10^{-21} \text{ Ж}$$

Юқоридаги (4.9) формулада  $\langle E_k \rangle = m \langle v^2 \rangle / 2$  эканлигини ҳисобга олиб, молекулаларни ўртача квадратик тезлиги  $\langle v^2 \rangle$  ни топамиз:

$$\frac{m_0 \langle \mathcal{G}_{\text{кв}}^2 \rangle}{2} = \frac{3kT}{2}$$

бундан

$$\langle \mathcal{G}_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (4.11)$$

келиб чиқади. Агар (4.11) формулада

$$k/m = R/mN_A = R/M$$

эканлигини ҳисобга олсак, у бошқача кўринишни олади:

$$\langle \mathcal{G}_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (4.12)$$

Молекулаларни  $\langle \mathcal{G}_{\text{кв}} \rangle$  тезлигини (4.12) формула билан ҳисоблаш қулайроқдир.

Агар юқоридаги (4.6) ифодада  $n_0 = N/V$  ва  $PV = RT$  эканини ҳисобга олсак, молекуляр – кинетик назариянинг асосий тенгламасини бошқача кўринишда ифодалаш мумкин:

$$p = \frac{m_0 N \langle \mathcal{G}_{\text{кв}}^2 \rangle}{3V}$$

Агар  $m_0 N$  идишдаги газни массасига тенг эканини ҳисобга олсак

$$pV = \frac{m \langle \mathcal{G}_{\text{кв}}^2 \rangle}{3} \quad (4.13)$$

формула хосил бўлади. (4.13) формуладан Бойл–Мариот қонуни келиб чиқишини кўрсатиш мумкин. Изотермик жараёнда  $T = \text{const}$  бўлгани учун (4.12) формуладан  $\mathcal{G}_{\text{кв}} = \text{const}$  бўлиши, (4.13) формуладан ўзгармас массали газ учун

$$pV = \frac{m \langle \mathcal{G}_{\text{кв}}^2 \rangle}{3} = \text{const}$$

эканлиги келиб чиқади.

#### 4.9–§. Газ ва буғларнинг молекуляр массасини топиш

Бирор ҳажмдаги газ массанинг худди шу ҳажмда ўша ҳарорат ва босимда олинган бошқа газ массасига нисбатан биринчи газнинг иккинчи газга нисбатан зичлиги деб аталади. Газнинг нисбий зичлигини  $D$  ҳарфи билан, биринчи газнинг массасини  $q_1$  билан ва иккинчи газнинг массасини  $q_2$  билан белгилаб, қуйидаги математик ифодани ёзиш мумкин:

$$D = \frac{q_1}{q_2}$$



Газнинг зичлиги билан унинг молекуляр массаси ўртасида боғланиш бор. Бир хил шароитда олинган икки газнинг бир-бирига тенг хажмлардаги молекуляр сони тенг бўлганидан, уларнинг массалари, молекуляр массалари нисбати каби нисбатда бўлади. Биринчи газнинг массаси  $q_1$  молекуляр массаси  $M_1$  билан ва иккинчи газнинг массаси  $q$  билан молекуляр массасини  $M_2$  билан белгилаймиз. У ҳолда:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{q_1}{q_2} \text{ бу ерда } D = \frac{q_1}{q_2} \text{ у ҳолда } D = \frac{M_1}{M_2}, \text{ бўлади}$$

*Мисол:* Аммиакнинг ҳавога нисбатан зичлиги аниқлансин.

*Ечили:* Аммиак  $\text{NH}_3$  нинг молекуляр массаси 17 га, ҳавонинг ўртача молекуляр массасини эса 29 га тенг. Демак аммиакнинг ҳавога нисбатан зичлиги:

$$D_{\text{ҳаво}} = \frac{17}{29} = 0.59 \text{ бўлади.}$$

Газнинг массаси билан молекуляр массаси орасидаги боғланишни ифодаловчи формуладан қуйидаги келиб чиқади:

$$M_1 = D \cdot M_2$$

D зичлик  $\text{г/см}^3$

*Мисол.* Газнинг ҳавога нисбатан зичлиги 1,17 га тенг. Газнинг молекуляр массасини топинг.

$$M_1 = D \cdot M_2 = 1,17 \cdot 29 = 34$$

Газ ёки бўғнинг молекуляр массасини грамм-молекуляр хажми асосида ҳам топиш мумкин. Модданинг молекуляр массасига сон жиҳатдан тенг бўлиб, грамм ҳисобида ифодаланган массаси шу модданинг грамм-молекуласи деб аталади. Турли моддалар грамм-молекуласи массаси ҳар хил бўлади, ҳар қандай модданинг грамм молекуласи молекуляр сони бир хил, яъни  $6,02 \cdot 10^{23}$  дир (Авогадро сони). Ҳар қандай газнинг бир грамм-молекуласи эгалланган ҳажми нормал шароитда 22,4 л га тенг. Ҳар қандай газнинг бир грамм-молекуласи нормал шароитда 22,4 л ҳажмни эгаллаган учун маълум ҳажмдаги газ қанча грамм келишини» ҳисоблаб, унинг сон жиҳатдан молекуляр массасига тенг бўлган грамм-молекуласи массасини биламиз

*Мисол* Ацетилен тортиб кўрилганда унинг 200 мл нормал шароитда 0,232 г келиши аниқланди. Ацетелен молекуляр массасини топинг.

*Ечили:*

200 мл — 0,232 г

22400 мл — x

$$X = \frac{224000 \cdot 0.232}{200} = 25.384$$

Газ ҳолати тенгламаси яни Менделеев–Клапейрон тенгламасидан фойдаланиб газлар молекуляр массасини аниқлаш мумкин

$$PV = nRT \text{ бунда}$$

$$N = \frac{m}{M}$$

Бу ерда  $m$  –газнинг грамм билан белгиланган массаси  $M$  –газнинг молекуляр массаси, юқоридаги тенгламалардаги  $n$  ўрнига  $\frac{m}{M}$  ни қўйсақ

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

Менделеев–Клапейрон тенгламаси кўп ҳолларда идеал газнинг ҳолат тенгламаси дейилади. Универсал газ доимийси  $R$ – бир моль газга тегишли бўлиб, унинг сон қиймати газнинг табиати, босими ва ҳажмининг қандай бирликда олинганига боғлиқ.

Агар ҳажм  $V$  литр, билан босим  $P$  атмосфера билан ифодаланса,  $R$  нинг сон қиймати қуйидагича бўлади.

$$R = \frac{P_0 V_0}{T^0} = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \frac{\text{л.ам.}}{\text{град.}}$$

Агар бир моль газ олинган бўлса, нормал шароитда ( $P=760$  мм.с.м. уст.ва  $T=273,15$ ) 1 моль газнинг ҳажми 22400 мл бўлади у ҳолда  $R$  нинг қиймати қуйидагича бўлади.

$$R = \frac{P_0 V_0}{T^0} = \frac{760 \cdot 22400}{273} = 62400 \frac{\text{мм.мл}}{\text{град}}$$

Агар бир мол газ нормал шароитда  $22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  бўлса. Босимни қиймати бир атмосфера босимда 101,3 к Па бўлса  $R$  нинг қиймати қуйидагича бўлади.

$$R = \frac{P_0 V_0}{T^0} = \frac{101,325 \cdot 22,4}{273,15} = 8,31 \frac{\text{л.кПа}}{\text{к.моль}}$$

Мисол. Бензолнинг 600 мл буғи 87 0 ва 634 мм босимда 1.3 г келади Бензолнинг молекуляр массасини топинг,

ЕЧИШ: Бу тенглама массала шартда берилган қийматларни қўйсақ

$$M = \frac{1,3 \cdot 62400 \cdot 360}{624 \cdot 600} = 78 \text{ келиб чиқади.}$$

## Таянч сўз ва иборалар

Ҳажм, газ, универсал, қонун, буғ, масса, кинетик, ҳарорат, ҳажм, босим, пропорционал, нормал, атом, молекула, гипотеза, иолекула, заррача, атмосфера, зичлик, импульс, назария.

## Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Универсал газ доимийсини тушунтиринг?
2. Газ қонунлари ҳисобланган Гей–Люссак ва Шарльнинг қонунларини таърифланг
3. Газ ҳолати учун Бойл–Мориотт қонунини тушунтиринг?
4. Клайперон – Менделеев тенгламасини изоҳланг?
5. Газ ва буғларнинг молекуляр массаси қандай топилади?
6. Нормал шароитдаги газлар учун Авогадро қонунини таърифланг?
7. Газлар молекуляр-кинетик назариясининг асосий тенгламасини ёзинг?
8. Дальтон қонуни моҳиятини тушунтиринг?
9. Таркибининг доимийлик қонунини тушунтиринг?
10. Лошмидт сони нимани англатади?

## V– БОБ НЕФТ ВА НЕФТ МАҲСУЛОТЛАРИНИ ХОССАЛАРИ

### 5.1–§ Суюқликларнинг зичлиги ва улар тўғрисида тушунча

Кўпинча суюқ моддаларни характерлашда зичлик ўрнига физикавий константалардан бири бўлган солиштирма массадан фойдаланади. Зичлик жисм массасининг ҳажмга нисбатидир:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

бунда  $m$  – масса грамм ҳисобида,  $v$  – ҳажм  $см^3$  ҳисобида.

Солиштирма масса эса жисм массасининг ҳажмга нисбатидир:

$$\gamma = \frac{a}{v}$$

бунда  $a$  – жисм массаси грамм ҳисобида,  $v$  – ҳажм  $см^3$  ҳисобида.

Жисмнинг зичлиги Ер шарининг қаерида аниқланишига боғлиқ бўлмай, солиштирма массани ўлчаш эса Ер шарининг қаерида ўлчанилишига боғлиқдир.

Зичлик билан солиштирма массанинг қиймати жисмнинг эркин тушиш тезлиги  $980, 665 \text{ см/сек}^2$  га тенг бўлган жойдагина бир бирига тўғри келади. Россияда эркин тушиш тезлигининг нормал тушишдан фарқи  $0,2 \%$  атрофида бўлади. Шунинг учун зичликдан фойдаланиш қулайдир.

Амалда моддалар кўпинча нисбий зичлиги билан характерланади: маълум ҳажмдаги жисм массасининг худди шундай ҳажмдаги  $5^\circ\text{C}$  ли сув массасига нисбати нисбий зичлик деб аталади.

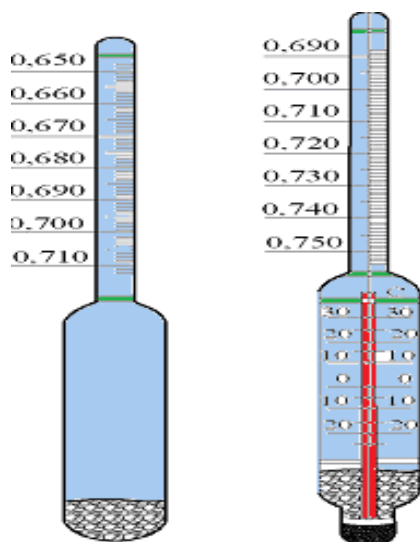
Суюқликларнинг нисбий зичлигини аниқлашда пикнометр, мор тарозиси ва турли ареометрлардан фойдаланилади.

Суюқликларнинг бирор ҳароратдаги, масалан  $20^\circ\text{C}$  даги зичлигини топиш учун пикнометр аввал сув билан тўлдирилиб тортилади; сўнг текширилаётган суюқлик билан тўлдирилиб тортилади ва бўш пикнометрнинг массасини ҳисобга олиб, уларнинг массалари топилади. Зичликни аниқлашда пикнометр ўрнатилган термостат ҳароратининг аниқлигига катта аҳамият бериш керак. Одатда модданинг нисбий зичлигини  $5^\circ\text{C}$  даги сувнинг массасига нисбатан ҳисоблаш қабул қилинган, у тахминан  $1 \text{ г/см}^3$  га тенгдир.

Сувнинг  $20^\circ\text{C}$  даги зичлиги  $0,998230 \text{ г/см}^3$  га тенг бўлгани учун нисбий зичлик қуйидаги формула билан топилади:

$$d_4^{20} = \frac{m}{w} \cdot 0,998230$$

бунда  $m$ – пикнометрдаги модданинг 20 °С даги массаси;  $w$  – худди шунча ҳажм сувнинг айна ҳароратдаги (20 °С) массаси. Нисбий зичликни тез аниқлаш мақсадида ареометрлар ишлатилади (5.1– расм а, б).



5.1– расм. Ареометрлар: а– термометрсиз ареометр; б– термометрли ареометр.

Ареометрнинг пастки кенгроқ бўлиб, унинг тагида питра ёки махсус масса жойлаштирилган бўлади. Унинг ингичкароқ юқори қисми даражаланган шкаладан иборат. Суюқликнинг нисбий зичлиги қанчалик кам бўлса, ареометр шунчалик чуқурга ботади. Шунинг учун ареометр шкаласининг юқори қисми энг кам нисбий зичликни кўрсатади.

Баъзи ареометрлар термометрли бўлиб (5.1– расм, б), у нисбий зичлик аниқланаётган вақтдаги ҳароратни ҳам кўрсатиб туради.

Суюқлик ареометрнинг катта-кичиклигига қараб, мос цилиндрга ареометр туширилганда тошиб кетмайдиган қилиб қуйилади ва суюқлик юзасига тўғри келган ареометр шкаласининг даражасига қараб унинг нисбий зичлиги аниқланади.

Шунингдек, суюқликка керакли характеристикани берувчи махсус ареометрлар ҳам бор. Масалан, спиртнинг % миқдорини кўрсатувчи спиртометр, сутдаги мой миқдорини кўрсатувчи лактометр ва бошқалар.

Нефт ва нефт маҳсулотлари учун ҳам зичлик муҳим физик катталиқ бўлиб, модда массасини уни ҳажмига нисбати билан аниқланади. Халқаро бирликлар тизими (СИ) да зичликни бирлиги сифатида ( $кг/м^3$ ) нисбати қабул қилинган. Зичлик нефт ва нефт маҳсулотларининг таркибига боғлиқ

бўлиб, уларнинг тузилишига қараб нефтнинг кўпгина хоссаларини аниқлашга имкон беради. Нефтнинг зичлиги 0,82 дан 0,90 гача бўлади.

Зичликни билган ҳолда нефтнинг молекуляр массаси ва иссиқлик сиғимини аниқлаш мумкин. Амалиётда кўпроқ нисбий зичлик қўлланилади. Суюқ нефт маҳсулотлари нисбий зичлиги-бу ўлчамсиз катталиқ бўлиб, маълум ҳароратларда унинг ҳақиқий зичлигини дистилланган сув зичлигига нисбати билан ифодаланилади. Шунинг учун нисбий зичлик  $\rho_{t_1}^{t_2}$  симболи билан белгиланади. Бунда  $t_1$  – сувни ҳарорати  $^{\circ}\text{C}$  ( $K$ ),  $t_2$  – нефт маҳсулоти ҳарорати,  $^{\circ}\text{C}$  ( $K$ ), МДХ давлатларида қуйидаги ҳарорат стандарти қабул қилинган: сув учун  $5^{\circ}\text{C}$ , нефт маҳсулоти учун  $20^{\circ}\text{C}$ , ( $\rho_4^{20}$ ). АҚШ, Англия ва бир неча давлатларда ҳарорат стандарти нефт маҳсулоти ва сув учун бир хил –  $15,6^{\circ}\text{C}$  ( $\rho_{15}^{15}$ ).

Маълумки, ҳарорат ошиши билан зичлик камаяди. Кўпгина нефт ва нефт маҳсулотлари учун бу чизиқли характерга эга эканлиги боғлиқ бўлиб, Д.И. Менделеев формуласи билан аниқланади.

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - a(t - 20).$$

бу ерда

$\rho_4^t$  – ҳарорат нисбий зичлиги;

$\rho_4^{20}$  –  $20^{\circ}\text{C}$  даги нисбий зичлик;

$a$  – нисбий зичликни бир градусдаги ўртача ҳарорати тузатмаси.

Менделеев формуласи нефт таркибида нисбатан кўп бўлмаган қаттиқ парафинлар ва ароматик углеводородлар сақлаган нефт маҳсулотлари учун нисбатан қисқа ҳарорат интервали 0 дан  $50^{\circ}\text{C}$  гача қабул қилинган.

## **5.2–§ Нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини аниқлаш**

Модданинг молекуляр массаси шу модда молекуласи таркибидаги барча атомлар массасининг йиғиндисига тенг. Ҳар бир тоза модда ўзининг маълум физикавий константалари билан бирга ва маълум молекуляр массаси билан характерланади.

Моддаларнинг молекуляр массасини аниқлаш ва элементар таҳлил қилиш уларнинг формулаларини аниқлашга имкон беради. Бунда шуни ҳам эсда тутиш керакки, органик бирикмаларда битта молекуляр формулага ҳамма вақт ҳам бир хил модда тўғри келавермайди ва модда учун топилган умумий молекуляр формула кўпинча бир нечта моддага тўғри келади. Текширилаётган ҳар бир моддани характерлашда, унинг молекуляр массаси тажриба йўли билан топилади.

Моддани текширишда олинган миқдорий (элементар) таҳлил натижалари, маълум усуллар (криоскопик, эбулиоскопик ёки бошқа

усуллар) ёрдамида топилган молекуляр массаси ва шу модда учун олинган физикавий константалардан фойдаланиб ҳамда унинг кимёвий хоссаларини ўрганиб турли бирикмаларини олиш ва олинган натижаларга асосланиб унинг тузилиш формуласини аниқлаш мумкин.

Одатда, моддаларнинг молекуляр массасини аниқлашда турли усуллардан фойдаланилади. Агар модда асос ёки кислота хоссасига эга бўлса модданинг молекуляр массасини кимёвий усуллардан фойдаланиб аниқлаш мумкин.

Кўпинча моддаларнинг молекуляр массасини аниқлашда уларнинг физикавий ва кимёвий хоссаларидан фойдаланилади.

Нефтнинг молекуляр массаси унинг таркибидаги углеводородларга боғлиқ бўлиб, у тахминан 250–300 атрофида бўлади. Нефт таркибидаги дастлабки суюқ углеводород бу пентан ҳисобланиб, унинг молекуляр массаси 72 га тенг. Агар нефт таркибида юқори молекулали гетероатомлар ва смола асфальтенлар мавжуд бўлса, унда уларнинг молекуляр массаси 1300–2000 гача бўлади. СИ системасида ўлчамсиз катталиқ. Қайд этилган нисбий молекуляр масса ва моляр масса грамм/мольда (килограмм /киломоль) ифодаланиши билан мос келади. Амалиётдаги ҳисоблашларда одатда моляр массани ўлчашда килограммни киломоляга нисбати (кг/кмоль) бирлигидан фойдаланилади.

Нефт фракциялари ва нефт маҳсулотлари учун «моляр масса» остидаги тушучадан унинг ўртача қиймати аниқланиб, у экспериментал ёки эмпирик ҳисоблашларда боғлиқ ҳолда бўлади. Нефт фракциясини қайнаш ҳарорати ошиши билан моляр массасини  $M$  ни аниқлаш учун Б.М. Воинова формуласи асосида ётади.

Парафинли углеводородлар ва қисқа бензин фракциялари учун у қуйидаги кўринишда ёзилади:  $M = 60 + 0,3t_{\text{ўр.м}} + 0,001t_{\text{ўр.м}}^2$

$$\text{ёки } M = 52,63 - 0,246T_{\text{ўр.м}} + 0,001T_{\text{ўр.м}}^2$$

Бу формулага тавсифловчи (характер) омил  $K$  ҳисобга олинса, янада аниқ натижа беради:

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t_{\text{ўр.м}} + (0,003K - 0,00245)t_{\text{ўр.м}}^2$$

ёки

$$M = (40,28K - 411,6) + (2,0977 - 0,2038K)T_{\text{ўр.м}} + (0,0003K - 0,0245)T_{\text{ўр.м}}^2$$

Келтирилган формула орқали қайнаш ҳарорати 350 °С гача ўртача нисбий хатоси 5 % гача бўлган фракцияни моляр массасини аниқлаш мумкин.

Нефт ва нефт маҳсулотларини молекуляр массасини тажрибада аниқлашда қуйидаги усуллардан: *криоскопик, эбулиоскопик, раста, изотермик дистиллаш, газометрик* ва кейинги йилларда кенг қўлланилаётган масс–спектрометрия ҳамда бошқалардан фойдаланилади.

Биз бу ерда энг кўп қўлланиладиган эбулиоскопик ва криоскопик усуллар ҳақида маълумот бериб ўтамиз.

Агар эритувчида бирор модда эриган бўлса, эритувчининг буғ босими пасаяди. Буғланган молекулаларнинг суюқлик сатҳига кўрсатган босими *буғ босими* дейилади. Эритувчининг буғ босими  $P^{\circ}_1$  ва  $\Delta P = P^{\circ}_1 - P_1$  а айирма эритма буғ босимининг пасайиши бўлса, эритма буғ босимининг нисбий пасайиши бўлади.

$$\frac{P_1^0 - P^1}{P_1^0}$$

Рауль қонунидан маълумки, электролит бўлмаган модда  $P^{\circ}_1$  ларнинг суюлтирилган эритмаларида эритувчи буғ босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенг:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2$$

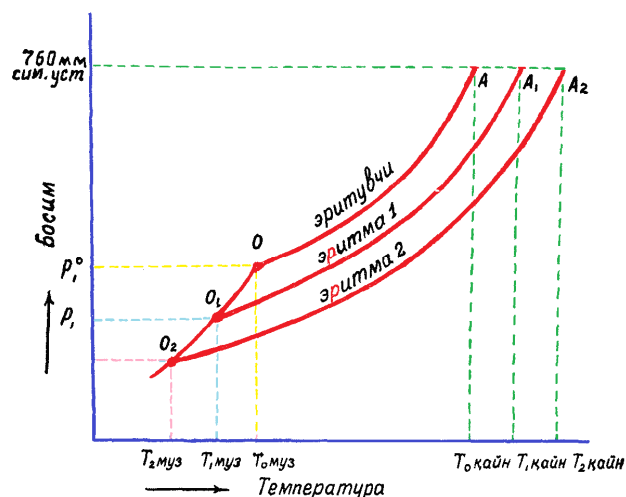
бунда  $n_1$  – эритувчининг грамм молекулалари сони;  $n_2$  – эриган модданинг грамм – молекулалари сони;  $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$  – эриган моддани моляр қисми бўлиб, у  $N_2$  билан белгиланган.

Эритмаларда буғ босимининг пасайиши натижасида эритувчининг музлаш ҳарорати пасаяди, қайнаш ҳарорати эса кўтарилади.

Бунда эритмаларнинг музлаш ҳарорати пасайишини ва қайнаш ҳарорати кўтарилишини ўлчаб бирор эритувчида эриган модданинг молекуляр массасини топиш мумкин. Тоза эритувчи ва эритмада буғ босимининг ҳароратга қараб ўзгаришини 5.2–расмда кўрсатилган диаграммадан кўришимиз мумкин. Бу диаграммалардан кўриниб турибдики, маълум бир ҳароратда эритманинг буғ босими эритувчининг буғ босимидан доимо паст бўлади. Эритма буғ босимининг эритувчи буғ босими билан тенглашиши учун эритма маълум ҳароратгача қиздирилиши керак.

Ҳар қандай суюқликнинг буғ босими атмосфера босимига тенглашганда суюқлик қайнайди. Эритувчининг буғ босими 760 мм (сим. уст) га етганда  $T_{0 \text{ қайн.}}$  да, эритма 1  $T_{1 \text{ қайн.}}$  да, эритма 2 эса  $T_{2 \text{ қайн.}}$  ҳароратда қайнайди. Демак, эритма эритувчига караганда юқори ҳароратда қайнайди. Эритманинг қайнаш ҳарорати билан тоза эритувчининг қайнаш ҳарорати орасидаги фарқ эритманинг қайнаш ҳарорати кўтарилиши деб аталади.





5.2– расм. Тоза эритувчи ва эритмаларда буз босимининг ҳароратга қараб ўзгаришини кўрсатувчи диаграмма.

Эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилиши  $\Delta T$  эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлади:

$$\Delta T = K_3 \cdot C$$

бу ерда  $C$  – молял концентрация,  $K_3$  – эритувчининг эбулиоскопик константаси ёки қайнаш ҳароратининг молекуляр кўтарилиши, бошқача айтганда  $K_3$  – бир молял эритманинг қайнаш ҳарорати, эритувчининг қайнаш ҳароратига қараганда неча градус ортиқ эканлигини кўрсатади.

Агар  $g_0$  маълум  $g$  эритувчида  $g$  модда эриган бўлса, бу эритманинг молял концентрациясини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$C = \frac{g}{g_0 \cdot M} \cdot 1000$$

С нинг қиймати юқоридаги тенгламага қўйилса:

$$\Delta T = \frac{1000 \cdot K_3 \cdot g}{g_0 \cdot M}$$

бўлади. Бу тенгламадан эриган модданинг молекуляр массаси топилади:

$$M = \frac{1000 \cdot K_3 \cdot g}{g_0 \cdot \Delta T}$$

5.2– расмдаги диаграммадан кўриниб турибдики, эритма эритувчига қараганда паст ҳароратда музлайди.

Агар  $g_0$   $g$  эритувчида  $g$  модда эриган бўлса ва эритма музлаш ҳароратининг пасайиши  $\Delta T_{\text{муз}}$  ни қуйидаги тенглама билан топиш мумкин.

$$\Delta T_{\text{муз}} = \frac{1000 \cdot K_3 \cdot g}{g_0 \cdot M}$$

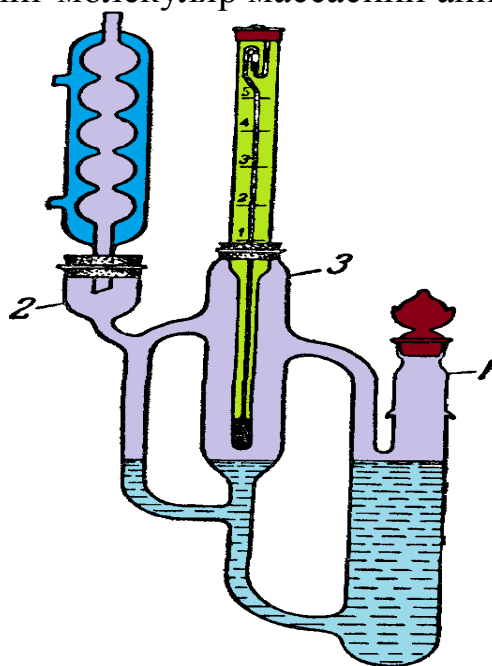
Тажриба йўли билан  $\Delta T_{муз}$ . ни топсак ва криоскопик константа ёки музлаш ҳароратининг молекуляр пасайиши  $K_k$  ни билсак, у ҳолда эриган модданинг молекуляр массасини ҳисоблаб топишимиз мумкин:

$$M = \frac{1000 \cdot K_k \cdot g}{g_0 \Delta T_{муз}}$$

### 5.3–§. Эбулиоскопик усулда нефт маҳсулотларининг молекуляр массани аниқлаш

Эритманинг қайнаш ҳароратини эбулиоскопик усул билан аниқлаш. Эбулиоскопик усул бўйича эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилишини ўлчаш криоскопик усул билан эритманинг музлаш ҳароратини ўлчашга нисбатан анча мураккабдир. Агар термометрнинг симобли шарчаси суюқликка тушириб қўйилганда, қиздириш бир оз меъёридан ўтиб кетса, термометр шкаласи эритувчининг ёки эритманинг қайнаш ҳароратидан юқори ҳароратни кўрсатади. Суюқликнинг бир текисда қайнамаслиги натижасида ҳароратни ўзгариб туриши суюқликнинг қайнаш ҳароратини ўлчашни қийинлаштиради. Агар термометр шарчаси суюқлик юзасидан юқорирокда ўрнатилган бўлса, термометрда буғнинг қисман конденсатланиши содир бўлиб, суюқликнинг қайнаш ҳароратини нотўғри кўрсатади.

Тоza эритувчининг қайнаш ҳароратига нисбатан эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилишини *эбулиоскоп* деб аталган асбобда (5.3– расм) ўлчаш билан моддаларнинг молекуляр массасини аниқланади.



5.3–расм. Эбулиоскопни умумий кўриниши

Эбулиоскопга капиллярлар солиш билан суюқликнинг бир текисда қайнашига эришиш мумкин. Бунга қарамай термометрга қайнаётган суюқлик отилиб тегмаслиги ва ҳарорат ўзгариб турмаслиги учун термометрнинг симобли шарчаси суюқлик юзасидан 2 см баландликка ўрнатилади. 5.3–расмда кўрсатилган эбулиоскопнинг учта оғзи бўлиб, улардан бири шлифли пробка билан беркитилиб эритувчи қуйиш ва унга модда солиш учун, асбобнинг иккинчи оғзи совиткич ва учинчи оғзи термометр ўрнатиш учун мўлжалланган.

Бирор модданинг молекуляр массасини аниқлашдан олдин, эбулиоскоп (термометр ва совиткичсиз) яхшилаб ювиб қурилади ва 0,01 г аниқлигида олдин қуруқ эбулиоскопнинг ўзини, сўнгра эритувчи солиб тортилади.

Эбулиоскопга термометр ва совиткич ўрнатилиб, асбоб атрофини асбест билан ўралади ва асбест сеткасида микрогорелкада оҳисталик билан қиздирила бошланади. Эритувчи қайнаши билан ҳароратни ўлчашга киришилади. Ҳароратни ўлчаш 10 минут давомида ҳар 0,5 минутда олиб борилади. Эбулиоскоп қиздиришга бошлангандан сўнг термометр капилляридаги симоб олдин кўтарила бошлайди, сўнгра симобни кўтарилиши секинлашиб тўхтади. Бу вақтдаги ҳарорат маълум эритувчига мослаб ўрнатишга беркитилган. Бекман термометри учун шу эритувчининг қайнаш ҳароратига тўғри келади. Бунда ҳароратнинг ўзгариб туриши 0,005–0,007 °С дан ошмаслиги керак.

Эритувчининг қайнаш ҳарорати ўлчангандан сўнг горелка ўчирилиб четга олиб қўйилади ва эбулиоскопга модда солинаётганда эритувчи учиб кетмаслиги учун эбулиоскопни совиткич ва термометр билан уй ҳароратидаги сувли идишга туширилиб 10–15 минут совитилади. Сўнгра эбулиоскопга шлифли пробка билан беркитилган оғзидан 0,2–0,3 г атрофида таблетка қилиб тайёрланган ва аналитик тарозида тортилгач модда солинади. Агар таблетка тайёрлаш имконияти бўлмаса, модда кичкина пробиркада аналитик тарозида тортиб олинади. Шундан кейин эбулиоскоп оғзидан пробирка бир оз ичкарига киритилиб оҳиста чертиш ва эҳтиёткорлик билан моддани идиш девори ҳамда термометр юзасида қолдирмай эбулиоскопга туширилади. Сўнгра пробиркани тортиб эбулиоскопга тушган модданинг миқдори аниқланади.

Шундан сўнг эбулиоскопдаги эритманинг (эритма (1)) қайнаш ҳарорати юқорида эритувчининг қайнаш ҳароратси аниқланилганидек аниқланади.

Шунингдек молекуляр массаси аниқланаётган ва аниқ тортиб олинган модданинг иккинчи қисми эбулиоскопга солиниб олдинги эритмага нисбатан концентрланган эритма (эритма (2)) нинг қайнаш ҳарорати аниқланади.

Эбулиоскопик усул билан моддаларнинг молекуляр массаларини аниқлашдаги натижалар қуйидаги тартибда ёзиб борилади:

Олинган эритувчи –

Эритилган модда –

Эбулиоскопнинг капилляр билан биргаликдаги массаси -  $P_0$

Эбулиоскопнинг капиллярлар ва эритувчи билан биргаликдаги массаси - $P$

Эритувчининг массаси – $g_0 - P - P_0$

Модданинг массаси –

Қайнаш ҳарорати аниқланаётган суюқлик	Қайнаш ҳарорати	Ўртача қайнаш ҳарорати	Қайнаш ҳароратининг кўтарилиши	Модданинг молекуляр массаси
Тоза эритувчи	$t_0'$ $t_0^m$ $t_0^n$	$t_0$		
Эритма 1	$t_1'$ $t_1^n$ $t_1^m$	$t_1$	$\Delta t_1 = t_1 - t_0$	$M_1$
Эритма 2	$t_2^n$ $t_2^n$ $t_2^m$	$t_2$	$\Delta t_2 = t_2 - t_0$	$M_1$

Эритма (1) ва эритма (2) ларни қайнаш ҳароратининг кўтарилишини аниқлангандан сўнг эритма таркибидаги модданинг молекуляр массасини қуйидаги тенгламалар ёрдамида топилади:

$$M_1 = \frac{1000 \cdot K_{\text{э}} \cdot g_1}{g_0 \cdot \Delta t_1}; \quad M_2 = \frac{1000 \cdot K_{\text{э}} (g_1 + g_2)}{g_0 \cdot \Delta t_2}; \quad M_{\text{эрт.}} = \frac{M_1 + M_2}{2}$$

**Бекман термометри.** Бекман термометрининг узунлиги тахминан 50 см бўлиб, у 5 °С га, баъзан 6 °С га ва ҳар бир 1 °С ўз навбатида яна 100 га бўлингандир. Криоскопик ва эбулиоскопик усул бўйича Бекман термометрида эритмаларнинг музлаш ёки қайнаш ҳароратларининг ўзгаришини ўлчашда лупадан фойдаланиб ҳароратни 0,001–0,002 °С гача аниқлик билан ўлчаш мумкин. Бу термометрнинг бошқа термометрлардан фарқи шундаки, унинг шкаласи катта ораликқа (ҳар бир градус оралиғи 5 см атрофида) жойлашган. Бу эса эритма қайнаш ҳароратини тоза эритувчининг қайнаш ҳароратига нисбатан қанчалик кўтарилишини ёки эритма музлаш ҳароратини эритувчининг музлаш ҳароратига нисбатан қанчалик пасайишини катта аниқлик билан ўлчаш имконини беради.

Бекман термометрининг юқори қисмида запас резервуар бўлгани учун унинг ишлайдиган қисми асосий резервуарда симоб етишмай қолганда симобни юқори резервуардан олиш ёки термометрнинг ишлайдиган қисмида ортиқча симоб бўлганда, уни юқори резервуардаги симобга қўшиш билан термометр мосланади ва уни эритманинг музлаш ҳароратининг пасайиши ёки эритманинг қайнаш ҳарорати кўтарилишини ҳар хил ҳароратлар оралиғида ўлчаш учун ишлатиш мумкин.

Эбулиоскопик ва криоскопик: усул бўйича моддаларнинг молекуляр массаларини аниқланаётганда Бекман термометрининг капилляридаги симобни, ишлатилаётган эритувчининг қайнаш ёки музлаш ҳароратларида қандай ҳолатда турганлиги кўрилади. Термометр капилляридаги симоб эбулиоскопик усул билан эритманинг қайнаш ҳароратини аниқлашда олинган эритувчининг қайнаш ҳароратида  $1^{\circ}\text{C}$  атрофида бўлса ёки криоскопик усул билан эритманинг музлаш ҳароратини пасайишини ўлчашда олинган эритувчининг музлаш ҳароратида термометр шкаласи  $3-5^{\circ}\text{C}$  атрофида бўлса, термометр ишлаш учун тайёр ҳисобланади.

Агар термометр капилляридаги симоб криоскопик усулда ишлатилаётган эритувчининг музлаш ҳароратида  $5^{\circ}\text{C}$  дан юқорини кўрсатса ва эбулиоскопик усул учун эритувчининг қайнаш ҳароратида  $2^{\circ}\text{C}$  дан юқорида бўлса, термометр мослаштирилиши лозим.

Криоскопик усул билан эритманинг музлаш ҳароратини аниқланаётганда энг юқори ҳарорат тоза эритувчининг музлаш ҳарорати ҳисобланади. Шунинг учун ҳам бунда мослаштирилган термометр шкаласи  $3-5^{\circ}\text{C}$  ни кўрсатиши керак.

Эбулиоскопик усул бўйича эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилишини аниқлашда эритувчининг қайнаш ҳарорати эритманинг қайнаш ҳароратига қараганда паст бўлганлиги учун термометр шкаласи  $0-2^{\circ}\text{C}$  ни кўрсатиши керак.

Бекман термометрини криоскопик ва эбулиоскопик усул учун ишлатишда унинг иккала резервуаридаги симоб бирлаштирилиб, кейин керакли ҳароратга тўғриланади. Эбулиоскопик усул бўйича эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилишини ўлчашда Бекман термометри олинган эритувчининг қайнаш ҳароратида термометр капилляридаги симоб  $1^{\circ}\text{C}$  га етмаса, термометрнинг юқори (запас) резервуаридаги симобдан асосий резервуарга симоб қўшилади. Бунинг учун термометр горизонтал ҳолатга келтирилади. Оҳисталик билан термометрнинг юқори қисмига урилиб юқори резервуардаги симобни термометр капиллярининг юқори қисми (запас резервуарнинг юқориси)га келтирилади, сўнгра термометрнинг асосий резервуари (симобли шарча) қўл билан оҳиста иситилиб асосий резервуардаги симобни юқори резервуардаги симобга туташтирилади.

Шундан сўнг термометрни оҳисталик билан нормал (вертикал) ҳолатга келтириб, эбулиоскопик усул учун танлаб олинган эритувчининг қайнаш ҳароратидан 5–6 °С юқори ҳароратда бўлган сув ҳаммомига тушириб қўйилади. Термометр сув ҳаммомида 5–10 минут тургандан сўнг уни ҳаммомдан олиб бармоқ билан урилади. Бунда унинг асосий резервуаридаги симоб юқори резервуардаги симобдан ажратилади. Сўнгра термометрни қандай мосланганлигини текшириб кўрилади. Бунда термометр шкаласи эритувчининг қайнаш ҳароратида 1°С атрофида бўлиши керак.

Криоскопик усул бўйича эритманинг музлаш ҳароратини ўлчаш учун Бекман термометри тўнқарилиб, яъни юқори резервуар пастга қаратиб ва оҳиста бармоқ билан уриб ундаги симобни термометр капиллярининг эгик жойига келтирилади. Шундан сўнг термометр нормал ҳолатга келтирилади ва унинг симобли шарчасини қўл билан ёки илиқ сув билан иситиб, асосий резервуардаги симобни юқори резервуардаги симобга қўшилади.

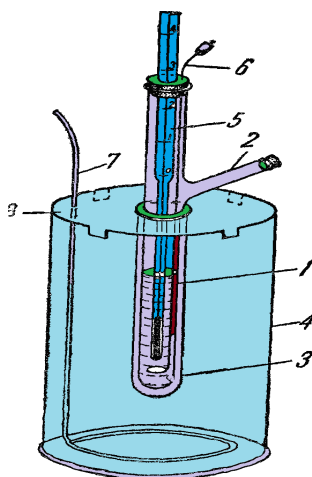
Сўнгра термометр эритувчининг музлаш ҳароратидан 2–3 °С юқори ҳароратда бўлган идишга туширилиб 2–3 минутдан кейин олинади ва уни бармоқ билан уриб термометр капиллярининг юқори қисмидаги ортиқча симобдан ажратилади, Криоскопик усул учун тўғриланган термометр танлаб олинган эритувчининг музлаш ҳароратида, яъни 3–5 °С оралиғида бўлиши керак.

Бекман термометрини бошқача усул билан ҳам тўғрилаш мумкин. Бунинг учун термометрни қўл билан иситиб (агар қўл иссиғи етарли бўлмаса илиқ сувга тушириб) асосий резервуардаги симобнинг бир қисмини юқори резервуарга чиқарилади. Сўнгра термометр тўнқарилиб ва уни юқори резервуар томонига урилиб юқори резервуардаги симобни асосий резервуардан капилляр орқали келган симобга туташтирилади. Термометр оҳиста (симобни ажратиб юбормасдан) нормал ҳолатга келтирилиб олинган эритувчининг музлаш ҳароратида бўлган сувли стаканга туширилади ва термометрнинг темирли жойидан штативга ўрнатиб қўйилади. Термометрни стакан деворига ва тагига тегизмай эритувчининг музлаш ҳароратида 3–5 минут қўйилади. Бунда термометрнинг юқори қисмидаги симоб термометр капилляри орқали асосий қисмидаги симобга қўшилади.

Шундан сўнг термометр сувдан олиниб, термометрга бармоқ билан урилиб капиллярдаги симоб юқори резервуардаги симобдан ажратилади. Агар термометрнинг асосий резервуарида ортиқча симоб бўлиб, уни камайтириш керак бўлса, асосий резервуар бир оз иситилиб термометр капиллярининг қайрилиш жойига келтирилган симоб ажратилиб, термометр ишлаш учун тўғриланади.

## 5.4–§. Криоскопик усулда нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини аниқлаш

Эритувчининг музлаш ҳароратига нисбатан эритманинг музлаш ҳарорати пасайишини криоскопда (5.4–расм) ўлчаш мумкин. Бу асбобнинг асосий қисмларидан бири пробирка (1) бўлади. Бу пробирканинг молекуляр массаси аниқланаётган модда солинадиган махсус жойи (2) бўлади. Бу пробирканинг оғзи иккита тешикли пробка бипан беркитилиб, унга Бекман термометри (5) ва мис ёки латундан ясалган кичик аралаштиргич (6) ўрнатилган бўлади. Аралаштиргич (6) Бекман термометрига ва пробирка деворига тегмайдиган қилиб ўрнатилиши лозим. Пробирка кенгроқ бўлган иккинчи пробка (3) га резина қистирма (прокладка) қўйиб жойлаштирилади. Ичига совитувчи аралашма (сув, муз ва туз аралашмаси) солинган каттароқ чинни стакан ёки металлдан ясалган банка (5) нинг оғзи иккита тешиги бўлган тунука қопқоқ (8) билан беркитилади.



5.4–расм. . Криоскопни умумий кўриниши.

Тунуканинг ўртасидаги катта тешик орқали иккинчи пробирка (3) ва кичик тешик орқали катта аралаштиргич (7) совитувчи аралашмага туширилади.

Стаканда эритувчининг музлаш ҳароратидан 3–5 °С паст ҳароратда бўлган сув, муз ва туздан иборат совитувчи аралашма олиб стакан аралаштиргич (7) ўрнатилган қопқоқ билан беркитилади.

Пробирка (1) ювилиб қурилади ва олдин бўш пробирка, сўнгра пробиркага эритувчи қўйиб 0,02 г аниқликда техник тарозида тортилади. Эритувчи шундай миқдорда олиниши керакки, термометр пробиркага туширилганда эритувчининг юзаси термометрни симобли шарчасининг юқори қисмидан 2–3 см юқорида бўлсин. Одатда 20 мл атрофида эритувчи олинади. Бунда термометр пробиркага шундай ўрнатилиши керакки,

симобли шарчасининг учи пробирка деворига ва тагига тегмасдан 1–2 см юқорида бўлсин.

Пробирка (1) да эритувчи тортиб олингандан сўнг пробиркага Бекман термометри ўрнатилиб 5.3–расмда кўрсатилгандек асбоб йиғилади ва эритувчининг музлаш ҳароратини аниқлашга киришилади. Суюқликни аралаштирилиб турган ҳолда термометрнинг шкаласини кузатиб турилади. Суюқликнинг ўта совиши натижасида ҳарорат эритувчининг музлаш ҳароратидан пасайиб кетади, кристалланиш бошланиши билан термометр шкаласи пасая бориб бир оз кўтариладида маълум жойда тўхтади. Бу ҳарорат эритувчининг тахминий музлаш ҳарорати деб олинади.

Шундан сўнг пробирка (1) пробирка (3) дан олиниб эритувчиини кристаллари суюқлантириб юборилади ва яна пробирка (1) стакандан пробирка (3) га ўрнатилиб эритувчининг музлаш ҳарорати аниқланади. Бунинг учун эритувчини аралаштиргич (6) билан аралаштириб (вақт–вақти билан аралаштиргич. (7) ни ҳам ишлатилади) турилади. Бунда эритувчининг ҳарорати пасая бошлайди ва ҳарорат эритувчининг олдинги топилган тахминий музлаш ҳароратига ўртача  $0,5^{\circ}\text{C}$  қолганда аралаштиришни тўхтатиб суюқлик  $0,2\text{--}0,5^{\circ}\text{C}$  гача ўта совитилади. Аралаштириш тўхтатилгандан кейин ҳам суюқлик ўта совишини термометр шкаласининг пасайишидан кузатиш мумкин. Ўта совитилган эритувчини оҳисталик билан аралаштирилганда музлайди. Кристалланиш жараёни яширин иссиқлик чиқариш билан боради ва натижада ҳарорат маълум даражага кўтарилади. Аралаштиришни давом эттирилиб термометр шкаласининг энг юқорига кўтарилиши аниқланади ва бу вақтдаги ҳарорат лупа ёрдамида  $0,002^{\circ}\text{C}$  гача аниқлик билан ўлчанади. Бу ҳарорат эритувчининг музлаш ҳарорати ҳисобланади.

Эритувчининг музлаш ҳарорати бир неча марта аниқланиб, унинг ўртачаси олинади. Бунда ҳар гал пробирка 1 асбобдан олиниб, ҳосил бўлган кристаллар суюқлантирилиб, эритувчининг музлаш ҳарорати қайтадан аниқланади. Эритувчининг музлаш ҳароратини ўлчашда олдинги аниқланган ҳарорат билан кейинги аниқланилаётган ҳароратнинг фарқи  $0,005^{\circ}\text{C}$  дан ошмаслиги керак.

Шундан сўнг молекуляр массаси аниқланиши керак бўлган моддадан аналитик тарозида аниқ тортиб олиниб ( $0,2\text{--}0,3$  г атрофида) пробирка (1)нинг махсус жойи (2) орқали пробиркага эбулиоскопик усулда кўрсатилганидек солинади.

Пробиркага солинган модда тўлиқ эритилгандан сўнг эритувчининг музлаш ҳарорати қандай аниқланган бўлса, эритманинг музлаш ҳарорати ҳам бир неча марта шундай аниқланиб эритма бирнинг музлаш ҳароратининг пасайишини топилади. Сўнгра аниқ тортиб олинган



модданинг иккинчи қисми пробиркага солиниб эритилади ва олдинги эритмага нисбатан қуюқроқ бўлган эритма 2 нинг музлаш ҳарорати юқоридагидек аниқланади. Эритманинг музлаш ҳароратини аниқлашда суюқликнинг ўта совиш ҳароратини олдинги топилган музлаш ҳароратга нисбатан  $0,2^{\circ}\text{C}$  дан ошириб юбормаслик керак.

Криоскопик усул билан эритманинг музлаш ҳароратининг пасайишини топишда иш натижалари қайд қилиб борилади:

Эриган модданинг молекуляр массаси қуйидаги тенгламалардан фойдаланиб топилади:

$$M_1 = \frac{1000 \cdot K_k \cdot g_1}{g_0 \cdot \Delta t_1}; \quad M_2 = \frac{1000 \cdot K_k \cdot (g_1 + g_2)}{g_0 \cdot \Delta t_2}; \quad M_{\text{ўрт.}} = \frac{M_1 + M_2}{2}$$

### 5.1–жадвал

*Баъзи эритувчиларнинг эбулиоскопик ва криоскопик константалари*

Эритувчи	Эбулиоскопик констаита	Криоскопик константа
Сув	0,520	1,86
Этил спирт	1,20	–
Этил эфир	2,12	–
Ацетон	1,50	–
Бензол	2,6	5,12
Анилин	3,69	5,87
Нитробензол	–	6,83
Хлороформ	3,88	–
Углерод сульфид	5,88	–
Сирка кислота	–	3,9

## 5.5–§. Нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини турли усулларда аниқлаш

Нефтдан олинган органик ва полимер моддаларларда узилишга мустаҳкамлик, чўзилувчанлик, эластиклик, пластиклик ва бошқа хоссалар борлигини асосий сабабларидан бири макромолекула узунлигининг диаметрига қараганда бир неча юз ва ҳатто бир неча минг марта ортиқлигидир.

Шунинг учун, нефт маҳсулотларини молекуляр массасини аниқлаш катта аҳамиятга эга. Лекин нефт маҳсулотларини молекулаларининг полидисперслиги ва молекуляр массаси уларни аниқлаш усулига боғлиқ

бўлади. Шу сабабли, нефт маҳсулотларини молекуляр массасининг ўртача ададий ва ўртача вазний қийматлари деган тушунчалар киритилган.

Молекуляр массалар йиғиндисининг молекулалар сонига нисбати молекуляр массанинг ўртача ададий қиймати деб аталади ва қуйидаги формуладан топилади:

$$M_a = \frac{\sum M_x \cdot N_x}{\sum N_x}$$

бу формулада,  $M_x$ – $x$  звенодан иборат молекулаларнинг молекуляр массаси;  $N_x$ – $x$  звенодан иборат молекулалар сони.

Нефт маҳсулотлари эритмасининг осмотик босимни ўлчаш, криоскопия, эбулиоскопия ва кимёвий усуллар қўлланилганда нефт маҳсулотларини молекуляр массасининг ўртача ададий қиймати аниқланади.

Агар вискозиметрия, диффузия, ультрацентрифуга усуларидан фойдаланилса, молекуляр массанинг ўртача вазний қиймати топилади. Макромолекулалар массасининг улар ўртача массасига нисбати молекуляр массасининг улар ўртача вазний қиймати деб аталади ва қуйидаги формуладан топилади:

$$M_b = \frac{\sum M_x^2 \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

Одатда, молекуляр массанинг ўртача вазний қиймати ўртача ададий қийматидан ортиқ бўлади. Уларнинг ўзаро нисбати қуйидагича ифодаланади:

$$\frac{M_c}{M_b} = \frac{1}{1+p}$$

бу формулада,  $p$ –нефт маҳсулотларининг полидисперслик даражасига қараб, 0 дан 1 гача ўзгариши мумкин. Молекуляр масса, асосан, икки хил усулда: кимёвий ва физик–кимиявий усуллар аниқланиши мумкин.

**Кимёвий усуллар.** Нефт маҳсулотлари таркибидаги макромолекулалар массасини аниқлашнинг кимёвий усуллари уларнинг учларидаги гуруҳлар сонини топишга асосланган, чунки макромолекулаларининг бир ёки икки учига ўзига хос функционал гуруҳлар бўлади. Кимёвий усуллар воситасида, нефт маҳсулотлари молекуляр массасининг ададий қиймати аниқланади. Молекуляр массани топишнинг физик–кимёвий усуллари ёрдамида эса молекуляр массанинг ададий қийматини аниқлаб бўлмайди.

**Физик–кимёвий усуллар.** Бу усуллар молекуляр массасининг ортиши билан нефт маҳсулотлари эритмалари физик–кимёвий хоссаларининг (қовушоқлиги, эритмасининг осмотик босими, қайнаш ва музлаш ҳароратлари, ультрацентрифугада чўкиши, диффузия тезлиги, шишаланиш ва қовушоқ–оқувчан ҳолатга ўтиш ҳароратининг) кескин

ўзгаришини аниқлашга асосланган. Бу усулларнинг бир нечасини татбиқ этиш асосида молекуланинг шаклини ва нефт маҳсулотларининг полидисперслигини ҳам топиш мумкин.

**Қовушоқликни ўлчаш усули.** Ҳозирги вақтда бу усул энг кўп тарқалган бўлиб, чизикли нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини ўлчашда яхши натижалар беради.

Штаудингер нефтдан олинган полимер моддаларнинг молекуляр массаси билан эритмасининг қовушоқлиги орасида қуйидаги боғланиш борлигини топди:

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{\text{сол}}}{C}$$

бу тенгламада:

$M$  — молекуляр масса;

$K_m$  — нефт маҳсулоти ва эритувчи табиатига боғлиқ константа;

$\eta_{\text{сол}}$  — эритманинг солиштирма қовушоқлиги;

$C$  — эритманинг концентрацияси.

Сўнги вақтларда, Штаудингер тенгламасига янгиликлар киритилиб, характеристик қовушоқлик билан молекуляр масса орасидаги боғланишни ифодаловчи қуйидаги иккита тенглама топилди:

а) чизикли тенглама;

$$[\eta] = K_m \cdot M + y$$

б) даражали тенглама:

$$[\eta] = K_m \cdot M^a$$

бу тенгламаларда:

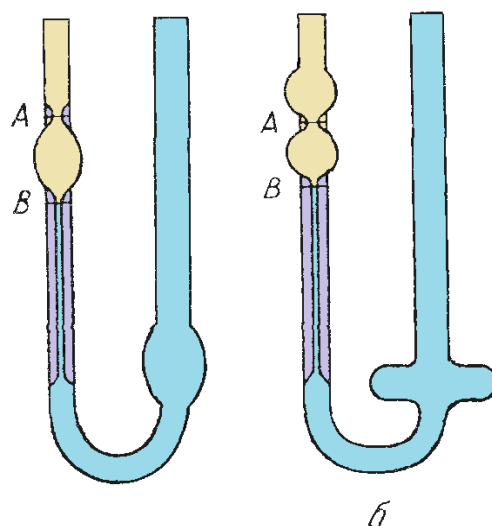
$[\eta]$  — характеристик қовушоқлик;

$y$  — эмпирик константа;

$a$  — макромолекула ва эритувчининг хоссаларига ҳамда уларнинг ўзаро таъсирига боғлиқ сон.

Нефт эритмасининг абсолют қовушоқлиги эритма концентрациясига боғлиқ бўлганлигидан, молекуляр массасини ҳисоблашда солиштирма ва характеристик қовушоқликлардан фойдаланилади. Шунинг учун нефт маҳсулотларининг нисбий қовушоқлигини ўлчаб, ундан солишгирма ва характеристик қовушоқликнинг қийматлари ҳисоблаб топилади.

Нефт маҳсулотлари эритмасининг нисбий қовушоқлиги вискозиметр ёрдамида ўлчанади (5.5–расм). Вискозиметр  $U$  шаклидаги шиша найдан иборат бўлиб, унинг бир тирсаги кенгроқ бўлади. Ингичка тирсагига диаметри 0,7–1,0 мм ли капилляр уланган бўлиб, капиллярнинг усти 2–3 мл сиғимли шардан иборатдир. Шарнинг устки қисми ҳам тор бўлади. Шарнинг устки ва остки қисмларига  $A$  ва  $B$  белгилар қўйилган. Шарнинг учига резина най кийдирилади, вискозиметр термостатга жойлаштирилади



5.5–расм. Вискозиметрлар а) Оствальд вискозиметри, в) Оствальд–Пинкевич вискозиметри

Текшириладиган нефт эритмасининг нисбий қовушоқлигини аниқлаш учун даставвал, тоза эритувчининг вискозиметр капилляридан оқиб тушиш вақти ўлчанади.

Бунинг учун вискозиметрга 5 мл эритувчи солиниб, термостатда 20 минут сақланади. Сўнгра эритувчи резина най орқали сўрилиб, шарнинг устки белгиси (Л) дан ошгунча кўтарилади. Сўриш тўхтатилгандан сўнг, эритувчи капилляр орқали оқиб туша бошлайди. У шарнинг устки (А) белгисига келганда, секундомер юргизиб юбориладида, эритувчи шарнинг остки (В) белгисидан ўтиб кетгунча кутилади. Эритувчи остки белгидан ўтганда секундомер тўхтатилади ва эритувчининг устки белгидан остки белгигача тушиш вақти ёзиб қўйилади. Бу жараён 3–5 марта такрорланади–да, натижанинг ўртача қиймати олинади. Шу усулда текшириладиган нефтнинг ҳар хил (0,5 % дан 0,1 % гача) бўлган концентрацияли эритмасининг оқиш вақти аниқланади. Нисбий қовушоқлик қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

$$\eta_{\text{нис}} = \frac{t_1}{t_0}$$

Бу тенгламада:

$\eta_{\text{нис}}$  – эритманинг нисбий қовушоқлиги;

$t_1$  ва  $t_0$  – эритма ва эритувчининг оқиш вақти, сек ҳисобида.

Текшириладиган нефт эригандан кейин эритувчи қовушоқлигининг ортиши эритманинг солиштирма қовушоқлиги деб аталади ва қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

$$\eta_{\text{сол}} = \eta_{\text{нис}} - 1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0}$$

Нефт маҳсулотларининг молекуляр массаси эса қуйидаги тенгламадан топилади:

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{\text{сол.}}}{C}$$

бу тенгламада:

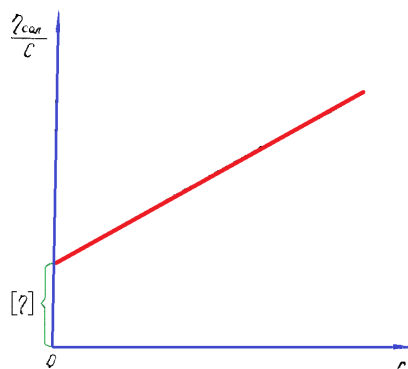
$C$ —эритманинг моляр концентрацияси;

$K_m$  – константа (унинг қиймаги жадваллардан олинади).

Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, молекуляр массани бу усул билан аниқлашда эритманинг концентрацияси жуда кичик бўлиши керак. Бу ҳолда нисбий қовушоқликнинг эритма концентрациясига нисбати ўзгармас катталиқ бўлиши лозим.

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, молекуляр масса характеристик қовушоқликни аниқлаш йўли билан ҳам топилиши мумкин. Характеристик қовушоқликни аниқлаш учун текшириладиган нефтнинг 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8 % концентрацияли эритмалари тайёрланиб, уларнинг нисбий ва қовушоқлиги аниқланади.

Олинган натижалар асосида солиштирма қовушоқликнинг эритма концентрациясига нисбати билан концентрация орасидаги боғланиш графиги тузилади. График то ордината ўқини кесиб ўтгунча давом эттирилади.



### 5.6–расм. Характеристик қовушоқликни аниқлаш графиги

Характеристик қовушоқликнинг қиймати график билан ординаталар ўқининг координаталар бошигача бўлган ораликка тенг; у қуйидаги тенглама асосида ҳисоблаб топилади:

$$[\eta] = K_m \cdot M^a$$

бу тенгламадаги  $K_m$  ва  $a$  нинг сон қийматлари жадвалларда берилган бўлади. Баъзи нефтдан олинган полимер моддалар ва эритувчилар учун  $K_m$  ва  $a$  нинг сон қийматлари 5.2–жадвалда келтирилган

5.2–жадвал

Нефт ва газдан олинган баъзи полимер моддалар учун  $K_m$  билан  $\alpha$  нинг сон қийматлари ва эритувчилар

Нефтдан олинган полимерлар номи	Формуласи	Эритувчи	$C^\circ$	$K_m$	$\alpha$
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\text{CHCN}-$	ДМФА	20	$1,75 \cdot 10^{-5}$	0,66
Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	толуол	25	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,62
Поливинилацетат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{O}^- \text{COCH}_3}{\text{CH}}-$	ацетон	50	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,67
Поливинил спирт	$-\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	сув	50	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,67
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	Тетрагидрофуран ТГФ	20	$0,26 \cdot 10^{-3}$	0,92
Полигексаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	90 % лимончумоли кислота	25	$1,05 \cdot 10^{-5}$	1,0
Полиизобутнлен (оп-панол)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	бензол	60	$11,0 \cdot 10^{-5}$	0,72
Полиизопрен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	толуол	25	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,65
Поликапролактан	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	50% лимончумоли сульфат кислота	20	$5,02 \cdot 10^{-5}$	0,67
Полиметилметакрилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	бензол	20	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,55
		$\text{CHCl}_3$	20	$0,95 \cdot 10^{-5}$	0,76
			85	$0,59 \cdot 10^{-3}$	0,82
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	толуол	20	$9,6 \cdot 10^{-5}$	0,63
Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	толуол	30	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,70
			30	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,62

Полихлоропрен	$\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{=CH---CH}_2\text{---}$	толуол	25	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,62
Полиэтилен	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	декалин мис- аммиак	70	$0,39 \cdot 10^{-5}$	0,75
Целлюлоза	$\text{---(C}_2\text{H}_{10}\text{O}_5\text{)}_n\text{---}$	реактиви	25	$0,85 \cdot 10^{-5}$	0,81
Целлюлоза икки- ламчи ацетати	$\text{---C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{(OCOCH}_3\text{)}_2\text{---}$	ацетон	25	$1,59 \cdot 10^{-5}$	0,82
Нитроцеллюлозд	$\text{---(C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{)(ONO}_2\text{)}_3\text{---}$	ацетон	27	$0,82 \cdot 10^{-5}$	1,0
Этилцеллюлоза	$\text{---C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{---}$	ацетон	20	$6,9 \cdot 10^{-5}$	3,71
Полиметилакрилат	$\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{COOCH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H---}$	ацетон	20	$0,55 \cdot 10^{-5}$	1,0

**Осмометрия усули.** Бу усул нефт эритмасининг осмотик босимини ўлчашга асосланган бўлиб, унда молекуляр массанинг ўртача ададий қиймати топилади. Эритманинг осмотик босими шу эритмада эриган заррачаларнинг сонига пропорционал бўлгани учун, осмотик босими ўлчаниши лозим бўлган эритма паст концентрацияли бўлиши зарур.

Молекуляр массани топишнинг бу усули суюлтирилган эритмалар осмотик босими билан концентрацияси орасидаги нисбатга (Вант-Гофф нисбати) асосланган бўлиб, қуйидаги тенгламадан топилади:

$$p_v = nRT$$

бу тенгламада:

$P$  – эритманинг осмотик босими;

$v$  – эритманинг ҳажми;

$N$  – эриган модданинг миқдори, асосий моллар ҳисобида;

$R$  – 0,02 атм/град;

$T$  – абсолют ҳарорат

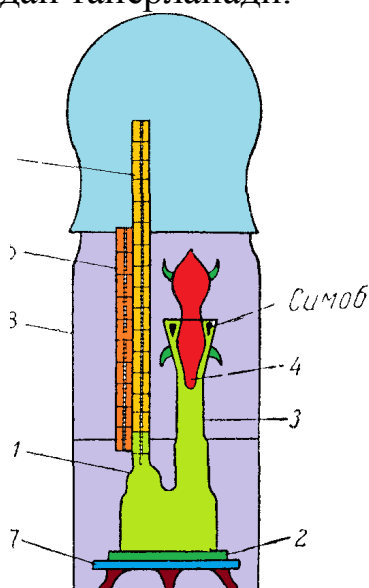
Агар,  $n = \frac{C_v}{M}$  эканлиги ҳисобга олинса, юқоридаги тенглама қуйидаги шаклга келади:

$$M = RT \frac{1}{p/c}$$

Осмотик босимни ўлчаш учун осмометрлардан фойдаланилади. Энг оддий осмометр Б. А. Догадкининг шишадан ясалган осмометридир (5.7-расм).

Осмотик босимни ўлчаш ўчун олдин ярим ўтказгич мембрана тайёрланади. Мембрананинг тешикларидан эритувчи молекуласи бемалол

ўта олиши ва эриган модда молекуласи ўта олмаслиги керак. Одатда, бундай мембрана целлофандан тайёрланади.



**5.7–расм.** Б. А. Догадкин осмометри: 1 – ячейка; 2– ячейка ости; 3 – тарчоқ най, 5–пробка 5, 6–капшияртар; 7– ҳалқа; 8–идши

Бунинг учун целлофан пардаси рух хлориднинг 60 – 65 % ли эритмасида 20 – 50 °С да 20 минут сақланади. Сўнгра, дастлаб хлорид кислотанинг суюқ эритмаси, сўнгра сув билан ва охирида спирт билан ювилади. Мембранадаги спирт эса осмотик босими ўлчаниши лозим бўлган эритувчи билан чайиб ташланади ва тайёр бўлган мембраналар шу эритувчида сақланади. Уларни ишлатиш олдидан ҳавода 15–20 минут қуриштириш зарур.

Осмометр тайёрлаш ва унда эритманинг осмотик босимини ўлчаш тартиби қуйидагичадир.

Тахминан 15 мл суюқлик сиғадиган ячейка (1) остига силлиқланган шиша ҳалқа (7) ёрдамида мембрана ёпиштирилади. Бунинг учун, мембрана спирт билан озроқ хўлланиб, поливинил спирт эритмаси воситасида ячейканинг ости (2) ва пастки ҳалқа (7) га ёпиштирилади. Сўнгра мембрана ёпиштирилган ячейка 70–80 °С да 20 – 30 минут қуриштирилади. 0,05 г полимер намунаси 50 мл эритувчида эритилиб, ҳарорати 20 °С бўлган термостатда 15 минут сақланади. Сўнгра осмометрнинг тирсак найи (3) очилиб, ячейкага шу эритмадан қуйилади. Эритма тирсак най (3) нинг силлиқланган юзасига етказилиб, най пробка (5) билан беркитиладида, пробка атрофига симоб қуйилади. Сўнгра осмометр ичида эритувчи бўлган стакан (8) га солинадида, стаканнинг қопқоғи ёпилиб, ҳарорати 20 °С бўлган термостатга қўйилади. Осмометр ячейкасининг устки қисмига диаметри 0,7 мм, узунлиги эса 120–150 мм бўлган ва даражаларга бўлинган капилляр (5) уланган. Бу капилляр ёнига



эса эритувчининг капиллярда кўтарилишини ҳисобга олиш учун назорат капилляр (6) ўрнатилган. Осмометр солинган стаканни термостатга қўйиш олдидан иккала капиллярдаги суюқликнинг баландлиги ёзиб олинади.

Стакандаги эритувчи билан ячейкадаги эритманинг концентрацияси ҳар хил бўлганлигидан, эритувчи молекулалари мембрана тешикларидан ячейкага ўта бошлайди.

Макромолекулаларнинг ҳажми катта бўлгани учун улар мембрана тешикларига сиғмайди ва ячейкадан стаканга ўта олмайди. 3–5 соатдан кейин ячейкага уланган капилляр (5) даги суюқликнинг баландлиги ўлчанади. Капиллярдаги суюқликнинг баландлиги ҳар 0,5 соатда ўлчаб турилади. Суюқликнинг кўтарилиши тўхтагандан сўнг, асосий ва назорат капиллярлардаги суюқликнинг баландлиги ўлчанади. Иккала капиллярдаги суюқликлар баландлигининг айирмаси эритманинг осмотик босими ( $P$ ) га тенг бўлади. Шундан кейин ячейка қуришлади ва пробка атрофидаги симоб тўкиб ташланади тирсак най фильтр қоғоз билан артилиб, пробка очилади ва ячейкадаги эритма тўкиб ташланади. Мембрана эритувчи билан бир неча марта чайилади ва тажриба шу эритма билан такрорланади.

Олинган натижаларнинг ўртача қиймати ҳисоблаб эритманинг осмотик босими топилали. Осмотик босим қиймати симоб устуни босимига айлантирилади:

$$P' = \frac{hd_2}{d_1};$$

бу тенгламада:

$P'$  – симоб уст.ни босими, мм ҳисобида;

$h$  – эритувчининг капиллярдаги баланчлиги, мм ҳисобида

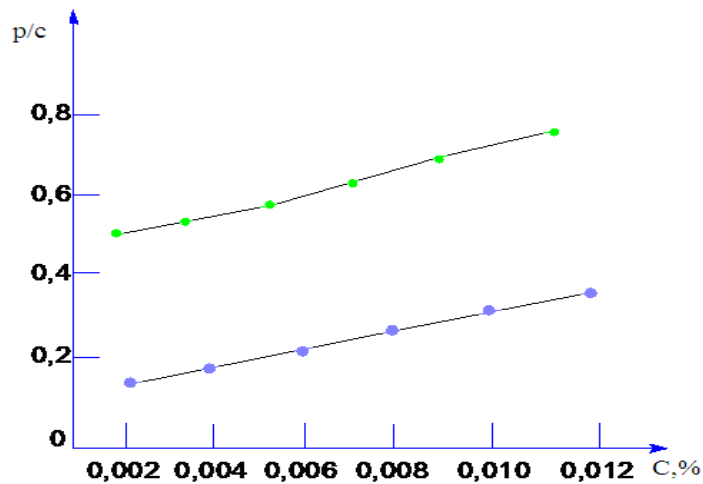
$d_2$  – эритувчининг солиштирма массаси,  $г/см^3$  ҳисобида;

$d_1$  – симобнинг солиштирма оғирлиги  $г/см$  ҳисобида.:

Осмотик босимни атмосфера босимига айлантириш учун уни 760 га бўлиш керак

$$P = \frac{P'}{760} атм$$

Худди шу усулда 0,075, 0,100 ва 0,125 г текшириладиган нефт ва 50 мл эритувчидан иборат эритмаларнинг ҳам осмотик босими ўлчанади.



**5.8–расм.** Босимнинг концентрацияга боғлиқлик графиги:  
 1–паст молекулали фракция; 2–юқори молекулали фракция:

Олинган натижалар асосида, осмотик босимнинг концентрацияга нисбати билан концентрация қийматлари орасидаги боғланишни ифодалайдиган графиги чизилади. Графикдаги тўғри чизиқ ординаталар ўқини кесгунча давом эттирилиб,  $P/C$  қиймати топилади (5.8–расм) ва қуйидаги тенгламадан молекуляр массанинг ўртача ададий қиймати ҳисоблаб чиқарилади:

$$M = RT \frac{1}{P/C}$$

**Нур ёйишни ўлчаш усули.** Бу усул ёрдамида нефтни молекуляр массасининг ўртача вазний қиймати, шакли ва полидисперслигини ҳам аниқлаш мумкин. Нур ёйишни ўлчаш усули нефт эритмасининг синдириш кўрсаткичини аниқлашга асосланган.

Одатда, суюлтирилган эритмаларда концентрация флуктуацияси натижасида нурнинг ёйилиши молекулаларнинг ҳажмига ҳам боғлиқ бўлиб, қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2b}{RT} C \quad H = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{n_0^2}{n_0 \lambda^4} \left( \frac{n - n_0}{C} \right)^2;$$

бу тенгламада:

$n$  – эритманинг синдириш кўрсаткичи;

$n_0$  – эритувчининг синдириш кўрсаткичи;

$\lambda$  – тушган нурнинг тўлқин узунлиги, см<sup>-1</sup> ҳисобида;

$\tau$  – эритманинг лойқалиги;

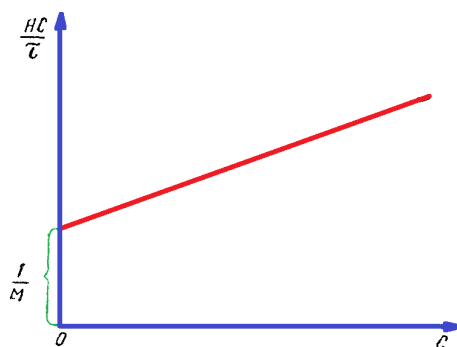
$C$  – эритманинг концентрацияси;

$b$  – текшириладиган нефтнинг эритма билан ўзаро таъсирини

кўрсаткичи сон;

$M$  – эритган модданинг молекуляр массаси.

Амалда ҳар хил концентрациядаги эритманинг лойқалиги, синдириш кўрсаткичи ва эритувчининг синдириш кўрсаткичи аниқланади. Сўнгра, олинган натижалар асосида, ординаталар ўқига  $\frac{HC}{\tau}$  нинг қиймати, абсциссалар ўқига эса  $C$  нинг қиймати қўйилиб, график чизилади. Графикда ҳосил қилинган тўғри чизиқларнинг ординаталар билан кесишув нуқтасидан координаталар бошигача бўлган оралик  $1/M$  га тенгдир (5.9–расм).



**5.9–расм.** Молекуляр массани нур ёйишни ўлчаши усули билан аниқлаши графиги.

Нефтни молекуляр массанинг ўртача ададий қийматини шу нефт эритмасининг қайнаш ҳароратини аниқлаш (эбулиоскопия) ва музлаш ҳароратининг ўзгаришини аниқлаш (криоскопия) усули билан бу усуллар нефтдан олинган моддаларнинг молекуляр массаси 20000–30000 дан ортиқ бўлса, яхши натижа бермайди, чунки эритмаларнинг қайнаш ва музлаш ҳароратлари эриган модданинг моляр миқдорига тўғри пропорционал бўлиб, нефт молекуляр массасининг ўсиши билан шу нефт эритмасининг бу хоссалари жуда кам ўзгаради. Молекуляр массани бу усулларда топиш тўғри натижа бермайди.

Бундан ташқари, текшириладиган нефт молекуласининг ўртача вазний массасини турбодиметрик титрлаш усулида, диффузиланиш хусусиятини аниқлаш йўли билан топиш мумкин. Бу усулларда нефтнинг полидисперслигини аниқласа ҳам бўлади.

Молекуланинг ўртача вазний массасини ультрацентрифуга ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Бу усул текшириладиган нефт молекулаларининг ўз массасига қараб, ультрацентрифуга пробиркасида ҳар хил қаватдан ўрин олишига асосланган бўлиб, бу усулда молекуланинг шакли ва нефтнинг полидисперслиги ҳақида маълумот олинади.

**Кимёвий усуллар.** Макромолекула ҳосил бўлиши учун, албатта, бошланғич моддаларнинг икки ёки ундан кўп функционал гуруҳи бўлиб, реакциядан кейин бу гуруҳларнинг сони камайиб кетади. Натижада макромолекуланинг учига гуруҳ унинг элементар звеноси таркибидан фарқ қилади. Поликонденсация усулида олинган макромолекулаларнинг

учидаги гуруҳлар бошланғич моддаларнинг функционал гуруҳлари билан бир хил бўлади. Бундай вақтларда нефтнинг молекуляр массаси шу нефт молекуласи учидаги гуруҳларнинг йиғиндисини аниқлаш йўли билан ҳисоблаб топилади.

Нефт маҳсулотларини полимерланиш реакцияси натижасида ҳосил қилинган полимерларда ҳам макромолекуланинг бир томонида инициатор модда, яъни ингибитор қолдиқлари бўлиши шарт. Бундай гуруҳлар миқдорий жиҳатдан аниқлаш йўли билан нефтдан олинган полимер молекуляр массасининг ўртача ададий қиймати топилади. Макромолекула тармоқланган бўлиб, ҳар бир тармоқнинг учида функционал гуруҳлар бўлса, бу усулда молекуланинг қанчалик тармоқланганлиги ҳақида маълумот олинади, нефтдан олинган полимернинг молекуляр массаси эса бошқа усулда аниқланади. Молекула учларидаги гуруҳларни бу гуруҳлар ўзига хос хусусиятли бирор атом (азот, галлоид ва бошқалар) ёки атомлар гуруҳи (–ОН; –СООН; –СНО; –NH<sub>2</sub>; –ОСН<sub>3</sub>; –ОСОСН<sub>3</sub>; ва бошқалар) дан иборат бўлгандагина аниқлаш мумкин.

Лекин уларни аниқлаш вақтида полимернинг молекуляр массаси ўзгармаслиги (гидролиз ёки деструкция бўлмаслиги) керак.

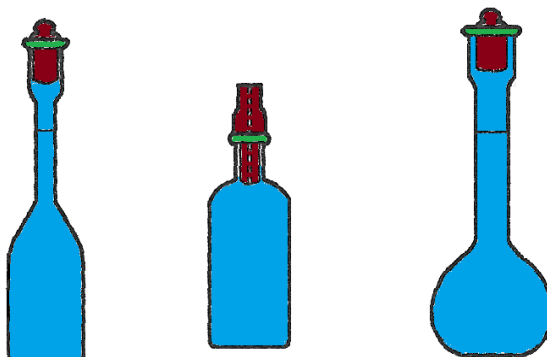
Бу усул полимер молекуляр массасининг ортиши билан ёмон натижалар бера бошлайди, чунки молекуляр масса ортиши билан молекула учларидаги атом ёки атомлар гуруҳининг сони камайиб боради. Шунинг учун амалда бу усуллар ёрдами билан молекуляр массаси 50000 дан ошмаган полимерларнигина ўрганиш мумкин. Лекин кимёвий усулларнинг физик–кимёвий усуллардан афзаллиги шундаки, бу усуллар полимерларнинг ассоциланган молекулаларини эмас, балки алоҳида молекулаларини ўрганишга имкон беради.

## **5.6–§. Нефт маҳсулотларининг солиштирма оғирлигини аниқлаш**

**Нефтнинг солиштирма оғирлигини аниқлаш.** Нефтнинг солиштирма оғирлиги 20 °С да пикнометр билан ўлчанади.

Тажриба қуйидагича бажарилади. 25 мл сиғимли пикнометр яхшилаб ювиладида, дистилланган сув билан бир неча марта чайилади ва этил спирти ёки ацетон билан тозаланади. Сўнгра у ҳарорати 100 °С бўлган термостатда қуритилиб, сульфат кислота солинган эксикаторда совутилади ва аналитик тарозида тортилади. Пикнометрга қуюқ нефтдан 1 г чамаси солиниб, у яна тортилади. Натижада пикнометр ичидаги қуюқ нефтнинг массаси аниқланади Сўнгра пикнометрнинг  $\frac{3}{4}$  қисмига етказиб сууюқлик қуйилади ва 20 °С ли термостатда 120 минут давомида

сақланади. Пикнометр ичида қолган ҳавони чиқариб юбориш учун пикнометрни ёғоч таёқча билан бир неча марта чертиб туриш зарур. Шундан кейин, пикнометрнинг белгисигача суюқлик қуйилиб, 0,0002 г аниқликгача тортиб кўрилади. Шу усулда, 20 °С ли пикнометр суюқлик билан ва сув билан тўлдирилиб, алоҳида–алоҳида тортилади.



**5.10–расм. Пикнометрлар турлари**

Қуюқ нефтнинг солиштирма массаси қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$d = \frac{g}{g - (a - a_1)} \cdot \frac{a_1 - a_3}{a_2 - a_3}$$

бу формулада:

$d$ – қуюқ нефтнинг солиштирма оғирлиги,  $г/см^3$  ҳисобида,

$a$ – суюқлик ва қуюқ нефт намунаси солинган пикнометрнинг массаси,  $г$  ҳисобида;

$a_1$ – суюқлик солинган пикнометрнинг массаси,  $г$  ҳисобида. ,

$a_2$  – сув солинган пикнометрнинг массаси,  $г$  ҳисобида,

$a_3$  – бўш пикнометрнинг массаси,  $г$  ҳисобида;

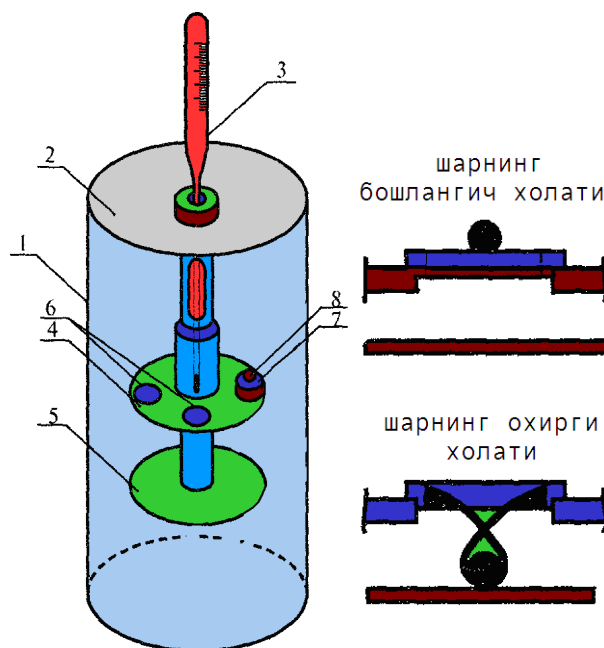
$g$ – қуюқ нефтнинг массаси,  $г$  ҳисобида.

## **5.7–§. Нефт маҳсулотларини юмшаш ҳарорати ва уларни аниқлаш**

Шундай кимёвий моддалар борки уларни юмшаши натижасида бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтади. Юмшаш ҳароратини аниқлашнинг жуда кўп қўлланиладигани иккита усули мавжуд. Бу усуллардан бири «ҳалқа ва шар» усули, иккинчиси эса Кремер-Сарнов усулидир. Иккала усулда ҳам маълум шаклдаги идишчалардаги нефт битуми намунаси термостатда секин-аста қиздирилади. Намунани қиздириш вақтида унга маълум қийматдаги куч таъсир этирилади. Намуна кўзга кўринарли даражада деформацияланган ҳарорат битумнинг юмшаш ҳарорати деб олинади. Лекин амалда топилган бу ҳарорат нисбий бўлиб, унинг қиймати тажриба олиб бориш йўллариға боғлиқдир. Одатда

«ҳалқа ва шар» усулида топилган юмшаш ҳарорати Кремер-Сарнов усулидагидан  $10^{\circ}\text{C}$  чамаси ортиқ чиқади. Шунинг ҳам эслатиб ўтиш керакки, бу усулларда молекуляр массаси унча катта бўлмаган нефт маҳсулотларининг юмшаш ҳарорати аниқланади, чунки нефтни ва нефтдан олинган моддаларни молекуляр массасининг ортиши билан унинг суяқ ҳолга ўтиш имконияти камаяди.

**«Ҳалқа ва шар» усули.** Бу усулда ишлатиладиган асбоб бири иккинчисининг ичига тушадиган иккита стакандан иборатдир. Ташқи стакан термостат ролини ўйнайди. Унинг баландлиги 15 см ва диаметри 12 см бўлиб, ичига 5 см баландликда қилиб глицерин солинади. Иккинчи стаканнинг диаметри 9 см бўлиб, ичига латунь штатив ўрнатилган (5.11–расм).



**5.11–расм.** Битумни «ҳалқа ва шар» усулида юмшаш ҳароратини аниқлайдиган асбобнинг умумий кўриниши: 1– шиша стакан; 2– қапқоқ; 3– термометр; 4– юқори пластинка; 5– пастки пластинка; 6– отворстия; 7– ҳалқа;

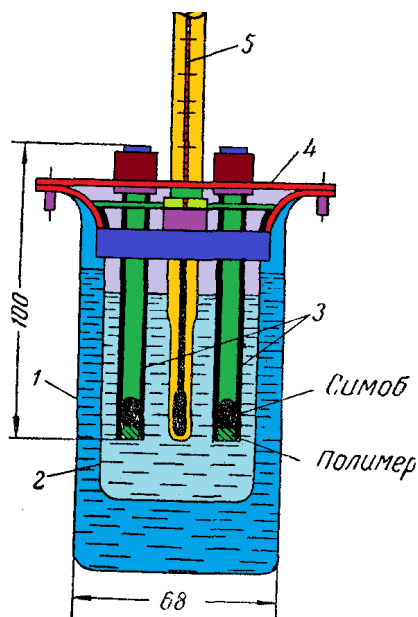
Унинг ости ва устига пластинкалар ёпиштирилган. Устки пластинка (1) да учта тешикча бор, бу тешикчаларнинг иккитасига ҳалқалар (5) ва биттасига термометр ўрнатилади. «Ҳалқалар» устида эса «шар»лар (3) туради. Остки пластинка (2) шар тушганда стакан синиб кетмаслиги учун қўйилган. Шарларнинг массаси 3,55–3,55 г ва диаметри 9,53 мм. Ҳалқанинг ички диаметри 15,875 мм, баландлиги 6,35 мм ва йўғонлиги 2,25 мм. Пластинкалар қўндирилган штатив латунь қопқоққа бириктирилган. Пластинкадаги ҳалқаларнинг ораси 2,55 см.

Намуна тайёрлаш учун ҳалқалар текис юза устига қўйилиб, ичига суяқлантирилган нефт битуми қўйилади. Агар нефт битуми тошиб кетса, ортиқчаси иситилган пичоқ билан кесиб ташланади. Сўнгра совиган нефт

битуми устига шар қўйилиб, ҳалқа устки пластинка (1) га жойлаштирилади. Штатив глицерин ҳаммомига солиниб, минутига  $1^{\circ}\text{C}$  тезлик билан қиздирилади. Нефт битуми суюқланган вақтда шар осилиб, остки пластинкага тегади. Ана шу ҳарорат нефт битумининг юмшаш ҳарорати бўлади.

**Кремер-Сарнов усули.** Бу усулда ишлатиладиган асбоб ҳам бири иккинчиси ичига тушувчи стакандан иборат (5.12–расм).

Ташқи стакан (1) глицерин ҳаммоми вазифасини ўтайди. Ички стаканда 6 мм диаметри иккита най (3) ва термометр (5) бор, улар металл диск (5) га ўрнатилган. Полимер чинни тигелда суюқлантирилиб, диаметри 8 мм, узунлиги эса 5 мм шиша найга қўйилади. Бунинг учун найнинг бир томони текис юзага қўйилиб, иккинчи томонидан суюқ битум қўйилади. Битум совутилиб, узунлиги 10 см бўлган иккинчи шиша найга резина воситасида ўланади. Сўнгра битум устига 5 г симоб солиниб, стакандаги термометр ёнига жойлаштирилади. Асбоб асбест қоғози устига қўйилиб, минутига  $1-2^{\circ}\text{C}$  тезлик билан қиздирилади. Ҳарорат маълум даражага борганда, битум юмшайди ва унинг устидаги симоб ўз массаси таъсирида стакан тубига тушади. Бу ҳарорат битумнинг юмшаш ҳарорати бўлади.



**5.12–расм.** Нефт маҳсулотларини юмшаш ҳароратини аниқлайдиган Кремер–Сарнов асбоби 1–ташқи стакан; 2–ички стакан; 3–найлар; 5–диск; 5–термометр

Нефт битумининг юмшаш ҳарорати, юқорида айтиб ўтилган усуллардан ташқари, металл қопланган электр платада ҳам аниқланиши мумкин. Бу усулда, майдаланган битумдан 1 г олиниб, плата устига қўйиладиганда, қиздирилади. Плитага махсус тешик қилинган бўлиб, бу тешикдан термометр ўтказиб, плитанинг ҳароратини ўлчаш мумкин.

Битум оҳисталик билан қиздирилиб, шиша таёқча билан аралаштириб туриладида, юмшаш ҳарорати аниқланади. Лекин бу усулда аниқланган юмшаш ҳарорати жуда тахминий бўлганлиги учун бу усулдан ҳозир кам фойдаланилади.

## **5.8–§. Нефт маҳсулотларини кристалланиш, лойқаланиш (хираланиш) ва қотиш ҳароратлари**

**Кристалланиш.** Углеводородларнинг кристалланиш ҳарорати, коида бўйича, уларнинг молекуляр массаси ортиши билан ортиб боради. Молекулалари симметрик тузилган углеводородларда кўп ҳолларда юқори кристалланиш ҳарорати кузатилади. Кучли тамоқланган алканлар, ҳамда бир неча алкил ўринбосарларни сақлаган (моноциклик цикло алканлар, аренлар ва нафталин гомологлари) кристалланмайди, аморф ҳолатга ўтади.

Парафинлар ва церезинлар одатдаги кристалланиши нисбатдан юқори ҳароратда амалга ошади, бу ҳолда нефт маҳсулотлари ҳаракатчанлигини йўқотади. Бу шу билан тушунтириладики, тегишли ҳароратда парафин (церезин) ҳосил бўлаётган кристалл тузилишлари ҳали мустаҳкам эмас. Шунингдек, бу шароитда парафин кристаллари юқилғи фильтрини беркитиши мумкин ва ёқилғи бакидан двигателга келадиган трубка(най) ларда тикин ҳосил қилади. Шунинг учун ёқилғилардан фойдаланиш учун нафақат парафинларнинг қотиш ҳароратини, балки уларни бошланғич кристалланиш ҳароратини билиш муҳимдир. Парафинларни кристалланиши нефт маҳсулотларини лойқаланишга олиб келади. Нефт маҳсулотларида майда кристаллар «булути» ҳосил бўлиши лойқаланишнинг бошланиши ҳисобланади.

**Лойқаланиш (хираланиш) ҳарорати.** Лойқаланиш (хираланиш) ҳарорати деб, шундай ҳароратга айтиладики, бундай ҳароратда ёқилғи хиралана бошлайди. Шу кўрсаткичга қараб, карбюраторли ва реактив ёқилғиларнинг гигроскопиклиги тўғрисида фикр юритилади. Ёқилғи таркибида ароматик углеводородлар миқдори ошиши билан унинг гигроскоплиги ошади. Махсус ҳолларда, авиацион ёқилғиларда қисман ароматик углеводородлар кўшилади. Умуман, сувнинг углеводородларда эриши жуда кам миқдорда бўлиб, яъни бу кўрсаткич 0,01 % дан кўп эмас. Лекин ароматик углеводородларда бу кўрсаткич 2–3 марта юқори. Ҳароратнинг пасайиши билан углеводородли ёқилғиларда сувнинг эриши камаяди, шунинг учун қисман ёқилғи томонидан хаво таркибидан ушлаб қолинган сув майда томчи сифатида ажралиб, ёқилғини хиралаштира бошлайди. Агар ёқилғи ўз таркибида эриган сувни қанчалик кўп сақласа у



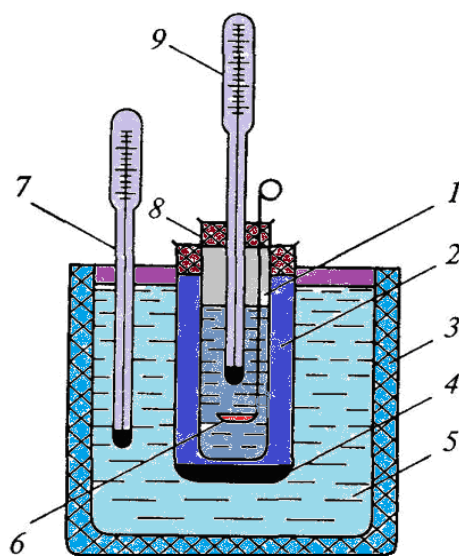
шунчалик кўп гигроскопик бўлиб ҳисобланади ва юқори ҳароратларда у сувни ажрата бошлаб хиралашади.

**Қотиш ҳарорати.** Нефт маҳсулотларининг қотиш ҳарорати физик константа бўлолмайди. Лекин, техник таснифга эга бўлган катталиқ ҳисобланади. Унинг бу характеристикаси орқали паст ҳароратларда ташиш айниқса қишки шароитда, билиш муҳим аҳамиятга эга. Аниқ сандарт усулда қотиш ҳароратини инобатга ола туриб, паст ҳароратларда нефт маҳсулотларини сўриб олиш тўғрисида, мулоҳаза юритиш ноаниқ бўлиб қолади. Сўриб олиш вақтида ҳарорат қиймати ҳамма вақт 10–15 °С да, қотиш ҳароратсига қараганда юқори бўлади. Паст ҳароратларда нефт ва нефт маҳсулотларининг қотиши, қовушқоқликнинг паст ҳароратда ошиб боришига олиб келади. Бундан ташқари, нефт ва нефт маҳсулотларининг қотиши, унинг таркибида ортикча эриган парафин ва церизин углеводородларини бўлиши билан ҳам характерланади. Қотиш ҳароратини била туриб, маҳсулотдаги парафин миқдори тўғрисида мулоҳаза юритиш мумкин. Парафин миқдори қанчалик кўп бўлса, қотиш ҳарорати шунчалик юқори бўлади. Масалан, Грозний конидаги парафинли нефт –11 °С да 1 % қотади, ундаги мазут –30 °С да қотади. Лекин шуни ҳам айтиш керакки, шу райондан чиқадиган таркибида парафини бўлмаган нефт – 20 °С да қотади. Парафинли заррачаларини қуршаб олиб, смолали асфальтенлар қотиш ҳароратига сезиларли таъсир кўрсатади, яъни у парафинларни кристалл панжара ҳосил қилишини қийинлаштиради. Шунинг учун иккита турли хилдаги нефтда бир хил миқдорда парафин бўлса ҳам уларнинг қотиш ҳарорати ҳар хил бўлиши мумкин. Қайси нефтда смолали модда кам бўлса шу нефтнинг қотиш ҳарорати юқори бўлади. Деярли ҳамма нефт мойлари, дизел ва котель ёқилғилари қотиш ҳароратида нормаллашади. Йил мавсумига қараб, нефт маҳсулотлари паст ёки юқори ҳароратда қотиш ҳароратига эга бўлади. Баъзи бир маҳсус мойлар, 60 % дан 70 % гача қотмаслиги керак. Бу кўпгина машиналар ва жиҳозларни ишлаши учун меъёрий восита бўлиб ҳисобланади.

## **Дизел ёқилғиси қотиш ҳароратини лаборатория шароитида турли усулларда аниқлаш**

**1. Дизел ёқилғисининг лойқаланиши ва қотиши.** Ташқи ҳаво ҳарорати пасайиши билан юқори суюқланувчи парафинларни кристалланиши ҳисобига юқори босимда ишлайдиган дизел двигатели бак насос соҳасида дизел ёқилғисини нормал узатилиши бузилиши мумкин (биринчи навбатда нормал парафинлар ҳисобига). Алоҳида кристаллар ўзаро пайвандланиб (бирикиб) тўрсимон кристалл панжарани ҳосил қилади, у

ёқилғини бутун хажми бўйлаб тарқалади ва у суяқ ҳолатда бўлган углеводородларнинг асосий қисми ҳаракатчанлигини йўқотиши (секинлаштириш) қобилиятига эга бўлади.



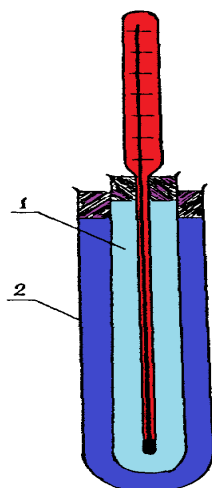
**5.13–расм.** Дизел ёқилғиси лойқаланиши ва қотиши ҳароратини аниқлаш асбоби: 1–ўрганилаётган ёқилғили пробирка; 2–пробирка; 3–ҳароратдан ҳимояланган қобуқ; 4–кальций хлорид; 5–совитувчи аралашма; 7,9–термометрлар; 8–тиққин.

Кристалланган углеводородларнинг панжараси ёки тўрсимон тузилиш ҳосил бўлиши ҳисобига дизел ёқилғиси (нефт маҳсулоти) ҳаракатини йўқотишига қотиш деб аташ қабул қилинган. Стандартда углеводородларн кристалланиш жараёни бошланиши дизел ёқилғисининг лойқаланиш ҳарорати ёки ёқилғи ҳаракатланиши йўқолиши қотиш ҳароратини тавсифлайди.

**Лойқаланиш ҳарорати** – бу ҳарорат, сувсиз тиниқ дизел ёқилғисини совиш жараёнида кўз ёрдамида кўриб бўлмайдиган дастлабки лойқаланиш белгиси ҳосил бўлишидир.

Қотиш ҳарорати – бу ҳароратда дизел ёқилғисини стандарт қурилмада  $55^{\circ}$  бурчакка бурилганда 1 минут давомида ҳаракатланиш кузатилмайди.

Дизел ёқилғисини лойқаланиш ва қотиш ҳарорати бўйича хизмат қилишини баҳолаш ёқилғини совутилганда пробирка деворларида кристаллар ўсиши пайдо бўлиши билан белгиланади.



*5.14–расм. Дизел ёқилғиси лойқаланиш ҳароратини аниқлаш асбоби*

Йиғилган асбоб штативга ўрнатилиб вертикал ҳолатга келтирилади. Таҳлил қилинаётган дизел ёқилғисини (нефт маҳсулоти) солинган асбобни совутиш аралашмасига тушириб  $-35 \pm 5$  °C гача совутилади. Совутиш аралашмаси сифатида этанол билан қаттиқ углерод (IV)–оксид ёки керакли ҳароратни таъминлайдиган бошқа реагентлар қўлланилади. Совитувчи аралашма ҳарорати дизел ёқилғисини (нефт маҳсулоти) учун таклиф қилинаётган қотиш ҳароратидан 5 °C га паст бўлиши керак. Совутиш аралашмаси ҳарорати  $\pm 1,0$  °C аниқликда ушлаб турилади.

Қачонки, таҳлил қилинаётган дизел ёқилғисини (нефт маҳсулоти) тегишли қотиш ҳарорати белгисига келгандан сўнг асбоб 55° бурчакка буралади ва шундай ҳолатда совутиш аралашмасида 1 минут давомда ушлаб турилади. Сўнгра асбоб совутиш аралашмасидан олинади, пробирка тезда тоза материал билан артилади ва дизел ёқилғисига туширилган термометр мениски (кўрсаткичи) қайт этилади.

Агар дизел ёқилғиси мениски аралашиб кетса дизел ёқилғиси солинган пробирка штатив мувтасидан ажратилади ва қайтадан сув ҳаммомида  $50 \pm 1,0$  °C гача қиздирилади. Кейинги аниқлаш олдинги ҳароратдан 5,0 °C дан паст ҳароратда олиб борилади. Дизел ёқилғисига туширилган термометр мениски ўзгармай қолганда қотиш ҳарорати белгиланиб изланиш тўхтатилади.

Таҳлил қилинаётган дизел ёқилғиси (нефт маҳсулоти) қотиш ҳарорати чегарасини аниқлаш 5 °C аниқликда бўлгунча, ўрганиш ҳароратини 2,0 °C га камайтириб ёки ошириб қайта–қайта аниқланади.

Дизел ёқилғиси (нефт маҳсулоти) мениски ўзгармай қолгунча ўрганиш давом эттирилади. Бу ҳарорат қайт этилади ва бу ҳарорат таҳлил қилинаётган дизел ёқилғисини қотиш ҳарорати ҳисобланади.

Дизел ёқилғиси қотиш ҳароратини аниқлаш учун иккита параллел тажриба қўйилади.

Иккинчи синов биринчи синовга нисбатан  $2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  юқори ҳароратда ўтказилади. Иккала параллел синовнинг ўртача арифметик қиймати натижаси таҳлил қилинаётган дизел ёқилғиси (нефт маҳсулоти) қотиш ҳарорати деб қабул қилинади. Натижалар орасидаги фарқ  $2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  дан ортмаслиги лозим.

**2. Қотиш ҳароратини аниқлашнинг стандарт усули.** Асбоблар ва реактивлар: Узунлиги  $160\pm 10$  мм ва ички диаметри  $20\pm 1,0$  мм бўлган шиша пробирка, узунлиги  $130\pm 10$  мм ва ички диаметри  $50\pm 2,0$  мм бўлган шиша пробирка, термометрлар, сув ҳаммоми, штатив, сульфат кислота ёки олеум, этанол, қаттиқ углерод (IV)–оксид.

Қотиш ҳароратини аниқлаш ГОСТ 20287–75 бўйича амалга оширилади. Усулнинг моҳияти шундан иборатки, таҳлил қилинаётган дизел ёқилғиси (нефт маҳсулоти) дастлаб қиздирилади, сўнгра дизел ёқилғиси (нефт маҳсулоти) ҳаракатчанлигини йўқотгунча совутилади.

Сувсизлантирилган дизел ёқилғиси (нефт маҳсулоти) намунаси узунлиги  $160\pm 10$  мм ва ички диаметри  $20\pm 1,0$  мм бўлган тоза қуруқ шиша пробиркани ҳалқали белгисигача пробирка деворига тегизмасдан солинади. Сўнгра пробиркага пўкакли тикин ва қотиш ҳароратига мос тегишли термометр ўрнатилади. Бунда термометр пробиркани ўртасигача туширилди, унинг резервуари пробирка остидан 8–10 мм масофада жойлашади. Термометр ҳаракатланмаслиги учун иккинчи ғовак тикқин ўрнатилади, у термометр пастки қисми ўртасига бириктирилади.

Таҳлил қилинаётган дизел ёқилғили (нефт маҳсулоти) пробирка ва термометр сув ҳаммомига жойлаштирилади ва  $50\pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  гача қиздирилади. Сўнгра пробирка сув ҳаммомидан олинади, қуруқ материал билан артилиб, пўкак тикин ёрдамида узунлиги  $130\pm 10$  мм ва ички диаметри  $50\pm 2,0$  мм бўлган шиша пробиркага солиниб штатив мувтасига қотирилади. Агар таҳлил қилинаётган дизел ёқилғили (нефт маҳсулоти) қотиш ҳарорати  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  дан паст бўлса, пробирка олдиндан 0,5 – 1,0 мл сульфат кислота, олеум ёки бошқа қуриткич билан чайилади. Пробиркадаги қуриткич ҳаводаги намни ютиш учун зарур ва у қуйи ҳароратда ёқилғини бакдан двигателга доимий узатилишини таъминлайди. Тажрибалар натижасида шу аниқландики, ҳар қандай дизел ёқилғили (нефт маҳсулоти) лойқаланиш ҳарорати ташқи ҳаво ҳароратидан  $3\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$  дан юқори бўлганда ва қотиш ҳарорати  $10\text{--}15\text{ }^{\circ}\text{C}$  дан юқори бўлганда қўлланилиши мумкин.

## **5.9–§. Нефт маҳсулотларини оптик хоссалари**

Нефт ва нефт маҳсулотлари таркибини амалиётда тез аниқлаш ва уларни сифатини назорат қилишда оптик хоссалари ишлатилади.

Булардан моддаларнинг синдириш кўрсаткичи, молекуляр рефракция ва дисперциялардир.

**Синдириш кўрсаткичи ва молекуляр рефракция.** Моддаларни идентификация қилишда ва уларнинг тозалигини аниқлашда синдириш кўрсаткичи  $n$  дан фойдаланилади.

Нур оптик жиҳатдан зичлиги кам бўлган муҳитдан оптик зич муҳитга ўтаётганда унинг тезлиги ўзгаради ва нур синади, яъни рефракцияга учрайди. Агар нурнинг икки муҳитини ажратиб турувчи текислик юзасига тушиш бурчагини  $\alpha$  деб, синиш бурчагини  $\beta$  деб белгиласак, у ҳолда

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{C_1}{C_2} = n$$

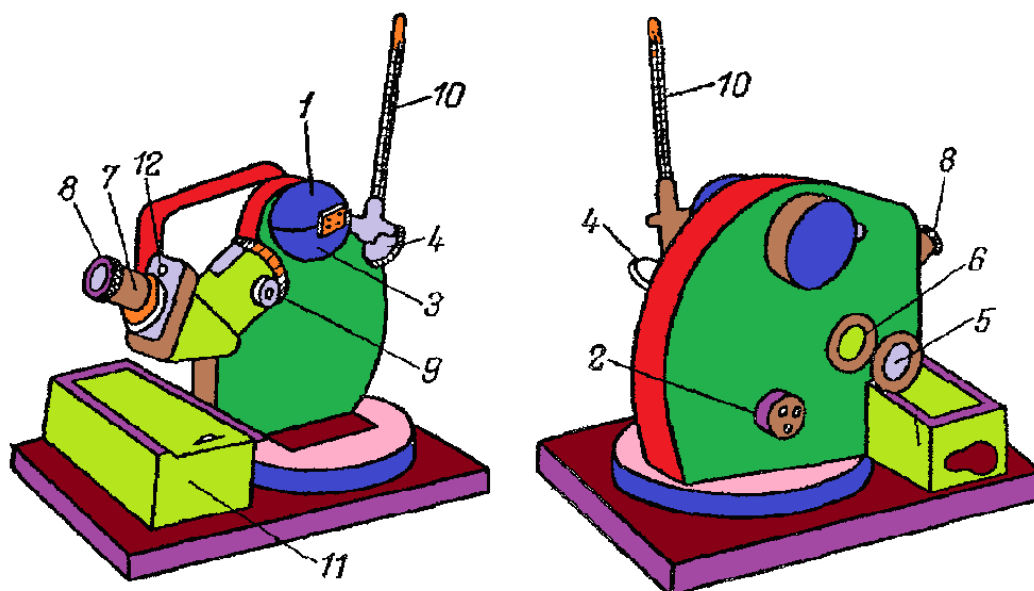
бунда  $C_1$  ва  $C_2$  биринчи ва иккинчи муҳитдаги нурнинг тезлиги,  $n$ —бир хил шароитда бу икки муҳит учун ўзгармас қиймат бўлиб, у синдириш кўрсаткичи деб аталади. Кўпинча ҳаво биринчи муҳит бўлиб ҳисобланади.

Синдириш кўрсаткичи ҳароратга ва ёруғлик тўлқинининг узунлиги (дисперсия)га боғлиқ. Ҳароратнинг  $1^\circ\text{C}$  га кўтарилиши иш кўрсаткичи аниқланаётган модда натрий алангасининг сариқ спектр чизиғи томонига қўйилади ( $D$ —чизиғи,  $589\text{ m/n}$ ). Ҳарорат ва тўлқин узунлиги (ёки спектр чизиғи) синдириш кўрсаткичи индекси билан белгиланади, масалан  $n_D^{25}$ .

Циклик бирикмаларнинг синдириш кўрсаткичи алифатик бирикмаларни синдириш кўрсаткичидан катталиги билан фарқ қилади. Циклоалканлар синдириш кўрсаткичлари уларнинг оралиғда жойлашган. (гексан 1,3759, циклогексан 1,5262, бензол 1,5011).

Моддаларнинг синдириш кўрсаткичи рефрактометрлар ёрдамида аниқланади. Кўп ҳолларда лабораторияларда Аббе рефрактометри ишлатилади. Бу асбоб (5.12—расм) оддий тузилган бўлиб, у билан ишлаш осон ва текшириш учун озгина (1–2 томчи) модда керак бўлади.

Рефрактометрдаги мослама орқали маълум даражагача иситилган сув ўтказиб, унинг призмаларини иситиш ва термометир орқали ҳароратни кузатиб туриш билан аниқлашни ҳар хил ҳароратда олиб борилади; призма блоки очилиб, пастки призма (8) юзасига пипетка билан бир томчи текширилаётган суюқлик томизилади ва блок ёпилади. Рефрактометрнинг ойнаси яхши ёруғ тушадиган ҳолатга келтирилиб, асосий ўрнаштирувчи винт (6) кўринаётган майдонни бир қисми қоронғилашгунча буралади. Компенсатор (2) эса қоронғи чегаро кескин ажролгунча ва сўгра асосий ўрнаштирувчи винт (6) окулятордаги чизиқларнинг учрашган нуқтасига чегара дуч келгунча буралади. Бунда шкала (5) нинг кўрсатган рақами аниқлаб олинади. Олинган натижанинг тўғрилигини текшириш мақсадида операция яна бир неча марта қайтарилади. Призмаларнинг юзаси олдин органик эритувчилар билан ҳўлланган пахта, сўнгра куруқ пахта билан артиб қўйилади.



**5.15–расм.** Аббе рефрактометрнинг умумий кўриниши

1–ёқори ярим шарли ўлчовчи қопқоқ, 2,9– маховиклар, 3– пастки ярим шарли ўлчовчи қопқоқ, 4– ёритгичла кўзгу, 5– шкалаларни ёритувчи кўзгу, 6– туйнук, 7– куриш турбаси, 8–окуляр, 10–термометр, 11–кутича, калит учун тирқизи.

Моддаларнинг синдириш кўрсаткичи ва зичлиги аниқлангач, Лорентц–Лоренц тенгламаси бўйича молекуляр рефракция  $R_M$  ни ҳисоблаб чиқилади:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d},$$

бунда  $M$ –молекуляр масса;  $d$ –модданинг зичлиги.

Молекуляр ёки солиштирма рефракция молекуладаги ҳамма электронларнинг қутбланишини кўрсатади. Унинг қиймати ҳароратга, босимга ва моддаинг қаттиқ, суюқ, ёки газ) ҳолатига боғлиқ эмас.

Рефракция аддитив хосса бўлиб, молекуляр рефракция шу молекулани ташкил қилган атомлар ва уларнинг таркибий қисмлари (боғ, ҳалқалар) рефракциясининг йиғиндисига тенг бўлади.

### 5.3–жадвал

Туйинган углеводородларнинг рефракцияси

Модда	Формуласи	$R_a$	$\Delta R_M$
$n$ – пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	29,26	–
$n$ –гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	29,90	5,65
$n$ –гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	35,55	5,65
$n$ – октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	39,19	5,65
$n$ – нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	53,85	5,65
$n^*$ –декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	58,38	5,65

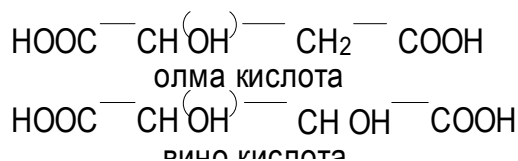
Бирор гомологик каторни олсак,  $\text{CH}_2$  гуруҳга доимо бир хил рефракция тўғри келади. Ҳар қайси  $\text{CH}_2$  группа учун ўртача 5,65 молекуляр рефракция тўғри келади:

$$R_{\text{MCH}_2} = 2R_{\text{MC}} - n = 4,64 \text{ CM}^3$$

### 5.10–§. Нефт маҳсулотларини оптик фаоллиги

Моддалардан кутбланган нур ўтказилганда нурни ўнгга ёки чапга буриш ҳодисаси моддаларнинг **оптик фаоллиги** деб аталади.

Баъзи моддалар эритма, буғ ва қаттиқ ҳолда ҳам оптик фаол, бўлади. Асимметрик углерод атомига эга бўлган бирикмалар оптик фаол моддалар ҳисобланади. Оптик фаол моддаларга мисол қилиб табиий бирикмалардан аминокислоталар, углеводлар, алкалоидлар, антибиотиклар ва бошқа органик бирикмаларни кўрсатиш мумкин. Органик моддаларнинг оптик фаоллиги улардаги асимметрик углерод атоми билан борлиқдир. Масалан, олма кислота молекуласидаги углерод, атомларидан бири, вино кислотада эса иккитаси тўртта ҳар хил атомлар ёки атомлар группаси билан боғланган:



Олма кислота молекуласидаги асимметрик углерод атоми (формулада юлдузча билан белгиланган) битта боғи билан карбоксил, иккинчи боғи билан – водород, учинчи боғи билан – гидроксил ва тўртинчи боғи билан  $\text{CH}_2 - \text{COOH}$  гуруҳи боғланганлигини кўриш мумкин.

Шуни ҳам назарда тутиш керакки, моддаларни оптик фаол бўлмаган бирикмалардан синтез қилиб олишда ўнгга бурувчи ва чапга бурувчи молекулалар тенг миқдорда ҳосил бўлиб, молекулаларнинг кутбланган нурни ўнгга ҳам чапга буриш қобилияти тенглашади ва натижада олинган, моддалар оптик фаол бўлмайди.

Нефт маҳсулотларини оптик фаоллигини аниқлашда поляриметр деб аталадиган асбобдан фойдаланилади. Моддаларнинг оптик фаоллигини таққослаш учун солиштирма бурувчанлик  $[\alpha]$  ҳисоблаб топилади. Оптик фаол модданинг концентрацияси 1 г/мл бўлган ва 1 дм қалинликдаги қатламдан кузатилган буриш бурчаги солиштирма бурувчанлик деб аталади.

Агар зичлиги  $d$  га тенг бўлган оптик фаол модда суюлтирилмасдан олинган бўлса, у ҳолда модданинг солиштирма бурувчанлиги 20 °C да

қуёш спектрининг  $D$  чизигида қуйидаги формула буйича ҳисоблаб топилади:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Эритма қатламининг қалинлиги  $1 \text{ дм}$  ва  $100 \text{ мл}$  эритмада  $C$  грамм модда эриган бўлиб, қутбланиш текислигини  $\alpha$  бурчакка бурилса солиштирма бурувчанлик қуйидагича ифодаланади:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

Ҳар бир оптик фаол модданинг ўзига хос солиштирма бурувчанлиги бўлади.

Моддаларнинг солиштирма бурувчанлиги қутбланган нур  $i$  тўлқинининг узунлигига, ҳароратга ва эритувчининг табиатига, эритманинг концентрациясига боғлиқдир. Шунинг учун солиштирма бурувчанликни ўлчашда қандай ҳароратда ва қайси эритувчида олиб борилганлигини ва нурни ўнгга ёки чапга буришлигини (ўнгга буриш плюс, чапга буриш минус билан белгиланади) кўрсатилиши керак. Масалан, (+) – вино кислотанинг солиштирма бурувчанлиги  $[\alpha]_D^{20} = + 11,98^\circ$  (сувда).

Моддаларнинг солиштирма бурувчанлигини ўлчашда оптик фаол бўлмаган эритувчилар, масалан, спирт, эфир, хлороформ, бензол, сув, ацетон, шунингдек, спирт ёки ацетоннинг сув билан аралашмалари, сирка кислота ва бошқалар ишлатилади.

### Таянч сўз ва иборалар

Суюқлик, зичлик, солиштирма масса, ариометр, нисбий зичлик, криоскопик, эбулиоскопик, музлаш ҳарорати, полимер, қовушқоқлик, вискозиметр, осмотик босим, пикнометр, кристалланиш, лойқаланиш.

### Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар:

1. Нефт ва газни хоссаларини айтинг?
2. Криоскопик усулда нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини аниқлашни тушунтиринг?
3. Нефт маҳсулотларининг солиштирма массасини аниқланг?
4. Нефт маҳсулотларини оптик хоссаларини тушунтиринг?
5. Нефт маҳсулотини кристалланиш ҳарорати қандай аниқланади?
6. Нефтан олинган маҳсулотларни лойқаланиш (хираланиш) ҳарорати тўғрисида маълумот беринг?
7. Нефт ва нефт маҳсулотларини қотиш ҳарорати қандай топилади?



8. Эбулиоскопик усулда нефт маҳсулотлариниг молекуляр массаси қандай аниқланади?

9. Криоскопик усулни моҳиятини тушунтиринг?

10. Суюқликларнинг зичлиги ва улар тўғрисида тушунча

## VI – БОБ

### НЕФТ ВА ГАЗНИ КОМПОНЕНТЛАРГА АЖРАТИШ УСУЛЛАРИ

#### 6.1–§. Ажратиш усулларини классификацияланиши

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

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

Кимёвий усуллар бир хил реакция қобилиятига эга бўлган компонент ажралиши физикавий усулларга қуйидагилар киради.

#### *6.1–жадвал*

*Физикавий усуллар билан нефтни компонентларга ажратиши*

Фаза ҳолати	Оддий усуллар	Мураккаб усуллар
Газ–газ	Мембрана орқали диффузия	Газ ташувчилар диффузияси
Газ–суюқлик	Ҳайдаш ва ректификация	Сув буғи билан ҳайдаш абсорбция, азеотроп ректификация, экстрактив
Газ–қаттиқ фаза	Возгонка	Адсорбция
Суюқлик суюқлик	Мембрана орқали диффузия	Экстракция
Суюқлик–қаттиқ фаза	Кристаллаш	Адсорбция, экстракция кристаллаш, аддуктивлик кристаллаш

Кейинги вақтларда нефт ва газ маҳсулотларини компонентларга ажратиш ва уларни тозалашда кристаллаш, сублиматлаш, экстракция ва ҳайдаш усуллардан фойдаланилади. Шунингдек нефтнинг кимёвий таркибини текшириш, унинг мураккаб тузилишига эга эканлиги, ҳамда ҳар хил ҳароратларда уларнинг ҳар бир компонентининг алоҳида қайнаш ҳарорати мавжуд эканлиги маълум бўлиб қолди. Нефт компонентларини,

қисмларга бўлиш, ҳамда уни ажратиб олишнинг бир қанча физикавий ва кимёвий усуллари мавжуд.

Молекуляр массаси бўйича нефт компонентларини ажратиб олиш учун асосан ҳайдаш усулидан фойдаланилади.

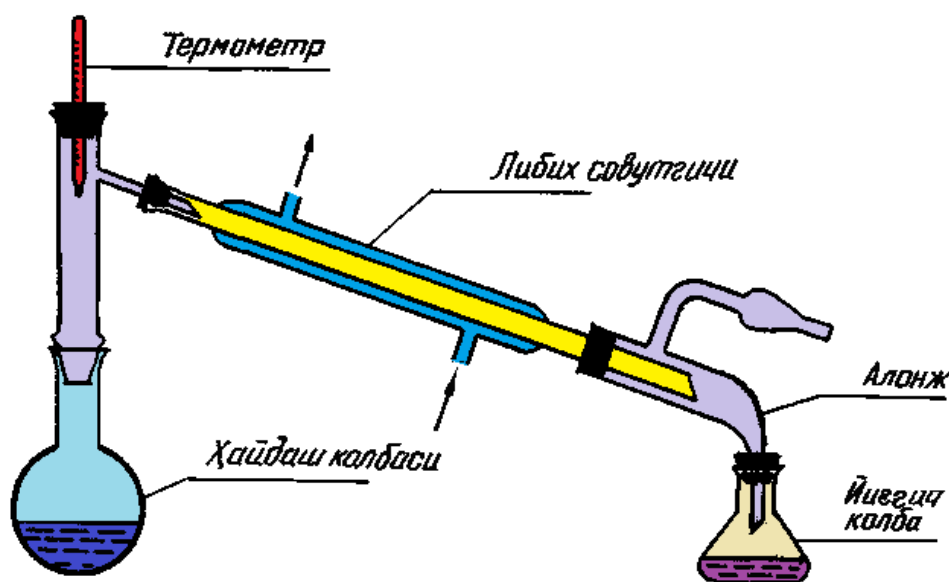
Ҳайдашнинг энг муҳим турлари қуйидагилардир.

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

## 6.2–§. Нефтни ҳайдаш ва ректификация

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

Ҳайдаш усулида 120–130 °С қайнайдиган моддаларни тозалашда ёки бир–биридан ажратишда сув совуткичлардан шиддат билан ўтказилади, 130 °С дан юқори ҳароратда қайнайдиган моддаларни тозалаш ва ажаратишда сув совуткичидан сувни секинлик билан ўтказамиз. (6.1–расм).



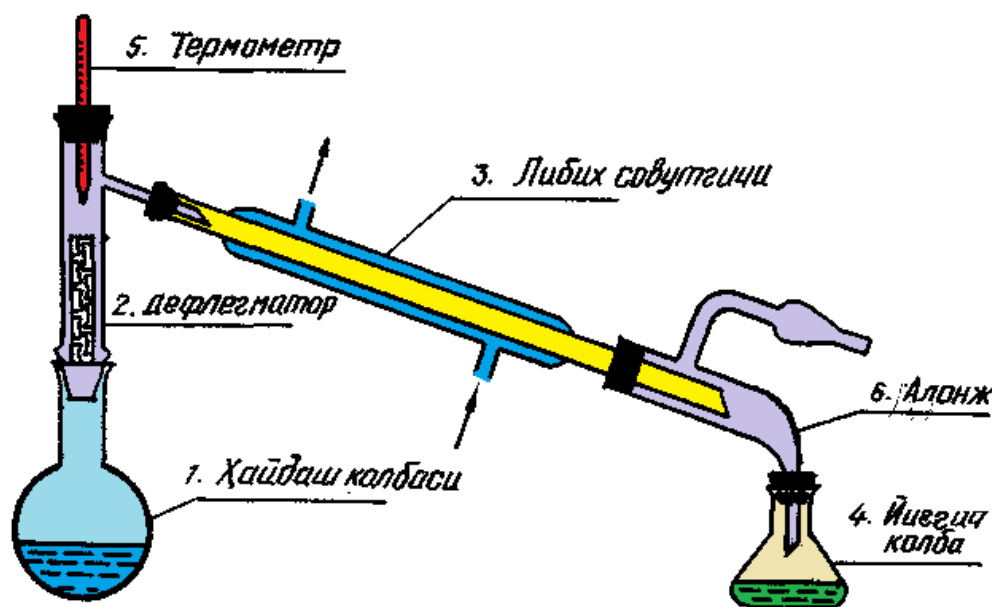
6.1–расм. Оддий ҳайдаш қурилмаси

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

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

Моддаларнинг қайнаш ҳароратидаги фарқ унчалик катта бўлмаганда, аввал паст ҳароратда қайнайдиган I модда ҳайдалади. Бу биринчи фракция дейилади ва уни алоҳида ажратиб олинади. Ҳарорат кўтарила бошлагич йиғгич колбани алмаштирамиз, бунда ҳарорат аста кўтарилиб, юқори ҳароратда қайнайдиган (II модда) ҳам қўшилиб ҳайдала бошлайди бу II фракция дейилади. Ҳудди шундай учинчи марта ҳарорат кўтарилиши билан йиғгич колба алмаштирилади ва тоза иккинчи модда ажралади бу III фракциядир. Демак бунда аввал I модда ҳайдалади, яъни аралашма учта фракцияга бўлинади. Бу фракциялаб ҳайдаш дейилади.

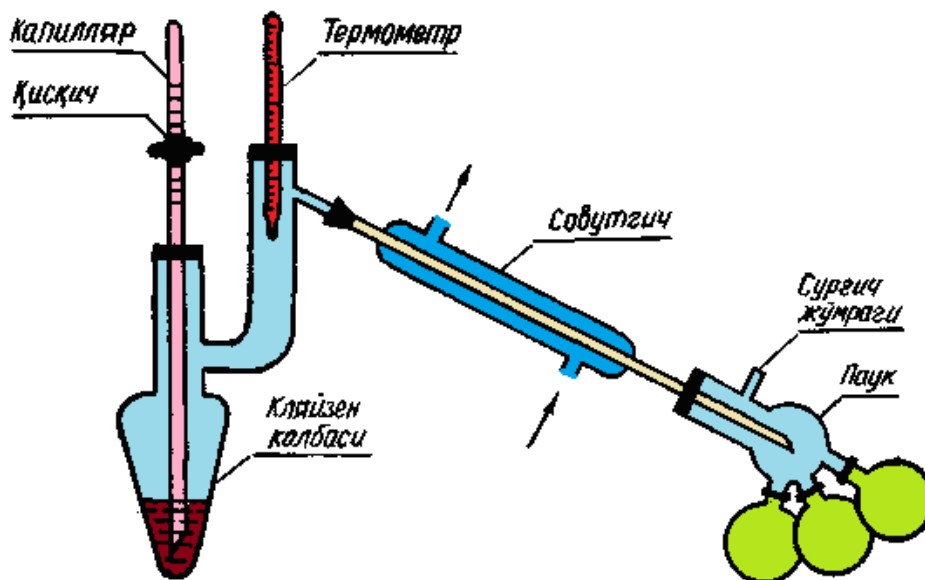
Моддаларнинг қайнаш ҳароратидаги фарқ қанча кичик бўлса, I ва II модда шунча кам ва аралашма шунча кўп бўлади.



6.2–расм. Дефлекматор билан ҳайдаш усули

Тўлароқ тозалаш учун аралашма яъни II фракция яна қайта–қайта ҳайдалади. Бундай такрорий ҳайдаш усулда моддаларни Тўла ажратиш мумкин. Бундай ҳайдаш усули кўп вақт ва меҳнатни талаб қилади. Буни энгиллаштириш ва вақтни тежаш учун дефлегматорлар ишлатилади. Кўтариладиган модда буғлари дефлегматорларда совуб, қисман колбага қайтиб тушади, қисман эса дефлегматорларнинг махсус ликопчаларида конденсатланади, лекин пастдан кўтарилаётган буғ таъсирида яна қизиб қайтадан буғланади ва ҳайдалади.

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



6.3–расм. Лабораторияда вакуумда ҳайдаш асбоби

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

Вакуум ҳосил қилиш учун сув насослари (10–25 мм. симоб устунигача) 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 йиғиндисига тенглигига асосланган:

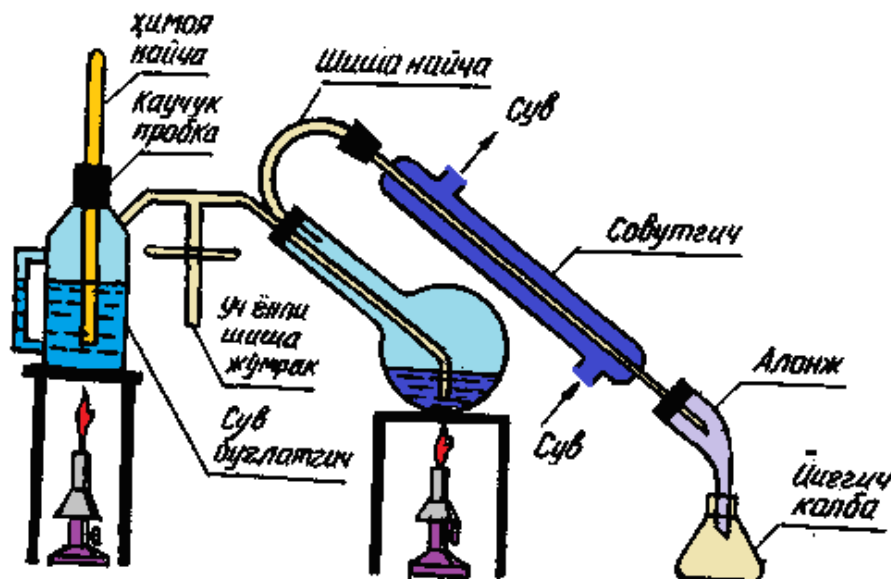
$$P = P_c + P_x$$

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

Сув буғи билан ҳайдашда куйидаги асбоби ишлатилади.



6.4–расм. Сув буғи 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.

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

Нефтни узлуксиз ишлайдиган найсимон асбобларда ҳайдаш усулида ҳайдалади. Қурилма иккита асосий қурилмадан – нефт қиздириладиган найсимон печ ва дектификациялаш коланнасидан иборат; бу колоннада нефт фракцияларга (дистиллятларга) – қайнаш ҳароратларига қараб, айрим углеводородлар аралашмасига бензин, лигроин, керосин ва бошқаларга ажралади. Найсимон печнинг ичида U шаклидаги узун турбопровод жойлашган. Печ мазут ёки газ ёқиб қиздирилади. Турбопроводдан нефт тўхтовсиз ўтаб туради. Турбопроводда нефт 320–350 °C га гача исиб, буғ ва суюқлик аралашмаси ҳолида ректификациялаш коллонасига тушади.

**6.2–жадвал***Нефтни ҳайдаш натижасида олинадиган асосий фракциялар*

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

**6.3–жадвал***Термик крекинг газларининг таркиби (масса фоизларда)*

Модда	%
Метан	14
Этан	15
Пропан	20
Бутанлар	10
Этилен	4
Пропилен	11
Бутиленлар	10
Юкори углеводородлар	16
Жами	100

**6.4–жадвал***Каталитик крекинг газларининг ўртача таркиби (масса фоизларда)*

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

**Ректификация усули:** Ҳайдаш ажралиб чиққан буғ конденсация жараёнига учрайди, ҳосил бўлган конденсат дистиллят ёки ректификат деб

аталади. Ректификацияли ҳайдаш, атмосфера босимида ёки вакуум остида олиб борилади. Ҳаттоки, XIX асрнинг охирларида ректификация усули билан нефт фракцияларга ажратилиб идентификация қилинган эди. Булар жумласига: пентан, изопентан, 2–метилпентан, 2 ва 3–метилгексан, 2,3–диметилбутан ва қатор паст ҳароратда кайновчи углеводородлар киради.

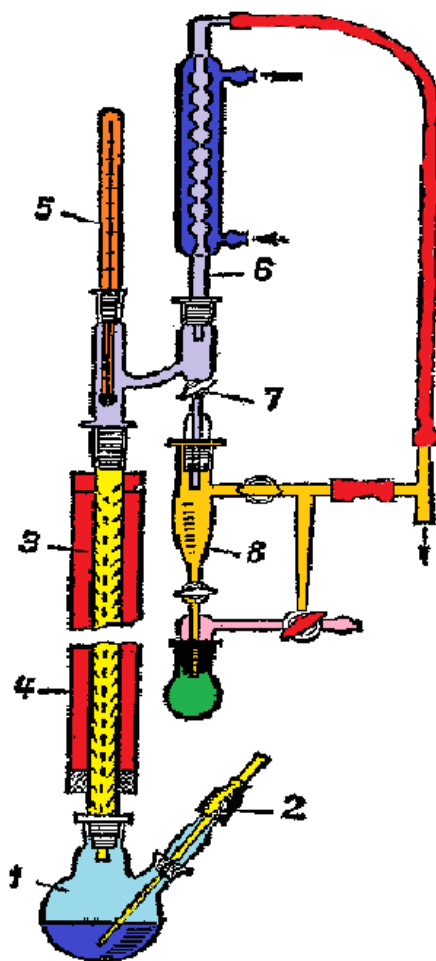
Кўп компонентли аралашмани ректификация қилишда мисол учун бензинни ҳайдаш жараёнида ҳароратнинг ихтиёрий интервалида (5,6 ёки 10 °C да) кам миқдордаги компонентларни таҳлил қилиш учун қисман олиб текшириш мумкин. Лаборатория шароитида ректификацион колонна кўп поғонали бўлиб, ажралишнинг аниқлик даражаси кўп омилларга боғлиқ. Бу ерда муҳим аҳамиятга эга бўлган нарса насадка формаси ва материали бўлиб, у жуда яхши ишлов берилган юзага эга бўлиши керак, чунки унда буғларнинг флегмалар билан ўзаро тўқнашуви содир бўлади. Агар насадканинг сифати қанчалик яхши бўлса, битта назарий ҳисобланган тарелканинг баландлиги шунчалик кам бўлади, бунинг ҳисобига колоннанинг баландлиги ҳам камайди. Флегма сонини ҳам тўғри танлаб олиш ўта муҳим ҳисобланади. Флегма сони–флегма ҳажмининг бир вақт оралиғида олинган ҳажмнинг нисбатига айтилади.

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

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

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





**6.5–расм.** *Лабораторияда ректификациялаш асбоби:*  
 1–колба; 2–капилляр; 3–колонка; 4–изоляция; 5–термометр; 6–  
 конденсатор; 7–флегма ва конденсатмиқдорлари орасидаги нисбатни  
 ростлаш крани; 8–ийгич.

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

Ҳозирги вақтда кимёвий технологиянинг кўпчилики соҳалари айниқса нефт соҳасида шунингдек, органик синтез, изотоплар, полимерлар, ярим ўтказгичлар ва ҳоказолар тоза маҳсулот ишлаб чиқаришда ректификация

кенг қўлланилади. Бундан ташқари спирт, вино, ликёр-ароқ ва эфир мойлари ишлаб чиқаришда ҳам ректификациядан фойдаланилади.

### 6.3–§. Нефт маҳсулотларини экстракция усули билан тозалаш ва ажратиш

Экстракция – бу моддаларни аралашмалардан эритувчилар билан ажратиб олиш усули бўлиб, битта моддани аралашмалардан тоза ҳолда ажратиб олиш ёки концентратциялаш ёки аралашма таркибидаги ҳамма моддаларни алоҳида–алоҳида тоза ҳолда ажратиб олиш усулидир. Экстракция усули иккита бир–бирида аралашмайдиган суюқликларда модданинг тақсимланиш қонунига ва тозаланаётган аралашмадаги модданинг эритувчиларда ҳар хил эришига асосланган.

Ажралиши зарур булган аралашма эритмасини ёки эмульцияни ажратиш воронкасига солиб аралашма эриган эритувчида аралашмайдиган, лекин моддани яхшироқ эритадиган эритувчи (экстрагент)дан озроқ солиб чайкатсак, ажратиб олинаётган модда иккала эритувчи орасида тақсимланади. Модданинг юқори ва қуйи қисмидаги эритувчиларидаги концентрацияси нисбати ўзгармас катталиқ бўлиб тақсимланиш коэффициенти (K) дейилади. (K) тақсимланиш коэффициенти модда ҳамда эритувчининг табиатига боғлиқ, лекин аралашмадаги модданинг дастлабки миқдорига (концентрациясига) ва эритувчи табиатига боғлиқ эмас. (Нернст тақсимланиш қонуни).

$$K = \frac{C_x}{C_y}$$

Бу ерда ;  $C_x$  – модданинг экстрагентдаги концентрацияси

$C_y$  – модданинг аралашма эритилган эритувчидаги концентрацияси

K – тақсимланиш коэффициенти

Эритувчини маълум миқдордаги моддани тўлароқ ажратиб олиш учун эритувчи қайта-қайта экстракция қилиш керак. Қаттиқ моддаларни аралашмадан камроқ миқдордаги эритувчи билан қайта-қайта экстракция қилиб ажратиб олиш мумкин. Бу усул агар хона ҳароратида олиб борилса **миграция**, қиздириш билан олиб борилса, **дигерирлаш**, агар тўхтовсиз экстракция қилинса **перколяция**, **перфорация** дейилади.

Миграцияда майдаланган қаттиқ моддани эритувчи билан аралаштириб туриб маълум вақт сақлаб кейин филтрланади. Филтрга тушган моддани колбадагига қайта қўшиб устига янги эритувчи солиб маълум вақтдан кейин яъни филтрлаймиз. Бу ишни модда тула ажралгунча айтарамиз. Экстракция усули билан модданинг тўла ажратиб

олинганлигини шу моддага хос махсус рангли реакциялар ёрдамида ёки модда рангли бўлса рангнинг ўзгаришига қараб аниқланади.

Юқорида айтганимиздек экстракциялаш деб – эритмалар ёки қаттиқ моддалар таркибидан бир ёки бир неча компонентларни эритувчилар ёрдамида ажратиш олиш жараёнига айтилади. Экстракциялаш жараёни ҳам асосан ректификация каби суюқлик аралашмаларни ажратиш учун ишлатилади. Бу усулларни қайси бирини танлаш аралашма таркибидаги моддаларнинг хоссаларига боғлиқ. Ректификациялашда одатда иссиқлик керак. Экстракциялашда эса иссиқлик талаб этилмайди. Аралашма компонентларининг қайнаш ҳароратларга беқарор бўлса, бундай ҳолларда экстракциялаш жараёни қўлланилади. Экстракция усулида танлаб олинган эритувчининг зичлиги экстракцияланиши лозим бўлган суюқлик зичлигидан кам бўлиши шарт. Экстракциялаш жараёнида эритма ва эритувчи ўзаро таъсир эттирилганда иккита фаза (экстракт ва рафинат) ҳосил бўлади. Ажратиш олинган модда эритувчидаги эритмаси экстракт, дастлабки эритма қолдиғи эса рафинат дейилади. Рафинат таркибида маълум миқдорда эритувчи бўлади. .

Экстракциялаш усулида суюқликларни экстракция қилиш бошқа усуллардан кўра бир қанча афзалликларга эга. Жараён паст ҳароратда олиб борилади, эритмани эритмани буғлатиш учун иссиқлик талаб этилмайди, юқори танловчиликка эга бўлган исталган эритувчини ишлатиш мумкин.

Бу усулни камчиликлари: қўшимча эритувчини ишлатиш ва уни регенирация қилишни ташкил этиш қурилма схемасини мураккаблаштиради ва экстракциялаш жараёнини кимё, нефтни қайта ишлаш, нефт кимёси ва саноатнинг бошқа тармоқларида кенг қўлланилади. Шунингдек органик моддаларни синтез қилишда чиқинди сувларини тозалашда кенг қўлланилади.

## **6.4–§. Нефт ва газни абсорбция ва адсорбция усулларида тозалаш**

**Абсорбция**– буғ, газ ёки тутунли газларнинг ҳамда буғ–газ аралашмаларидаги бир ёки бир неча компонентларнинг суюқликка ютилиш жараёнига айтилади. Ютилаётган газ абсорбтив, ютувчи суюқлик абсорбент дейилади. Абсортив ва абсорбентнинг ўзаро таъсирига кўра абсорбция жараёни икки хил бўлади.

- 1) Физик абсорбция
- 2) Кимёвий абсорбция (хемосорбция)

1) Физик абсорбцияда ютилаётган газ билан абсорбент ўзаро бир – бири билан кимёвий бирикмайди. Агар ютилаётган газ абсорбент билан

ўзаро бирикиб, кимёвий бирикма ҳосил қилса хемосорбция дейилади. Физик адсорбция кўпинча қайтар жараёнدير, яъни суюқликда ютилган газни ажратиб олиш мумкин бўлади, бу хол десорбция дейилади.

Абсорбция билан десорбция жараёнларини узлуксиз олиб бориш натижасида ютилган газни тоза ҳолда ажратиб олиш ва ютувчи абсорбентни бир неча марта қайта ишлатиш имкони туғилади. Абсорбтив ва абсорбент арзон ва иккиламчи маҳсулот бўлгани учун улар жараёндан кейин қайта ишлатилмайди.

Абсорберларда контакт юзалар фазасида боради. Шу юзанинг ўлчамларига қараб абсорберлар 4 та гуруҳга бўлинади.

- 1) Сиртий ва плёнкали абсорбер
- 2) Насадкали абсорбер
- 3) Торелкали ёки барботажли абсорбер
- 4) Сочилувчан абсорбер

1) Сиртий абсорберлар. Бу абсорберлар яхши эрийдиган газларнинг суюқлик ҳажмда ютилишида ишлатилади. Бунда қурилмаларда ҳараткатсиз ва жуда секин ҳаракатланаётган суюқлик юзасидан газ ўтади.

2) Пленкали абсорберлар. Бу абсорберни тузилиши сиртий абсорберларга нисбатан ихчам, плёнкали абсорберларда фазаларнинг контакт юзаси оқаётган суюқлик плёнкалари орқали ҳосил қилинади. Бу абсорберлар қуйидаги турларга бўлинади.

- а) Трубали абсорбер
- б) Листли–насадкали абсорбер
- в) кўтариладиган суюқлик пленкали абсорберлар

*Саноатда абсорбция қуйидаги мақсадларда ишлатилади.*

1) Газ аралашмаларидан қимматбаҳо компонентларни (масалан: крекингланган газлардан ёки метан пиролизидан ацетиленни; кокс вази аралашмасидан олинган, бензолни; нефтни қайта ишлаш натижасида ҳосил булган газ аралашмаларидан ҳар ҳил углеводород ва шу кабиларни) ажратиб олишда;

2) Компонентларни ҳар хил заҳарли моддалардан тозалаш учун (минерал уғитларни олишда ҳосил булган газ аралашмаларини фтор бирикмаларидан, аммиак синтез қилганда азот–водород аралашмаларини СО ва СО<sub>2</sub> оксидлардан тозалашда) ;

3) Тайёр маҳсулотлар масалан SO<sub>3</sub> ва азот оксидлар, HCl нинг сувда ютилиши натижасида сульфат, азот хлорид кислоталар олишда ишлатилади.

**Адсорбция усули.** Газ аралашмалари ҳамда эритамаларида бир ва неча компонентларнинг ғоваксимон каттиқ жисмлар юзаси бўлиб (адсорбентда) ютилиш процесси абсорбция дейилади. Ютилувчи модда адсорбент ёки адсорбтив дейилади. Ҳар бир адсорбент мураккаб

аралашмаларда маълум компонентларни ютиб, аралашманинг бошқа компонентларига таъсир қилмайди. Демак, адсорбентлар танловчанлик қобилиятига эга. Ютитилган модда адсорбентдан десорбция йўли билан ажратиб олинади.

Адсорбция жараёни кўпинча газ ва суюқлик аралашмаларидаги ютилаётган компонентнинг концентрацияси кам миқдорда бўлганда, адсорбтивни бутунлай ажратиб олиш учун қўлланилади. Агар ютилайтган компонентнинг концентрацияси юқори бўлса, у холда адсорбция жараёни қўлланилади.

Адсорбция жараёни икки хил: физик ва кимёвий (хемосорбция) бўлади. Физик адсорбцияда адсорбент ва ютилаётган компонент ўзаро кимёвий жиҳатдан таъсир қилмайди. Кимёвий адсорбция процессида адсорбент билан ютилаётган модданинг молекулалари ўзаро таъсирлашиб, адсорбентнинг юзасида кимёвий бирикма ҳосил бўлади.

Классификациялаш жиҳатдан адсорбентларни уч турга бўлиш мумкин:

**Биринчи тури:** нонспецифик адсорбентлар, уларга графитланган қурум киради. Бу турдаги адсорбентлар сиртида алмашилишга қодир функционал гуруҳ ва ионлар бўлмайди. Юқори молекулали углеводородларни, масалан, полиэтиленни ҳам шу турга киритиш мумкин.

**Иккинчи тури:** специфик адсорбентлар, уларнинг сиртида) маълум жойларда мусбат зарядлар, масалан силикагелларда гидроксил гуруҳлар, цеолитларда катионлар тўпланган бўлади. Бу турдаги адсорбентларга айрим четки звеноларида электрон зичлиги тўпланган молекулалар билан ўзига хос таъсирланиш характерлидир.

**Учинчи тури:** сиртида электрон зичлиги тўпланган боғланишлар ёки атомлар гуруҳлари бўлган специфик адсорбентлар. Бундай адсорбентлар нонспецифик адсорбентлар сиртига электрон зичлиги тўпланган молекулаларнинг моноқатламини жойлаштириш йўли билан олинади. Бу турдаги адсорбентларга кутбли серғовак полимерлар киради.

Адсорбентлардаги хроматографик зоналарнинг ювилиб кетиш сабабларини кўриб чиқишда шуни назарда тутиш керакки, адсорбция изотермаси кўпинча тўғри чизик шаклида бўлмайди, натижада зонанинг орқа томони асимметрик ювилиб кетади ва хроматограммада «дум» лар пайдо бўлади.

Адсорбентлар камдан-кам ҳолларда барча айтилган талабларга жавоб беради. Адсорбентларнинг айримлари баъзи моддаларни қайтмас тарзда ютади, бошқалари каталитик таъсир кўрсатади, учинчилари хроматографияланувчи моддаларнинг полимерланишига имкон беради. Шунинг учун газ-адсорбцион хроматографияда, кўпинча, адсорбентларни

модификациялашдан фойдаланилади. Адсорбентлар куйидагича модификацияланади:

- 1) кислота, ишқор ёки анорганик тузлар билан ишлов бериш;
- 2) кутбли адсорбентлар сиртидаги гидроксил гуруҳларни хлорсилан ёки бошқа моддалар воситасида боғлаш;
- 3) сув буғи билан тўйинтириш;
- 4) геометрик модификациялаш.

Биринчи усул халақит берувчи аралашмаларни, масалан силикагел каби адсорбентлардаги метал оксидларини чиқариб юборишни таъминлайди.

Иккинчи усулда адсорбент сиртда жойлашган фаол гуруҳлар фаол бўлмаган гуруҳларга алмаштирилади. Масалан, силикагелни силанлашда гидроксил гуруҳлар фаол бўлмаган металл гуруҳларга алмашинади.

Учинчи усулда адсорбентларнинг дезактивацияси, яъни фаоллигининг камайиши содир бўлади. Масалан, сув буғлари миқдорини ўзгартириш натижасида алюминий оксидининг адсорбцион фаоллигини ўзгартириш мумкин. Бундан ташқари, адсорбент юзасига буғланмайдиган органик суюқликлар киритиш уларнинг фаоллигини пасайтиради. Бу усул куруқ ташувчи юзасига суюқ фаза киритиш сингаридир. Геометрик модификация усули адсорбентларни 900–1000°C да қиздиришдан иборат бўлиб, бунда қовушиб қолиш натижасида адсорбентдаги ғовакларнинг тузилиши ўзгаради ва ультрағоваклар йўқолиб, адсорбент сиртида фақат йирик ғоваклар қолади.

Кейинги вақтларда қаттиқ инерт ташувчи юзасига адсорбент чангини ўтказиш орқали адсорбентларни модификациялаш усули кенг тарқалмоқда. Адсорбент чангини капиллярнинг ички деворларига ҳам шимдириш мумкин. Бунда газ–суюқлик капилляр хроматографияси газ–адсорбцион капилляр хроматографиясига айланади.

Газ–адсорбцион хроматографияда турли маркали силикагеллар, фаоллантирилган кўмир, графитланган курум сингари кутбли адсорбентлар ишлатилади. Молекулаларининг геометрик ўлчамлари турлича бўлган моддалар аралашмасини таркибий қисмларга ажратиш учун, кўпинча молекуляр элаклардан–цеолитлардан фойдаланилади. Кейинги вақтларда адсорбентлар сифатида ғовак полимерлар тобора кенгрок ишлатилмоқда.

**Силикагель:** капилляр тузилишли гидрофиль сорбент бўлиб, унинг адсорбцион қобилияти юзасида жойлашган силанол  $\equiv\text{SiOH}$  гуруҳларининг мавжудлиги туфайлидир, бу гуруҳлар сорбат молекулалари билан водород боғланиш ҳосил қилади.

**Алюминий оксиди:** катта солиштирма юзали кутбли, сорбент бўлиб, органик адсорбентларга нисбатан унинг иссиққа чидамлилиги юқори ва адсорбцион сиғими кичикроқ бўлади.

**Цеолитлар:** кристалл панжарасидаги ғовакларининг ўлчамлари муайян ва ўзгармас бўлган синтетик сорбентлар бўлиб, улар молекуляр элаклар дейилади.

**Ғовак шишалар:** ғоваклари бир–бири билан тутшиб бир фазовий панжара ҳосил қилган боросиликат шишалардир. Улар қаттиқ инерт ташувчилар сифатида газ–суюқлик хроматографиясида ишлатилади. Ғовак шишаларнинг адсорбцион хоссалари уларда силанол гуруҳлар мавжудлиги туфайли бўлиб, бу гуруҳлар молекуласида электродонор функционал гуруҳлар бор моддалар билан водород боғланиш ҳосил қилади. Ғовак шишаларнинг шу мақсадда ишлатилувчи бошқа материаллардан асосий фарқи уларнинг кимёвий инертлиги, ғовакларивинг ўлчамларини назорат қилиш мумкинлиги ва регенерация қилиш осонлигидадир.

**Фаолантирилган кўмирлар:** жуда серғовак тузилган адсорбентлар бўлиб, улар углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларини, ароматик бирикмаларни, бўёқ моддаларни танлаб адсорбилайди (ютади). Қуйи спиртлар, карбонат кислоталар ва мураккаб эфирларни камроқ ютади.

**Графитланган қурум:** одатдаги қурумга 3000 °С да вакуумда ёки инерт газ муҳитида ишлов бериш орқали олинади. Графитланган қурум сиртининг адсорбцион хоссалари графит гуруҳининг адсорбцион хоссаларига жуда яқин бўлиб, улар носпецифик адсорбентлар қаторига киради.

**Полимер сорбентлар:** кейинги вақтларда газ хроматографиясида кенг ишлатила бошланди. Стирол, этилстирол ва дивинилбензол асосида тайёрланган ғовак материаллар энг кўп ишлатилади. Ғовак поламерлар механик жиҳатдан пишиқ, сирти катта, танловчанлиги кучли ва термик жиҳатдан анча барқарор бўлади.

**Ғовак полимерлар:** жуда танловчан адсорбентлар сифатида газ–адсорбцион ва суюқлик–адсорбцион хроматографиясида кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратишда, шунингдек, газ–суюқлик хроматографиясида ташувчи сифатида ишлатилади.

**Юза қатламли сорбентлар:** кейинги вақтлардагина ишлатила бошланди. Фаол моддалари ташувчининг фақат ташқи юзасида бир текисда тақсимланган сорбентлар юза қатламли сорбентлар дейилади. Фаол модда сифатида қаттиқ ёки суюқ сорбент хизмат қилиши мумкин. Сорбент қатламининг юпқалиги ва ютиладиган моддаларнинг сорбентга етиб бориши осонлиги туфайли сорбентларнинг сирт қатламларида масса узатишга қаршилик камайди ва демак, сорбцион қатламда туриш вақти

қисқаради. Бу эса хроматографик колонканинг самарадорлиги ортишига олиб келади.

**Юзаси ғовак адсорбентларда (ЮҒА):** чуқур ғоваклар бўлмагани сабабли ғоваклардаги ҳаракатчан фазада моддаларнинг тутилиб туриш вақти қисқаради ва масса алмашиш тезлиги ортади. ЮҒА жараёни мувозанатга яқин шароитларда, ювилиб кетиш тезлигини сусайтирмай олиб бориш имконини беради. Булардан ташқари, ЮҒА механик пухталиги катта бўлади, чунки уларнинг ўзаги одатда шиша соққачалардан иборат бўлади. ЮҒА жуда яхши регенерацияланади ва оқимга нисбатан оз қаршиликка эга.

ЮҒА нинг адсорбцион хоссалари юза ғовак қатлами сифатида ишлатилувчи модданинг табиатига боғлиқ. Масалан, фаол қатлами силикагель бўлган ЮҒА ҳажмий ғовак силикагеллар каби ишлатилаверади. Уларда аминлар, амидлар, пестицидлар ва қутбли кўпчилик бошқа моддалар таҳлил қилинади. Фаол қатлами полимерлардан иборат ЮҒАлар ҳам ишлатилади.

Хоссаларининг мажмуи жиҳатдан ЮҒА лар селектив ва жуда самарали адсорбентлар сифатида ҳозирги юқори тезликли суюқлик адсорбцион хроматографияси (САХ) да ишлатиш учун энг яроқли адсорбентдир.

Адсорбент танлашда САХ да юзага келувчи куйидаги уч муаммога эътиборни қаратиш зарур:

- 1) аниқланувчи моддаларнинг колонкада адсорбент билан кимёвий ёки каталитик таъсирланиши натижасида йўқолиши ёки ўзгариши;
- 2) адсорбент ишлашини тиклаш қийинлиги
- 3) колонканинг барқарор ишламаслиги.

Ишлатиладиган адсорбентлар одатда кислота ёки асос хоссаларига эга бўлади. Шу сабабли муҳит рН ига сезгир хроматографияланувчи моддалар ўзгариб қолиши мумкин. Масалан, адсорбент иштирокида кўпинча моддаларнинг оксидланишга мойиллиги ортиб кетади. Бундай ҳоллар адсорбент танлашда эътиборга олиниши керак. Шунинг учун адсорбентларга олдиндан ишлов берилади ёки модификацияланади. Масалан, сувда узоқ ювиш билан кислоталик хоссаси камайтиради. Хроматографиялашни азот муҳитида олиб бориш ёки эритувчига антиоксидантлар (оксидланишга тўсқинлик қилувчи моддалар) қўшиш йўли билан оксидловчиларнинг таъсирини камайтириш мумкин. Энг яхши антноксидантлардан бири 2,6-ди-учламчи бутил *n*-крезолдир

**Кристаллантириш усули** – Қаттиқ органик моддаларни кўпинча кристаллантириш йўли билан тозаланади.



*Кристаллантириш*—бирор каттиқ моддани маълум бир эритувчида қайноқ ҳолда эритиб, совутилганда асосий модданинг аралашмалардан тозаланиб яна каттиқ ҳолда ўтишидир.

Ҳар хил моддаларнинг кристалланиш тезлиги турлича бўлади. Базан модда бутун кристалланиши учун узоқ вақт талаб қилинади. Кристаллга тушурилган моддани қайта тозалаш мақсадида қайта кристалланади.

**Кристаллантириш учун эритувчилар танлаш.** Моддаларни кристаллантиришда эритувчиларни қайта танлаш катта аҳамиятга эга. Кристаллантиришга эритувчи сифатида сув, этил ва метил спирт бензин, петролей, бензол, эфир, муз, сирка кислота, хлороформ, этилацетат, ва бошқалар ёки эритувчиларнинг маълум нисбатдаги аралашмалари ишлатилади.

—биринчидан тозаланаётган моддадаги аралашмаларни тоза эритиши лозим. Модда билан аралашмаларнинг эрувчанлиги ўртасидаги фарқ қанчалик катта бўлса, тозаланиш шунча яхши натижа беради;

—иккинчидан тозаланаётган модданинг эрувчанлиги ҳарорат кўтарилиши билан кескин ортиши керак; шундагина олинаётган модданинг миқдори яхши чиқади;

—учинчидан тозаланаётган модданинг оддий ҳароратдаги эрувчанлиги ўртача бўлиши керак. Агар модданинг олинган эритувчидаги эрувчанлиги яхши бўлса, унинг кўп қисми кўр эритмада ( маточникда) қолиб кетади.

**Кристалларни ажратиш.** Ҳосил бўлган кристалларни кўр эритмадан (маточникдан) ажратиб олиш мақсадида одатда камайтирилган босимда филтрлаш (вакуумда филтрлаш) усули қўлланилади. Бу ишни бажариш учун Бунзен колбаси билан Шотта ёки Бюхнер воронкаларидан тузилган вакуумда филтрлаш асбоби ишлатилади. Кам миқдордаги моддалар эса махсус пробиркасимон сургич идишда вакуумда филтрланади. Бунда вакуумда филтрлаш учун сув насосидан фойдаланилади. Филтр коғозига таъсир килмайдиган органик эритувчидаги ёки сувли эритмадаги моддаларни филтрлашда оддий филтр коғози ишлатилади. Концентрланган ишқор ва кислотали эритмалар шиша пахтаси, асбест ёки Шотта варонкаси ёрдамида филтрланади.

Кўр (маточник) эритмаларни ҳайдаб қуюлтириш ва совитиш билан яна бир оз миқдорда кристаллар олиб, модда миқдорини ошириш мумкин. Олинган кристалларни янада тозалаш учун улар одатда қайтадан кристаллантирилади.

### **Таянч сўз ва иборалар**

Ҳайдаш, экстракция, кристаллизация, абсорбция, адсорбция, ректификация, воронка, филтрлаш, вакуум, ғовак, сорбент, цеолит.

## **Мавзунни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар:**

1. Нефтни ҳайдаш усуллари ҳақида нима биласиз?
2. Экстракция усуллари моҳиятини тушунтиринг?
3. Кристаллизация усулидан қачон фойдаланилади?
4. Абсорбция деганда нимани тушунаси?
5. Адсорбция усули уларнинг турлари ҳақида нима биласиз?
6. Ректификация усулидан қачон фойдаланилади?
7. Газлар қайси усулда тозаланади?
8. Нефт нима учун абсорбция ва адсорбция усулларида тозаланади?

## VII – БОБ НЕФТ ВА ГАЗ ТАРКИБИНИ ФИЗИК-КИМЁВИЙ УСУЛЛАРДА ТЕКШИРИШ

### 7.1–§. Нефт ва нефт маҳсулотларини таркибини физик– кимёвий усулда текшириш

Кейинги йилларда нефт ва газ маҳсулотларидан олинган мураккаб органик бирор моддаларнинг тузилишини аниқлашда кимёвий усуллар билан бир каторда таҳлилнинг физик–кимёвий усуллари кенг фойдаланилмоқда. Физик–кимёвий усуллар кимёвий усулларга қараганда бир қанча афзалликларга эга:

– Биринчидан физик–кимёвий усуллар қўлланилганда таҳлилни жуда қисқа вақтда ва кам миқдор моддалар билан бажариш мумкин.

– Иккинчидан, физик–кимёвий усуллар ёрдамида кимёвий усул билан эришиб бўлмайдиган натижалар олиш мумкин.

Физик–кимёвий усулнинг бу афзалликлари кимёвий усулни бутунлай инкор этади, деб тушуниш нотўғри, албатта. Ақсинча, физик–кимёвий усуллардан биргаликда фойдаланилганда самарали натижа олиш мумкин.

Таҳлилнинг физик–кимёвий усуллари моддаларнинг кимёвий реакциялари жараёнида физикавий хоссаларини ўрганишга асосланган. Физик–кимёвий таҳлил усуллари билан бир неча хил мавжуддир. Улардан ҳозирги вақтда саноат айниқса нефт ва газ саноатида нефт ва газ маҳсулотларининг хоссаларини ўрганишда улардан олинган органик моддаларни шунингдек илмий текшириш лабораториялари ишларида кенг фойдаланилади. Уларнинг орасида тажрибада катта аҳамиятга эга бўлганлари қуйидагилардир:

- 1) спектрал ва бошқа оптик усуллар;
- 2) электрокимёвий усуллар;
- 3) хроматографик–таҳлил усуллари;

Юқорида кўрсатилган учта гуруҳ орасида таҳлил усуллари сонининг кўплиги жиҳатидан ва тажрибада энг муҳим аҳамиятга эга бўлгани бу спектрал ва бошқа оптик усуллар гуруҳидир. Спектрал ва бошқа оптик усуллар гуруҳи қуйидаги таҳлил усуллари ўз ичига олади:

- атом–эмиссион спектрлар;
- атом–абсорбцион спектрлар;
- инфрақизил спектрлар;
- алангавий спектрометрия;

• люминесценция ва бошқа усуллар. Бу усуллар модданинг электромагнит нурлар билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўладиган ҳар хил эффектларини ўлчашга асосланган.

Электрокимёвий таҳлил усуллари гуруҳи электр ўтказувчанликни, потенциалларни ва бошқа хоссаларни ўлчашга асосланган бўлиб,

потенциометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия ва бошқа усуллардан иборат.

Хроматографик таҳлил усуллари гуруҳига, газ ва газ–суюқлик хроматографияси, юпка қатламли, ион алмашилиш ва бошқа хроматографик усуллари киради. Бу усулларни кейинчалик алоҳида кўрамиз.

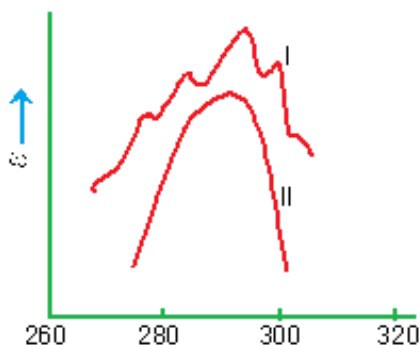
Нефт ва газ маҳсулотлари таркибидаги органик моддаларни таҳлил қилиш мақсадларда физик ва физик–кимёвий хоссаларидан фойдаланиш физик–кимёвий таҳлил усуллари асосланган. Физик–кимёвий таҳлил усуллари муҳим афзалликларга (юқори сезгирликка, натижаларнинг тез олинишига) эга ва қатор кўрсаткичлари бўйича классик усуллардан устунликка эгадир. Физик–кимёвий таҳлил усулларининг юқори сезгирлиги, натижаларнинг тез олиниши, уларнинг универсаллиги, бу усулларни автоматлаштириш мумкинлиги ва кўпгина бошқа афзалликлари, уларни халқ хўжалигида, фан ва техниканинг турли соҳаларида қўллаш имконини беради. Маҳсулот сифатини ошириш ва меҳнат унумдорлигини ошириш каби муҳим масалаларни ҳал қилишда ҳам ғоят муҳим аҳамиятга эга. Шунингдек, бу физик–кимёвий усуллар кимё фанининг янги соҳаси–космик таҳлилий кимёнинг асосини ташкил этади.

Нефт ва газ маҳсулотларини таҳлил қилишда ҳозирги вақтда физик–кимёвий таҳлил усуллардан оптик усулларида Фотокolorиметрик, Ультрабинафша (УБ), Инфрақизил (ИК), спектроскопия, ядро магнит резонанси (ЯМР) электронпарамагнит резонанси (ЭПР), масс–спектрометрия, рентгеноструктура, шунингдек хроматография усуллари кенг қўлланилади.

## 7.2–§. Ультрабинафша спектроскопияни (УБ)

Моддаларни оптик спектрининг қисқа тўлқинли кўринадиган қисмига ёндош соҳасини текшириш билан шуғуланадиган спектроскопияга **ультрабинафша спектроскопия** дейилади. Ультрабинафша спектроскопия электронларнинг бир энергия поғонасидан бошқа энергия поғонасига ўтишига асосланган. Шунинг учун бу спектрни кўп ҳолларда **электрон спектр** деб ҳам аталади. Молекуланинг ҳар қандай электрон ҳолати шу молекуланинг айланма ва тебранма кўзгалган ҳолатга ўтказиш учун керакли энергия электронларни юқорироқ энергетик поғонага ўтказиш учун талаб қилинадиган энергиядан кичик бўлиши маълум. Шунинг учун ҳам молекулага энергияси анча катта бўлган ультрабинафша нурлар тушурилганда унинг ҳар уччала (айланма, тебранма, электрон) энергияси ўзгаради. У ҳолда электрон ультрабинафша (УБ) спектрлар жуда мураккаб бўлиши мумкин, чунки спектрда уч хил энергия ўзгаришларига мувофиқ келадиган чизиқлар кузатилади. Айланма ва тебранма спектрлар, баъзан спектрнинг нозик тузилиши ҳам дейилади. Нозик тузилишлар УБ–спектрларни интерпретация (яъни, изоҳ бериш) қилишда жуда қийинлик туғдиради. Буни бартараф қилиш учун моддалар

спектрали эритмада олинади. Эритувчи молекулалари эриган модданинг айланма–тебранма ҳаракатига ҳалақит бергани учун спектр эритмада олинганда нозик тузилишлар бўлмайди ёки жуда кам кузатилади (7.1–расм).



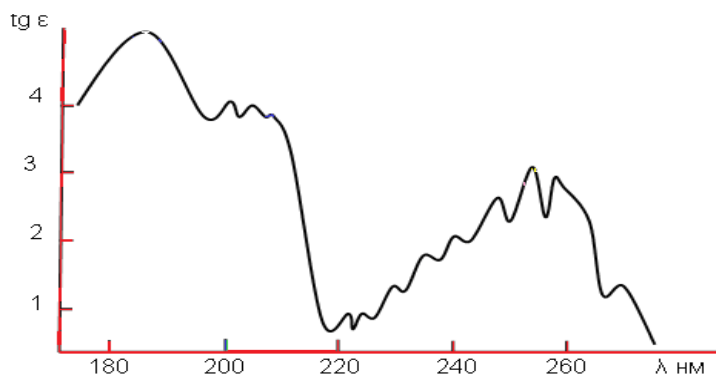
**7.1–расм.** Сирка альдегидининг УВ спектрлари (I) газ фазада, (II) спиртда

Кўп моддалар ультрабинафша нур қисмидан 100 дан 400 нм. гача нурланишига, баъзи бирикмалар эса кўринадиган нур қисмида 400 дан 800 нм. гача нурланишига эга бўлади.

Ультрабинафша спектроскопия нефт ва газдан синтез қилинган органик бирикмаларни, шунингдек ўсимлик ва ҳайвонлар организмидан ажратиб олинган янги табиий бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда бошқа спектроскопчўққи усуллар каби катта аҳамиятга эга.

Модданинг ҳар қандай шу модданинг ультрабинафша спектрини олиш мумкин. Бунинг учун амалда моддаларни эритувчи сифатида 95 % ли этил спирт, метил спирт, диэтилэфир, гексан ва гептанлар ишлатилади.

УВ–спектроскопия тўлқин узунлиги 100–800 мкм бўлган нурлар таъсирида валент электронларнинг бир орбиталдан иккинчисига ўтишида улар ютадиган нурнинг тўлқин узунлиги ва жадаллигини ўлчашга асосланган. Бензол учта ютилиш чизиқига эга:  $\lambda_{\text{макс}} = 180$  мкм;  $\epsilon = 50000$ ; 200 мкм,  $\epsilon = 70000$ ; 230–260 мкм;  $\epsilon = 200$  (10–расм).



**7.2–расм.** Нефтдан олинган бензолнинг гептандаги УВ спектри.

Нефт ва газни таркибини ўрганишда УБ–спектроскопиядан турли мақсадларда фойдаланиш мумкин. Шулардан баъзиларини кўриб чиқамиз.

1. Маълум ва номаълум моддаларнинг УБ–спектрини бир хил шароитда олиб, айна моддаларнинг бир хил ёки бир хил эмаслиги исботлаш мумкин.

2. Молекула ичида водород боғланишлар боғ ёки йўқлигини аниқлашда УБ–спектрлардан фойданилади. Агар водород боғлар мавжуд бўлса, батохром силжиш кузатилади.

3. Янги модда 200–800 ммк соҳада нур ютса (тиник, бўлмаса), демак у алкан алканол алифатик амин ва эфирлар синфига мансуб бўлмайди. У ҳолда янги модда бошқа синф бирикмаси бўлади.

4. УБ–спектроскопиядан фойдаланиб, диалмашинган бензол ҳосилаларидаги ўринбосарларнинг жойланиш тартибини аниқлаш мумкин.

5. Цис,–транс–изомерларни фарқ қилишда УБ–спектрлар ёрдам беради. Транс–изомер одатда цис–изомерга нисбатан нурни кўпроқ, ютади ҳамда ютилиш чизикси тўлқин узунлиги катта соҳа томон силжиган. Шундай қилиб, УБ–спектроскопия функционал гуруҳларнинг ўзаро муносабатини, жумладан,  $-C=C-C=C-$ ,  $-C\equiv C-C\equiv C-$ ,  $C=C-C=O$ ,  $C=C-Ar$  ва бошқа оралатма боғланишларини ўрганади.

### 7.3–§. Инфрақизил (ИК) – спектроскопия таҳлил усулида нефт ва газдан олинган органик моддаларнинг тузилишини ўрганиш

Бу усул моддаларнинг кимиёвий тузилишини ва таркибий қисмининг қандай функционал гуруҳлардан ташкил топганлигини аниқлашга ёрдам беради, бу усулда таҳлил учун жуда оз миқдорда модда сарфланиши ва таҳлилнинг тез бажарилиши, яққоллиги билан бошқа усуллардан афзал туради.

Ҳар қандай бирикманинг ўзига хос инфрақизил спектри бўлгани учун бу спектр шу бирикманинг паспорти ҳам дейилади.

Ҳар бир молекулада атомлар ўзаро кимиёвий боғланган ва доимий тебранма ҳаракатда бўлади. Масалан, модда  $x$  ва  $y$  атомлардан тузилган бўлса, уларнинг тебраниши пружинасимон қисқариш ёки чўзилиш йўналишида бўлади. Бу атомларнинг тебраниши математик жиҳатдан Гук қонунига асосан қуйидаги формула бўйича топилади:

$$v = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (7.1)$$

$v$  – тўлқин сон (яъни 1 см узунликка тўғри келадиган тўлқинлар сони);

$C$  – ёруғлик тезлиги;

$f$  – боғланишларнинг константаси (доимийси);

$\mu$  – келтирилган масса.

Келтирилган масса куйидаги формула билан аниқланади:

$$\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y} \quad (7.2)$$

$m_x$  ва  $m_y$  –  $x$  ва  $y$  атомларнинг массаси.

Бунда  $f = 4\pi^2 c^2 \mu \nu^{-2}$ ; агар барча константаларнинг сон қийматларини қўйсак,  $f = 0,06 \mu \nu^{-2}$  тенгламага эга бўламиз. Мисол тариқасида  $JCI$  бирикмаси учун  $f$  ни ҳисоблаб чиқайлик. Текшириш кўрсатишича  $JCI$  учун  $\nu = 318 \text{ см}^{-1}$

$\mu$  ни  $\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$  асосида топамиз:

$$\mu = \frac{127 \cdot 36}{127 + 36} \cong 30 \quad (7.3)$$

Сўнгра  $f = 0,06 \mu \nu^{-2}$  асосида  $f$  ни ҳисоблаймиз:

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

Энди  $CO$  учун  $f$  ни топайлик.  $CO$  учун  $\nu = 2170,2 \text{ см}^{-1}$

$$\mu = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = \frac{192}{28} = 6,86 \quad (7.4)$$

$$f = 0,06 \cdot 6,86 \cdot 2170,2^{-2} = 61,6 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}} \quad (7.5)$$

Бинобарин,  $JCI$  боғланиши  $CO$  боғланишига қараганда тахминан ўттиз марта бўшдир.

Моддага электромагнит нур таъсир эттирилганда модда «**ҳаяжонланган**» ҳолатга ўтиши маълум (чунки, молекуланинг энергияси ортади) Одатда модда оптик спектр соҳасига мувофиқ, келадиган энергия ютса, унинг айланма, тебранма ва валент электронлари энергияси ортади. Айланма энергия молекуланинг айланма ҳаракатидан вужудга келади. Тебранма энергия молекуладаги атомларининг бир–бирига нисбатан тебранишидан ҳосил бўлади. Шуни унутмаслик керакки, молекула ва ундаги атомларнинг айланма–тебранма ҳаракатлари одатдаги шароитда ҳам мавжуд бўлиб, бу айланма–тебранма ҳаракат одатий ҳолатдаги ҳаракат, унга мос келадиган энергия нормал айланма ва тебранма ҳаракат дейилади. Молекулага нур энергияси берилса, унинг айланма ва тебранма ҳаракати кўпаяди, мувофиқ, равишда энергияси ҳам ортади. Берилган энергияга ҳамда модда табиатига қараб айланма ва тебранма ҳаракат кучайиш камроқ ёки кўпроқ бўлиши мумкин. Бунда молекула одатдаги тебранма (ёки айланма) энергияси ҳолатдан «**ҳаяжонланган**» тебранма (ёки айланма) энергияси ҳолатга (ёки поғонага) ўтади. Молекулада айланма ва тебранма энергия поғоналари бир нечта деб қаралади. Молекуланинг айланма энергиясини ошириш учун анча кичик энергия етарли (бу расмдан кўриниб турибди). Бу энергия оптик спектрнинг узок инфрақизил (яъни тўлқин узунлиги катта бўлган) нурлар соҳасига мувофиқ келади. Молекуланинг айланма

спектрлари унча аҳамиятли эмас. Молекуланинг тебранма энергиясини ошириш мақсадида (уни энергияси кўпроқ бўлган тебранма поғонага ўтказиш учун) унга яқин инфрақизил соҳада ётувчи (яъни тўлқин узунлиги қисқа бўлган) нур туширилади. Шуни эслатиб ўтамизки, тебраниш натижасида молекуланинг диполь моменти даврий ўзгариб турсагина молекула спектрнинг ИҚ–соҳасида нур ютади. Валент электронларини ҳаяжонланган, ҳолатга ўтказиш учун оптик спектрнинг тўлқин узунлиги яна кам кичик бўлган кўзга кўринадиган ва ультрабинафша соҳасида ётувчи нурлардан фойдаланилади.

Молекуланинг тебраниши иккита катта гуруҳга ажратилади:

1. Валент тебранишлар.
2. Деформацион тебранишлар.

Нефт ва газ маҳсулотларидан олинган органик моддалар молекуласи спектрининг бу қисми жуда мураккаб бўлиб, бу соҳадаги ютилиш (ёки ютилмаган қисм) максимумларини у ёки бу атомлар ва атом гуруҳларига хос деб хулоса чиқариб бўлмайди. Лекин бу соҳа яхлит молекулага хос бўлгани учун ундан фойдаланиб, янги модда илгаридан маълум бўлган бирор модда билан бир хил ёки ҳар хиллигини аниқлаш мумкин. Бунинг учун янги модда ва маълум модданинг спектрлари  $800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  соҳада бир–бирига таққосланади. Спектрлар айнан бир хил бўлса, ҳар иккала модда эканлиги исботланган бўлади.

Инфрақизил спектроскопиядан фойдаланиб, нефт ва газ маҳсулотлари таркибидаги моддалар тузилишини аниқлаш учун куйидагиларни амалга ошириш мумкин.

**Биринчидан:** Нефтдан ёки газдан ажратиб олинган номаълум модданинг ИҚ–спектрини маълум модда спектри билан таққослаб, уларнинг бир хиллигини исботлаш, агар спектрлар бир хил бўлмаса–ю, ҳар иккала модданинг кўпгина хусусиятлари бир–бирига яқин бўлса, бу янги модда етарли даражада тозаланмаганлигини кўрсатади. Шундай қилиб, ИҚ–спектроскопия моддаларининг тозалик даражасини аниқлашга ҳам имкон беради.

**Иккинчидан:** Турли тип боғлари бўлган изомерлари ИҚ–спектроскопиядан фойдаланиб осонгина аниқлаш мумкин, Масалан  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  формулага икки модда: этил спирт ва диметил эфир мувофиқ келади. Этил спиртда  $\text{O–H}$  боғ, диметил–эфирда эса  $\text{C–O}$  бор мавжуд. Шунингдек спирт спектрида  $\text{O–H}$ , диметил эфирда эса  $\text{C–O}$  боғнинг ютилиш максимуми кузатилади. Изомерларни билиб олишга доир яна бир мисол келтирамиз.

Нефтдан олинган ароматик моддаларни ароматик ҳалқалардаги  $\text{C–H}$  боғларнинг ясси бўлмаган тебранишлари  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$  соҳада кузатилади. Орто–диалмашинган бензол ҳосилаларида эса бу соҳа  $735\text{--}770\text{ см}^{-1}$ га мувофиқ келади. Мета– ва пара–диалмашинган ҳосилалар мувофиқ равишда  $750\text{--}810\text{ см}^{-1}$ ,  $800\text{--}860\text{ см}^{-1}$  соҳаларда максимумларга эга. Кўриниб турибдики,



диалмашилган бензол ҳосиласининг ИҚ–спектрини олиш билан унинг қайси изомер эканлиги тўғрисида хулоса чиқариш мумкин. Изомерларнинг спектрини эталон намуна билан таққослаб кўриб, аралашмадаги ҳар хил изомернинг нисбий миқдорини, ҳам аниқласа бўлади.

**Учинчидан.** Номаълум модда молекуласида қандай гуруҳлар борлиги ёки бирор молекулада реакция натижасида қандай боғлар ҳосил бўлгани (ёки йўқолгани) ИҚ–спектрда шу боғларнинг ютилиши максимумини кузатиш билан аниқланади. Масалан, N–H гуруҳ метилланса ёки ацетилланса реакция маҳсулоти спектрида N–H нинг ютилиш максимуми йўқолиб, ўрнига N–метил ва N–ацетил гуруҳларининг тавсифий частоталари пайдо бўлади. Бундан ташқари, ИҚ–спектрлардан фойдаланиб, фақат муайян гуруҳ тўғрисида эмас, балки унинг ён гуруҳлари тўғрисида ҳам маълумот олиш мумкин. Айни гуруҳнинг максимуми уни қандай атом ва гуруҳлар ўраб турганлигига қараб бир оз ўзгаради. Масалан, тўйинган альдегид ва кетонларда карбонил гуруҳ  $1705\text{--}1725\text{ см}^{-1}$  да максимумга эга бўлса, карбонил электроноакцептор (F, Cl, C=N, >C=O) гуруҳлар билан бевосита туташ бўлган ҳоллар ( $\alpha$ -галоид ёғ кетонлар ҳамда  $\alpha$ -декотонлар)да ютилиш нисбатан юқори частотали соҳа (мувофиқ, равишда  $1725\text{--}1745\text{ см}^{-1}$ ,  $1710\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ ) да кузатилади. Аксинча, карбонил электронодонор гуруҳлар (ароматик ҳалқа ёки қўшбоғ) билан боғланган ҳолларда эса, ютилиш  $20\text{--}40\text{ см}^{-1}$  кам частотали томон силжийди.

**Тўртинчидан:** Қайтар органик реакцияларни сифат ва миқдорий жиҳатдан ўрганишда ИҚ–спектроскопиядан фойдаланилади. Бунинг учун спектрдаги ютилиш жадалликлиги алоҳида компонентларнинг ютилиш жадалликлиги билан таққосланади.

**Бешинчидан:** ИҚ–спектроскопиядан фойдаланиб, молекуланинг конфигурацияси ва конформацияси тўғрисида хулоса чиқариш мумкин. Масалан, тебранганда C=C боғнинг узайиши симметрик этилен углеводородларда молекуланинг диполь моментини ўзгартирмайди. Шу туфайли транс–изомернинг спектрида C–C боғнинг ютиш максимуми бўлмайди, цис–изомерда эса мавжуд.

Циклогексаннинг конформациясини ИҚ–спектрлардан фойдаланиб аниқлаш мумкин. Экваториал C–X боғ аксиал боғга нисбатан  $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$  га катта.

**Олтинчидан:** ИҚ–спектроскопия тадқиқига яна бир мисол келтирамиз. Гидроксил гуруҳнинг ютилиш максимуми  $3500\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  да кузатилади. Гидроксил гуруҳ водород боғланиш ҳосил қилган ҳолларда ютилиш қисқа частотали соҳа томон силжийди ва ютилиш майдони кенгаяди. Водород боғланиши қанча мустакам бўлса, силжиш шунча кучли бўлади.  $3500\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  даги энсиз ютилиш максимуми одатда боғланишсиз эркин гидроксил гуруҳ учун хосдир. Агар водород боғланиш жуда мустакам бўлса (масалан, хелат бирикмалар) силжиш  $2500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  гача бўлиши мумкин.

**Еттинчидан:** Бир неча босқичда борадиган кимёвий реакцияларнинг

йўналишини ИҚ–спектрлари ёрдамида назорат қилиб туриш мумкин.

#### 7.4–§. Ядро магнит резонанси (ЯМР) усулининг назарий асослари

Ядро магнит резонанс усулини 1946 йилда Парселл ва Блох бир–биридан хабарсиз ҳолда яратдилар ва шундан сўнг кимё фанида қўллана бошлади. Маълумки, ҳар қайси ядро спин квант сони бир билан тавсифланади ва бу спинлар  $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$  қийматга эга бўлади. Агар ядрода нуклонлар сони жуфт бўлса – ( $C^{12}, O^{16}$ ) умумий спин квант сони нолга тенг бўлади. Агар уларнинг сони тоқ бўлса ( $F^{19}, C^{13}$ ) умумий спин квант сони  $+\frac{1}{2}$  ёки  $-\frac{1}{2}$  қийматга эга бўлади. Умумий спин квант сони 0 нолга тенг бўлган ядро магнит майдонида бир энергетик ҳолатда бўлади ( $2 \cdot 0 + 1$ ). Бундай ядролар ЯМР–спектроскопия учун объект бўла олмайди. Ядронинг спини  $\frac{1}{2}$  ( $H^1, C^{13}, F^{19}, P^{31}$ ) бўлса, ядро ташқи магнит майдонида 2 та энергетик ҳолатда туради.

Шунга қараб ядрода мусбат заряд ҳам турлича тақсимланади. Зарядли ядро ўз ўқида айланганда магнит моментига эга бўлади. Бундай ядроларнинг хоссаларини ЯМР усулида текшириш мумкин. Ядрога радио нурланиш берилганда энергия ютилиб, бир магнит–энергия даражадан иккинчи магнит–энергия даражага ўтади. Бор қоидасига асосан биринчи ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш учун:

$$\Delta E = h\nu = M \cdot g \cdot H \quad (7.6)$$

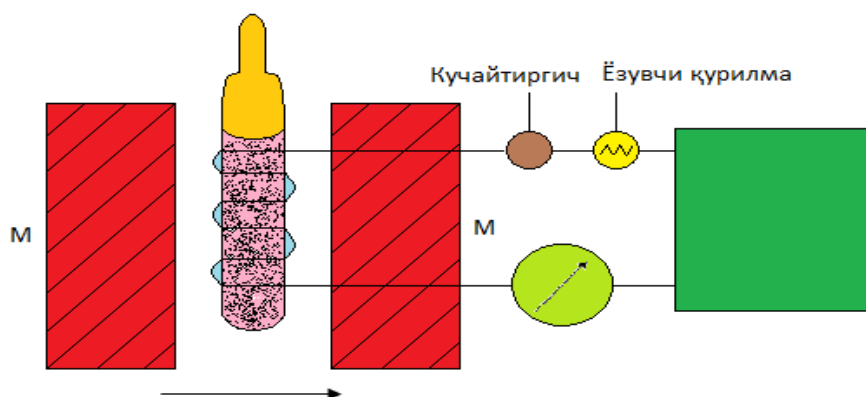
энергия талаб қилинади. Бу ерда  $H$ –майдон кучланиши  $M$ –Бор магнетони,  $g$ – ажралишнинг спектроскопик омили.

Шундай қилиб, моддаларни ядромагнит резонанс усулида текширишда текширалаётган моддага кучли магнит майдонига тик равишда клистрон (генератор) ёрдамида маълум такрорликда радио тўлқин берилади. Юқоридаги тенгламага мувофиқ,

$$\nu = \frac{M \cdot gH}{h} \quad (7.7)$$

$H$ –нинг маълум қийматида тенгламанинг ўнг тамони  $\nu$  га тенг бўлади, яъни тенглама шarti бажарилади. Бунда магнитланган модда томонидан радиотўлқин (энергия) ютилади. Бу ҳол шкалада максимумлар шаклида намоён бўлади. Шкала  $\tau$  бирлигида белгиланиб, 1 дан то 10 гача бўлинган бўлади. Шкаланинг узунлиги майдон деб ҳисобланса, 1 дан то 5 гача бўлган масофа кучсиз ва 5 дан 10 гача бўлган масофа кучли майдон деб юритилади. Кучсиз майдонда гидроксил –  $OH$ , карбоксил –  $COOH$ , альдегид  $R-COOH$ , бензол  $C_6H_6$ , сув  $H_2O$  даги протонлар акс этади. Кучли майдонда эса метин –  $CH$ , метилен –  $CH_2$  ва метил  $CH_3$  протонлари акс этади. Шу билан бирга протонларга молекуладаги қўшни протонлар ва

бошқа функционал гуруҳлар таъсир этади, натижада шкалада протонларнинг кўриниши ҳар хил бўлади. Масалан ажратилган метил гуруҳ бўлса, унинг учта протони шкалада битта чўққили уч протонга тенг бўлган синглетга эга бўлади. Агар метил гуруҳнинг ёнидаги углеродда битта протон бўлса унинг таъсирида иккита чўққили уч протонга уч протонга тенг бўлган дублет ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ЯМР усули молекуладаги водород атомларининг сонини ва қандай ҳолатда жойлашганлигини яққол кўрсатиб, бирикманинг тузилишини аниқлашда катта ёрдам беради.



7.3–расм. ЯМР–спектрометрнинг умумий кўриниши

Лекин ана шу кичик миқдор, энергия ( $\Delta E$ ) модданинг радио частотали тўлқин ютиши ва уни кўзатиш учун кифоя. Поғоналар энергияларининг фарқи ташқи майдоннинг кучланганлигига тўғри пропорционалдир.

$$\Delta E = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi} \quad (7.8)$$

Бунда:  $h$  – Планк доимийси,  $J$ – пропорционаллик коэффиценти,  $H_0$ – ташқи майдон кучланганлиги,

$$E = h\nu \text{ бўлгани учун } h\nu = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi} \text{ ёки, } \nu = \frac{J \cdot H_0}{2 \cdot h} \quad (7.9)$$

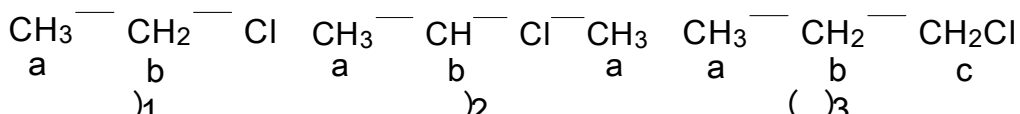
(7.9) тенглама ядро магнит резонанси (ЯМР) нинг асосий тенгламасидир. Ядро магнит резонансини кузатиш учун модда ампулага солиниб, юқори кучланишли доимий магнит майдонига киритилади (7.3–расм). Ампулага галтак ўралган бўлиб, ундан радио частотали ўзгарувчан ток ўтказилади. Токнинг частотасини генератордан ўзгартириб туриш мумкин. Ампулага ўралган ғалтакдан ўтган ток ўзгарувчан магнит майдони ҳосил қилади, Энергия модда томонидан ана шу майдон кўринишида ютилади. Генератордан берилаётган частота ( $\nu$ ) ни ошира бориб уни шундай қийматга етказиш мумкинки, бу қиймат (7.9) тенгламани

қаноатлантиради. Ана шу пайтда модда энергия ютади. Одатда бунда резонанс вужудга келди дейилади. Модда энергия ютганда занжирдаги ток камайиб кетади. Энергия ютилиши тугагандан кейин, занжирдаги ток асли ҳолига қайтади. Энди частотанинг ҳар қандай ўзгартирилиш моддага таъсир қилмайди. Спектрдаги чўққи (чўққи) сигнал дейилади. Частота ( $\nu$ ) доимий қолдирилиб, магнит майдони кучланганлиги ( $H_0$ ) ўзгартирилади. ( $H_0$ ) қиймати (7.9) тенгламани қаноатлантирганда резонанс кузатилади. Ҳозир 40,60,100 Мгц (мегагерц  $10^6$  герц) частотада ишлайдиган спектрометрлар мавжуд.

Ядро магнит резонанси (ЯМР)–спектрлар одатда эритмаларда (модда суюқ бўлса, шу ҳолича) олинади. Эритманинг концентрацияси 5–20 % атрофида бўлади. Спектр олиш учун зарур бўлган модда миқдори 25–30 мг. Эритувчи сифатида ЯМР–спектр бермайдиган ( $CCl_4CSi$ ) ёки бошқа органик бирикмалар (резонанс бермайдиган соҳада энергия ютувчи моддалар ( $CDCl_3$ – дейтерохлороформ) ишлатилади. Ядро магнит резонанси (ЯМР)–спектр тўртта катталиқ билан тавсифланади:

1. Сигналлар (чўққи) чўққиларнинг ўрни.
2. Сигналлар сони
3. Сигналлар жадаллиги.
4. Сигналларнинг ажралиб кетиши.

Ядро магнит резонанси спектрлардаги сигнал (чўққи) чўққилар сони турлича бўлади. Спектрдаги чўққилар сонини турлича ўраб олинган протонлар белгилайди. Бошқача айтганда, бир хил типдаги протонлар битта чўққи беради. Масалан, спектрда бешта бўлса, шу модда молекуласидаги водород атомлари беш хил деймиз. Бир хил ўраб олинган протонлар (яъни бешта частотада резонанс берувчи) эквивалент протонлар дейилади. Ҳар хил ўраб олинганлари эса (турли частотали энергиялар ютувчи) ноэквивалент протонлардир:



(1) да метил гуруҳидаги учта протон (а), метилен гуруҳидаги иккита протон (б) эквивалентдир. Шунингдек, (2) да олти протон (а, а) ўзаро эквивалент ва ҳоказо.

**Ядро магнит резонанси спектроскопиясида (ЯМР) сигналлар жадаллиги.** Магнит эквивалент протонлар битта чўққи беришини кўриб ўтдик. Хўш, унда эквивалент протонлар сонини нима белгилайди? Ҳар қайси сигнал жадалликлари чўққининг сонига пропорционалдир. Лекин чўққилар баландлигини ўлчаш ишончли эмас, чунки бу жадалликлик бошқа омилларга ҳам боғлиқ, бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам одатда чўққи баландлигини унинг кенглигига кўпайтмасидан, яъни чўққи майдонини ўлчаш усулида фойдаланилади. Бу усул протонлар сонини аниқ, топишга имкон беради, ЯМР–спектрометрларга махсус электрон

қурилмалар ўрнатилган бўлади. Уни **интегратор** дейилади. Бу усулда топилган протонлар жадаллигига интеграл жадалликлик дейилади. Интегратор худди зинапоёга ўхшаш эгри чизиқ чизади. Содда қилиб бу «зина» баландлиги чўққининг кенглиги билан баландлиги ҳисобга олинган ҳолдаги баландлигидир. Зиналарнинг баландлиги протонлар сонига пропорционал. Агар модданинг формуласи бўлмаса, интеграл жадалликликларидан фойдаланиб протонлар сони қуйидагича топилади. Номаълум модда спектри интегратор ёрдамида олинади, яъни унда чўққиларнинг интеграл жадалликликлари келтирилган бўлсин. Айтайлик, модда молекуласи ўзига хос сигналлар берувчи функционал гуруҳ ( $-\text{C}=\text{O}-\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3-\text{CO}-$ ) га эга. Одатда, гуруҳлар кучсиз майдонда сигнал беради. Масалан, молекулада метокси гуруҳ бўлса унинг қаерда резонанс бериши бизга маълум. Шу сигналнинг интеграл жадалликлиги 1,5 катакка тенг дейлик. У ҳолда интеграл жадалликлиги 9,0 бўлган чўққика 6 та протон тўғри келади, Бошқа чўққилар учун ҳам шундай ҳисоблашларни бажариш кийин эмас.

## 7.5–§. Электрон парамагнит резонанс спектроскопияси

Электрон парамагнит резонанс (ЭПР)спектроскопия усулини 1944 – йилда Россия олими У.К.Завойский томонидан кашф этилди. Бу усулда дастлаб физикларнинг турли назарий моддаларини текширишга қаратилган эди. Аммо тез орада шу нарса аниқландики, ЭПР спектри параметрлари резонанс кузатилаётган модданинг таркиби ва тузилишига боғлиқ равишда ўзгаради. Бу ЭПР спектроскопиясининг парамагнит моддалар, яъни хутлашмаган (тоқ спинли) электорон тутган заррачалар (эркин радикаллар, ион радикаллар, оралиқ металлларнинг комплекс бирикмалари, триплёт ҳолатдаги молекулалар) тадқиқотига кенг қўлланишига сабаб бўлди.

ЭПР спектроскопияси ва унинг назарий тадқиқотларининг умумий кимё ва кординацион кимёда ишлатилиши тахминан 50 – йиллар бошида ривожланди. ЭПР усули комплекс бирикмаларининг эритмааги тузилиши, комплекс ҳосил бўлиш термодинамикаси ва кинетикаси, лигандларнинг марказий ионга боғланиши, металл – лиганд боғларининг табиати, уларнинг бир – бирига ўзаро таъсири магнит хусусиятлари каби муаммоларни тушунтириш учун жуда керакли саналади. Анорганик кимё ва умумий физика курсидан маълумки ёруғлик ҳам заррача, ҳам тўлқин хусусиятларига эга.

$$c = \lambda \nu \text{ ёки } \lambda = c / \nu$$

$c$  – тўлқин тезлиги,  
 $\lambda$  – тўлқин узунлиги,  
 $\nu$  – тўлқин частотаси

Ёруғлик ва электромагнит тўлқинлари учун  $C$  – ўзгармас катталиқ (300000 км/с). Демак,  $C=Const$  бўлса, (1) тенгламага мувофиқ тўлқин узунлиги ва частотаси ўзаро тескари боғланган катталиқлардир, яъни  $\lambda$  ошса,  $\nu$  камаяди. Турли хил электромагнит тўлқинлар (ёки нурлар) тўлқин узунлиқларининг  $\lambda$  ортиб бориши тартибида жойлаштирилса, электромагнит спект ҳосил бўлади.

Электромагнит спектрдаги ҳар қандай нур мкайян энергияга эга бўлади ва бу катталиқ унинг частотасига пропорционалдир:

$$E = h\nu$$

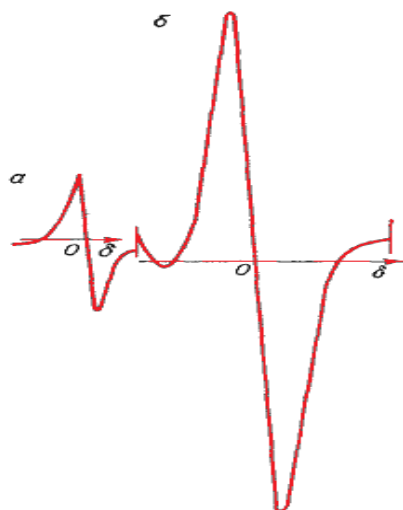
$h$  – домийси,  $6,625 \cdot 10^{-34}$  х/Гц

Моддага туширилган нур ундан ўтиб кетиши ёки ютилиши мумкин. Энергия ютилганда модда молекуласитурли ўзгаришларга учрайди. Энг қисқа тўлқинли  $\gamma$  – нурлар (радиоактив нурлар) ядроларнинг энергетик ҳолатини ўзгартиради (гамма резонанс спектроскопияси). Гамма – нурларга нисбатан каттароқ тўлқин узунлигига эга бўлган, рентген нурлари атомларнинг ички, ядрога яқин қаватдаги электронлар энергияси ўзгартиради (рентгеноспектроскопияси). Ультрабинафша ва кўзга кўринадиган нурлар таъсиридамолекула ва атомларнинг валент электронлари энергетик ҳолатлари ўзгаради (УБ– ва электрон спектрлар). Инфрақизил нурлар молекуладаги атомларни тебрантилади (ИК – ёки тебраниш спектрлари).

Катта тўлқин узунлиги ва кичик энергияли радиотўлқинлар ядро (ЯМР) ва электрон (ЭПР) спинларининг энергетик ҳолатини ўзгаритради. Демак, ЭПР спектроскопияси электронларнинг магнит ҳолатини ўзгартирадиган радиотўлқинлар ютилишини ўлчашга асосланган усулдир. ЭПР спектрлари кузатилишининг асосий шарти – ўрганиладиган модда таркибида жуфтлашмаган электроннинг бўлиши лозим.

ЭПР спектроскопиясининг қўлланиш соҳалари жуда кўп ва хилма – хил: медицина, биокимёвий, анорганик, аналитик, координацион кимё, геологик изланишлар.

Демак ЭПР спектрлари ютилиш энергияси интенсивлигининг катта кичиклиги таъсир этаётган ташқи магнит майдон кучланганлигига тўғри пропорционал деб қараш мумкин. ЭПР спектри ютилиш линиялари кенг полосали ва ҳар доим яхши ажралгани учун уларнинг биринчи ҳосиласини ёзиш тажрибада қабул қилинган. Бунда максимум нуқталари абсцисса ўқи билан кесишган жойда белгиланади, спектрининг ажралмаган туташ ютилиш чизиқлари аоҳида линиялар сифатида абсцисса ўқи билан кесишмасдан, унинг юқори ва пастки томонидан қайд этилади (7.4–расм), ҳамда спектрдаги максимум линияларнинг сонини аниқлаш имконияти туғилади.



#### 7.4–расм. Эталон ва нефтнинг ЭПР спектри

Моддани ЭПР спектрини олиш учун текшириладиган моддага кучли магнит майдонга эга бўлган юқори частотали генераторда туширилади. ЭПР спектри якка сигнални намоён қилади, унинг интерперетацияси парамагнит маркази сони  $N_x$  билан ҳисобланади. Парамагнит марказ сони қуйидаги формула билан ҳисобланади.

$$N_x = N_{эм} \cdot I_x \Delta H^2 x / (I_{эм} \cdot \Delta H_{эм} \cdot m)$$

Синглет сигналлари қайд этишда спектрометрнинг ишлаш шароитига кўра уларнинг шакли ҳар хил бўлади. Лоренц линиялари шакли Гаусс линиялари шаклига нисбатан ўткирроқ максимумга ва узунроқ «қанотлар»дек ёзилади. Органик радикаллар одатда Гаусс линиялари шаклида, парамагнит комплекс бирикмалар спектрлари Лоренц линиялари шаклида, ёзилиши мақсадга мувофиқ. ЭПР спектрларидаги линиялар интенсивлиги уларнинг бирор муайян характеристикаси бўлмасдан, балки шу линиялар орасидаги масофа релаксацион жараёнларига боғлиқ равишда ўзгарувчан ва модданинг электрон, геометрик тузилишини аниқлайдиган катталиқдир.

Стандарт ЭПР спектрометрлари асосан  $x$  – диапазон ( $\lambda = 3$  см,  $\nu \cong 9500$  МГц,  $H_0 \cong 3400$  Э) ва  $Q$  диапазон учун ( $\lambda < 1$  см  $\nu \cong 35000$  МГц,  $H_0 \cong 12000$  Э) мўлжаллаб чиқарилди. Қисқа тўлқинли спектрометрли қаттиқ ҳолатдаги моддалар билан паст ҳароратда ишлашга, каттароқ тўлқин узунлиқдаги спектрометрлар эритмадаги моддаларни ўрганишга мўлжалланган.

### 7.6-§. Масс–спектрометрия таҳлил усули

Ҳозирги замон кимёсида масс–спектрометрия усули катта аҳамиятга эга бўлиб, бу таҳлил усули нефт ва газ маҳсулотларидан олинадиган

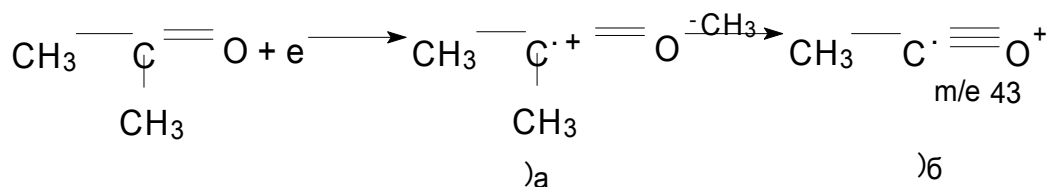
моддаларнинг сифатини ва молекуляр массасини аниқлашга имкон бериши билан бирга: ультрабинафша (УБ), инфрақизил (ИК), ядро магнит резонанси (ЯМР) усулларида олинган маълумотларни тўлдиради.

Масс–спектрометрия моддани текширишнинг шу модда массасини (кўпинча, массанинг зарядга нисбати  $m/e$  ни) ва текширилаётган моддадан олинадиган ёки ўрганилаётган аралашмада бор бўлган ионларнинг нисбий миқдорини аниқлашга асосланган усулдир. Бу усулда модда масс–спектрал асбоблар ёрдамида текширилади.

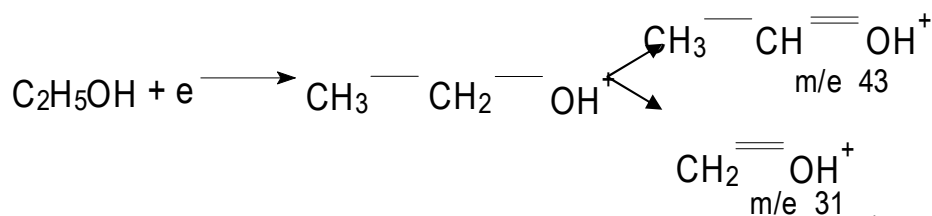
Масс–спектрометрия усули билан молекуладаги функционал гуруҳлар молекуланинг қайси жойида жойлашганлигини, айниқса, молекуланинг ташқарисига жойлашган ён занжирларни аниқлаш мумкин. Бу усул билан нефтдан олинган янги бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда айниқса аҳамиятли бўлиб, таҳлил учун оз миқдорда (1–2 миллиграмм) модда сарфланади ва қисқа вақт ичида маълумот олинади.

Текширилаётган модда газ, суюқ, қаттиқ бўлишидан қатъий назар, улар паст ҳароратда буғ ҳолатига ўтказилади. Сўнгра электрон оқими билан молекулага кучли зарба берилади, натижада молекула электрон чиқариб, мусбат зарядли заррачага айланади. Бу заррачалар магнит майдонига таъсир этиб, коллектор орқали ҳисобга олинади.

Масалан, ацетон молекуласига электронлар оқими таъсир этирилганда дастлаб у мусбат зарядли заррача (а) га айланади, сўнгра метил радикал чиқиб кетиб 43  $m/e$  массасига эга бўлган заррача (б) ҳосил бўлади.



Этил спиртининг парчаланиши қуйидаги схема бўйича икки йўналишда кетади:



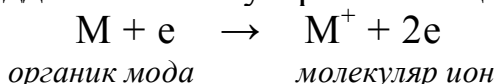
Биринчи йўналишда бир атом водородини йўқолиб 45  $m/e$  массасига эга бўлган масса, иккинчи йўналишда метил гуруҳ йўқотиб 41  $m/e$  массага эга бўлган масса ҳосил қилади.

Бошқача айтганда масс–спектрометрия газ ҳолатидаги моддани чуқур вакуумда ( $10^{-7}, 10^{-9}$  мм. симоб устунида) электронлар оқими билан бомбардимон қилиб парчалаш ва ҳосил бўлган ион–«бўлак»ларни таҳлил



қилишга асосланган. Одатда электронлар оқими энергияси 50–70 электрон-вольт (эв.) атрофида бўлади. Бу энергия ионланиш энергиясидан ва молекуладаги боғларни узиш учун керакли энергиядан анча кўп. Бомбардимон қилаётган электронлар таъсирида моддадан битта электрон ажралиб чиқади. Бу электрон гетероатомнинг умумлашмаган жуфтнинг ёки қўшбоғ, ёхуд ароматик системанинг битта электрони бўлиши мумкин.

Натижада молекуляр ион деб аталувчи катион ( $M^+$ ) ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган ион ( $M^+$ ) нинг молекуляр массаси дастлабки органик модданинг молекуляр массаси билан бир хил бўлиши ўз-ўзидан тушунарли. Шундай қилиб бир вақтнинг ўзида модданинг молекуляр массаси ҳам шаклланади:



Сўнгра ҳосил бўлган молекуляр ион ( $M^+$ ) нинг бир қисми, баъзан ҳаммаси парчаланади. Айрим ҳолларда нейтрал молекулалар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Қизиги шундаки, ионлар, асосан, мусбат бир зарядлидир.

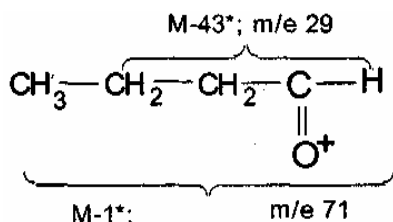
Камдан-кам ҳолларда мусбат икки ва манфий зарядли бўлиши кузатилади. Электронлар чуқур вакуумда бомбардимон қилинган учун ионлар кам ҳосил бўлади. Бу эса, ўз навбатида спектрнинг мураккаблашиб кетмаслиги таъминлайди. Таҳлил қилинадиган модданинг жуда кам миқдори ( $1\text{мг}$  ва ҳатто  $10^{-3}\text{ мг}$ ) масс-спектрометрияни физик усуллар ичида олдинги ўринлардан бирига кўяди.

Ионлар аралашмасида қайси ион миқдори кўп бўлса, унга мувофиқ келадиган чўққи шунча баланд бўлади. Масс-спектрдаги энг баланд чўққили асосий ион дейилади (30–расм). Масс-спектрлар график усулда ифодаланганда асосий ионнинг жадаллиги 100% деб қабул қилиниб, бошқа ионларнинг жадаллиги шунга нисбатан ҳисоблаб топилади.

$$\frac{65 \cdot 100}{80} = 81,3\%$$

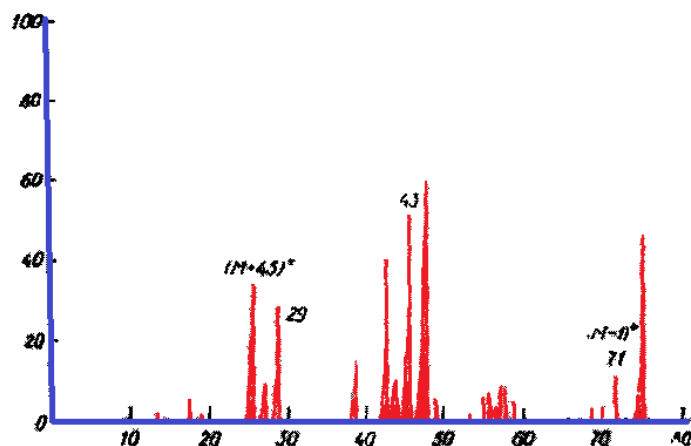
Масалан асосий ион  $m/e 80$  чўққининг баландлиги  $80\text{ мм}$  бўлсин. Жадалликлиги жиҳатидан иккинчи ўринда турувчи ион учун бу қиймат  $65\text{ мм}$  га тенг дейлик. У ҳолда кейинги ион жадалликлиги

қийматга тенг бўлади. Нисбий жадалликликни ордината ўқига, масса сонларини эса абсцисса ўқига қўйиб, масс-спектрнинг график тасвири ҳосил қилинади. 31–расмда ана шу усулда чизилган мой альдегиднинг масс-спектри келтирилган. Спектрдаги жадаллик чўққиларининг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин.



Масс-спектрдаги жадаллик ион  $m/e 44$  (100%) дир.  $m/e 29$  ( $M - 43$ ) ҳам  $\sim 55\%$  ни ташкил қилади. Молекуляр ион  $m/e 72$  ( $M^+$ ) нинг жадалликлиги ҳам

анча юқори (~ 75%,  $m/e$  71 ( $M - 1$ ) ион жадалликлиги ~ 10%. Шундай қилиб, мой альдегид молекуласининг 75 %и ўзгаришсиз қолади (молекуляр ион ҳолида). Қолган қисми эса C–C, C–H боғлар бўйича парчаланadi. Молекуляр ионнинг парчаланишидан ҳосил бўлган майда бўлақлар кўпинча фрагментлар, бу жараённинг ўзи эса фрагментланиш деб аталади.



7.5–*расм.* Мой альдегиднинг масс–спектри.

Баъзан молекуляр ион ( $M$ ) максимал жадалликга эга бўлади. Абсцисса учининг ўнг томонидан энг четки чўққи молекуляр ионга мувофиқ келади деб қараш мумкин эди. Кўп ҳолларда ҳақиқатдан ҳам шундай. Лекин гоҳо четланиш кузатилади. Молекуляр ион спектрда умуман бўлмаслиги ҳам мумкин, яъни у тўла фрагментланишга учраган.

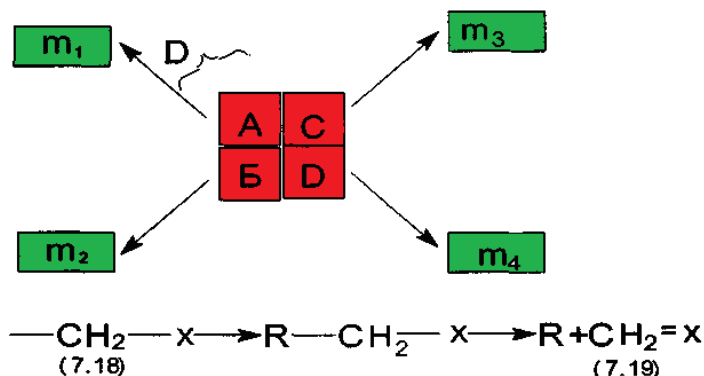
Баъзан спектрда ( $M+1$ ), ( $M+2$ ) каби ионлар ҳам иштирок этади. Уларнинг ҳосил бўлишига сабаб изотоплардир. Масалан, бензол спектрида  $C_6H_6^+$  формулага мос келувчи молекуляр ион ( $M^+$ ;  $m/e$  78) билан биргаликда  $M + 1$  ( $m/e$  79) ва  $M+2$  ( $m/e$  80) чўққилар ҳам мавжуд. Биринчиси ( $m/e$   $C_5^{13}C_2H_6^+$  ва  $C_6H_5D^+$ , иккинчиси эса ( $m/e$  80)  $C_4^{13}C_2H_6^+$ ,  $C^{13}_5CH_5D^+$ , ва  $C_6H_4D_2^+$ , ионлар ҳисобига вужудга келади. Лекин бирикмаларга оғир изотоп ( $^{13}C$ ,  $D$ ) лар миқдори кам бўлгани учун  $M+1$  ва  $M+2$  чўққилар жадалликлиги кам бўлади. Бензолдаги чўққилар жадалликлиги кам бўлади. Бензолдаги бу чўққилар жадалликлиги мувофиқ равишда 6,58 ва 0,18 % га тенг. Оғир изотопнинг молекуладаги миқдори қанча кўп бўласа,  $M+1$  ва  $M+2$  ионларнинг жадалликлиги шунча юқори бўлади.

Савол туғилади: масс–спектрда  $M+1$ ,  $M+2$ ,  $M+3$  ионлар бўлса, молекуляр ионни қандай аниқлаш мумкин. Спектр охиридаги чўққилар (максимумлар) ичида молекуляр ионни билиб олиш кийин эмас. Одатда нисбатан жадалликлиги юқори бўлган чўққи  $M^+$  га мувофиқ келади.  $M+1$  ва  $M+2$  чўққиларни ҳосил қилувчи оғир изотопларнинг нисбий миқдори кам бўлгани учун  $M+1$  ва  $M+2$  чўққиларнинг жадалликлиги деярли барча ҳолларда жуда паст бўлади (хлор ва бром алмашинган бирикмалар бундан

мустасно). Иккинчидан, фараз қилайлик бирор бирикма учун ( $M^+$   $m/e$  44 бўлсин. У ҳолда бу қандай модда? Бу масса (44 у.б) га  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4O$ ,  $C_3H_8$  каби моддалар мувофиқ келади. Спектри олинган модда шуларнинг қайси биттаси эканлигини топиш учун шу бирикмаларнинг ҳар қайсиси учун  $M+1$  ва  $M+2$  ларнинг  $M$ га нисбатан жадалликлиги назарий йўл билан ҳисоблаб чиқилади. Ҳисоблашлар оғир изотопларнинг табиатдаги нисбий миқдоридан фойдаланиб амалга оширилади. Шу усул билан олинган назарий натижалар қуйидаги жадвалда келтирилган.

Масалан, спектрдаги  $M^+$  нинг жадалликлиги  $M^+$  га нисбатан 1,16%;  $M+2$  ники эса 0,40% бўлсин. У ҳолда бу сонлар жадвалдаги  $CO_2$  нинг кўрсаткичларига мувофиқ, келади. Демак, биз спектрини олган модда карбонат ангидрид экан.

Изотоплардан масс–спектрометрияда бошқача ҳам фойдаланилади. Кўп ҳолларда айти чўққика мувофиқ, келувчи ион молекуланинг қайси қисмидан ҳосил бўлганлигини аниқлаш учун изотоплар  $^{13}C$ ,  $^{13}S$ ,  $^{34}S$ ,  $D$  – (дейтрий) молекулага атайин киритилади. Масалан бирор молекула (I) нинг парчаланишидан спектрда кузатиладиган ионлар ( $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$ ) нинг биттаси, айтилик,  $m_1$  молекуланинг қайси қисми (A, B, C ёки D) дан ҳосил бўлиши аниқлаш учун молекуланинг A–1 қисмидаги водород атомларидан биттаси дейтерийга алмаштирилади ва яна спектр олинади.



Агар спектрдаги  $m_1$  ионга мувофиқ келадиган чўққи битта бирлик ўнгга (яъни  $m_1 -H +D$ ) силжиса, тахмини тўғри чиққан бўлади. Кўпинча молекуланинг у ёки бу қисмига оғир изотоплар ўрнига турли гуруҳлар ( $CH_3^-$ ,  $C_2H_5^-$ ,  $CH_3COO^-$ ) киритилади. Бунда молекуланинг шу қисмидан ҳосил бўлган чўққилар мувофиқ равишда 15, 29, 59 бирлик ўнгга силжийди. Масс–спектрометрияда бу усул (яъни муайян мақсадни кўзлаб молекулага изотоплар киритиш) дейтеронишон дейилади. Дейтеронишон жуда кўп қўлланиладиган самарали усул ҳисобланади.

Масс–спектрда кўпинча массаси каср сонга тенг бўлган ионлар кузатилади. Бу ионларга мувофиқ, келадиган чўққилар энига чўзилган (нозик эмас), жадаллиги эса кам бўлади. Бундай ионлар метастабил ион ёки чўққилар дейилади. Метастабил чўққилар ҳосил бўлишининг сабаби қуйидагича: бомбардимон қилиш камерасида кўпинча беқарор ионлар ҳосил бўлади. Бу ионлар масс–спектрометрнинг тезлаштирувчи электр майдонида

ҳаракат қилаётганда парчаланеди. Ундан нисбатан кичик  $m/c$  га эга бўлган ионлар нейтрал молекула ҳосил бўлади. Парчаланиш ион магнит майдонига кирмасдан содир бўлади. Спектрда ҳар иккала (парчаланган ва ҳосил бўлган) ионлар чўққилари ўртасида (ўзи аслида, йўқ) массаси каср сонга тенг бўлган тенг бўлган метастабил ион чўққии кам намоён бўлади. Бу чўққи баъзан «ёлғон» чўққи дейилади. Агар ҳосил бўлган ион массаси ( $m_2$ )нинг квадрати парчаланган ион массаси ( $m_1$ ) га бўлинса, метастабил ионнинг массаси келиб чиқади. Масалан, аллил эффирининг масс–спектрида учта нормал чўққи ( $m/e$  29;  $m/e$  28;  $m/e$  27) билан бир каторда «ёлғон» чўққи ( $m/e$  25,1) кам учрайди.

Шунга кўра  $\frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{27^2}{29} = 25,1$ . Бундан жуда муҳим хулоса чиқариш мумкин: демак, массаси  $m/e$  27 га тенг ион  $m/e$  29 бўлган иондан ҳосил бўлади ( $m/e$  28 дан эмас). Дарҳақиқат,  $\frac{(27)^2}{28} \neq 25,1$  шунга ўхшаш, бундай нормал чўққи ( $m/e$  43;  $m/e$  58) лар ва метастабил чўққи ( $m/e$  31,9) ҳосил қилади. Метастабил ион  $58 \rightarrow 43$  нинг парчаланишидан ҳосил бўлган дейиш мумик, чунки

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

Кўриниб турибдики: масс–спектрда метастабил ионларнинг бўлиши парчаланишнинг у ёки бу йўналишида борганлигидан далолат беради, шунинг учун ҳам метастабил ионлардан фрагментланиш схемасини тузиш (қайси ионлар қайси қисмлардан ҳосил бўлганлигини аниқлаш)да фойдаланилади. Парчаланаётган ( $m_1$ ) ва ҳосил бўлган ( $m_2$ ) ионлар массаси ўртасидаги фарқ зарядсиз фрагмент (нейтрал молекула ёки радикал)нинг массасига мувофиқ келади. Биз кўрган мисолларнинг биринчисида бу фрагмент иккита водород атоми ёки водород молекуласи ( $29-27=2$ ), иккинчисида эса метил радикали ( $58-43=15$ ) дир.

## 7.7–§. Хроматографик таҳлил усулининг назарий асослари

Нефт ва газ маҳсулотларидан олинган кимёвий бирикмаларни ажратиш, таҳлил қилиш ва уларнинг хоссаларини текширишнинг кимёвий, физикавий ва физик–кимёвий усуллари орасида хроматографик таҳлил усуллари муҳим ўринни эгаллайди.

Хроматографик таҳлил усуллари соддалиги, самараворлиги, танловчанлиги, тезкорлиги, шунингдек, уни бошқа физик–кимёвий усуллар билан биргаликда автоматлаштириш мумкинлиги туфайли кенг тарқалган.

Хроматография усулларининг ўзига хос хусусияти уларнинг универсаллигида бўлиб, турли концентрацияларда олинган анорганик ва органик қаттиқ, суюқ ҳамда газсимон моддаларни ажратиш ва аниқлашга имкон беради. Бу усулларнинг яна бир муҳим томони шундаки, улар ёрдамида хоссалари бирбирига яқин бўлган бирикмаларни тўла ва осон ажратиш мумкин.

Хроматография текширилувчи объектларни сифат ва миқдорий таҳлил қилишга, моддаларнинг физик–кимёвий хоссаларини ўрганишга, технологик жараёнларни назорат қилиш ва автоматик бошқаришга имкон беради. Кейинги вақтларда хроматография атроф муҳитни назорат қилишнинг асосий усулларидан бири бўлиб қолди.

Хроматографияга биринчи бўлиб рус ботаник олими М.С. Цветнинг тадқиқотлари ва унинг 1903 йилда босиб чиқарилган «Адсорбцион ҳодисаларнинг янги категорияси ва уларнинг биокимёвий таҳлилда қўлланилиши» номли мақоласи асос солди.

Ўзи таклиф этган усулнинг асосларини Цвет қуйидагича таърифлайди: «Аралаш эритма адсорбент устуни орқали филтрланганда пигментлар турли рангдаги алоҳида зоналарга ажралади. Мураккаб пигментнинг турли таркибий қисмлари спектрдаги ёруғлик нурлари сингари адсорбент устунда маълум қонуният асосида бири–биридан ҳар хил рангли қаватма–қават бўлиб ажралади ва уларни сифат жиҳатдан аниқлаш имкони туғилади. Бундай рангбаранг препаратни мен хроматограмма деб, тегишли усулни эса хроматографик усул деб атадим».

Моддаларни хроматографик ажратиш усуллари сорбция жараёнларига асосланган. Бу ерда сорбция деганда газ, буғ ёки эриган моддаларнинг қаттиқ ёки суюқ ютувчиларга (сорбентлар) ютилиши тушунилади. Тескари жараён десорбция дейилади. Сорбция тушунчаси умумий бўлиб, у адсорбция (фазанинг сиртига ютилиш) ва абсорбция (фазанинг ҳажмига ютилиш) дан иборат.

Сорбцияни икки йўл билан: статик ва динамик шароитда амалга ошириш мумкин. Статик сорбция иккала фазанинг нисбий ҳаракатсиз ҳолатида рўй берувчи сорбцион жараён бўлиб, модданинг фазалар орасида тақсимланиш мувозанати қарор топиши билан яқунланади. Динамик сорбция ҳаракатчан фаза ҳаракатсиз фазага нисбатан бир йўналишда силжийдиган сорбцион жараёндир. Моддалар аралашмасини хроматографик ажратиш усули динамик сорбция жараёнига асосланган. Барча хроматографик усулларнинг моҳияти шундаки, таркибий қисмларга ажратиладиган модда ҳаракатчан фаза (суюқ ёки газсимон) билан биргаликда ҳаракатсиз сорбент (ҳаракатсиз фаза) қатлами орқали ўтади, ютилиши турлича бўлгани учун сорбент орқали турлича тезликда ўтади. Аралашмаларни ажратишнинг баъзи турларидан фарқли равишда

хроматографик усулларнинг ўзига хос хусусияти сорбция ва десорбция жараёнларнинг сорбентнинг янги қатламларида кўп марта такрорланишидир. Бу эса ажратишнинг жуда самарали бўлишини таъминлайди. Демак, хроматография аралашмаларни ажратишнинг динамик, сорбцион усули бўлиб, у моддаларни икки фаза орасида тақсимланишига асосланган (фазалардан бири ҳаракатчан бўлиб, иккинчиси кўзғалмас) ва сорбция ҳамда десорбция жараёнларининг кўп марта такрорланиши билан боғлиқ.

Хроматографик усулларни классификациялашнинг турли йўллари мавжуд.

1. Кўзғалмас ва ҳаракатчан фазаларнинг физик табиатига қараб суюқлик хроматографияси (ҳаракатчан фаза суюқ бўлганида) ва газ хроматографияси (ҳаракатчан фаза газ бўлганида). Суюқлик хроматографиясини ўз навбатида кўзғалмас фазанинг агрегат ҳолатига қараб қаттиқ–суюқ фазали хроматографияга (ҚСХ) (кўзғолмас фаза қаттиқ модда) ва суюқ–суюқ фазали хроматографияга (ССХ) (кўзғалмас фазаси суюқлик) ажратиш мумкин. «Суюқлик–суюқлик» хроматографияси (ССХ) кўпинча, тақсимловчи хроматография, деб юритилади.

Газ хроматографияси кўзғалмас фазанинг агрегат ҳолатига қараб «газ–адсорбцион» (ГАХ) ва «газ–суюқлик» хроматографиясига (ГСХ) ёки газ тақсимловчи хроматографияга бўлинади.

2. Сорбция механизмига қараб хроматография молекуляр ва хемосорбцион хроматографияга бўлинади. Молекуляр хроматографияда кўзғалмас фаза (сорбент) билан ажратилаётган аралашманинг таркибий қисмлари орасидаги ўзаро таъсир кучлари табиати бўйича молекулалараро Ван–дер–Вальс кучларидир. Хемосорбцион хроматографияга ион алмашиш, чўктириш, комплекс ҳосил қилиш (ёки лиганд алмашиш), оксидланиш–қайтарилиш хроматографияси киради. Хемосорбцион хроматографияда тегишли кимёвий реакциялар сорбцияга сабаб бўлади.

3. Хроматографиялаш усуллари бўйича фронтал, очилтириш (элюент) ва сиқиб чиқариш хроматографияларига бўлинади. Таҳлилий кимёда кўпинча, очилтириш усули қўлланилади.

4. Бажариш техникаси бўйича колонкали (найли) хроматография (кўзғалмас фаза найда жойлаштирилган) ва юза қоғоз хроматографияси ҳамда юпқа қатламли хроматографияларга (кўзғалмас фаза сорбент қоғоз варағига ёки шиша ва металл пластинкага юпқа қатлам қилиб жойлаштирилган) ажратилади.

Хроматографик таҳлилнинг моҳияти қуйидагилардан иборат. Колонкага (сорбентнинг юпқа қатламига, ёки қоғоз лентага) ажратиладиган аралашмадан озгина (кўзғалмас фаза сиғимидан жуда кичик ҳажмда) солинади. Аралашманинг таркибий қисмлари сорбентнинг юқори қатламларида (текис юзадаги хроматографияда эса намуна

солинган жойда) ютила бошлайди. Бунда яхши ютилмайдиган компонент колонка бўйлаб кейинги қатламларга (қоғозда доғнинг чеккалари томон) яхши ютиладиганларига нисбатан каттароқ тезлик билан ўтади. Дастлабки хроматограмма ҳосил бўлади, унда аралашма таркибий қисмларга ҳали тўлиқ ажралмаган бўлади. Аралашмани таркибий қисмларига тўлиқ ажратиш учун дастлабки хроматограммани очилтириш (аралашма таркибий қисмларини эритувчида эритиш) керак. Бунинг учун хроматографик колонка бирор эритувчи билан ювилади. Хроматограмма очилтирилганда аралаш зоналар алоҳида зоналарга ажралади, уларнинг ҳар бирида алоҳида модда бўлади, кейин бу зоналар колонка бўйлаб аралашиб кетади.

Бунда кўзгалмас ва ҳаракатчан фазалар орасида тақсимланиш коэффициенти катта бўлган моддалар колонка бўйлаб тезроқ ҳаракатланади ва колонка ҳаракатчан фаза билан етарли даражада ювилганда колонкадан биринчи бўлиб чиқади. Колонкадан чиқаётган элюат фильтрат таркибида аралашманинг алоҳида компонентлари бўлади, уларни бирор идишга йиғиш ва мос келувчи усуллар билан текшириш мумкин.

Ҳар қандай сорбция жараёнининг ўзига хос тақсимланиш константаси ( $K_{\text{такс.}}$ ) бўлади. Бу константа маълум бир шаклдаги модданинг кўзгалмас фазадаги мувозанат концентрациясининг ( $C_1$ ) модданинг ҳаракатчан фазадаги концентрациясига ( $C_2$ ) нисбатидан иборат;

$$K_{\text{такс.}} = C_1 / C_2$$

Хроматографияда аниқланувчи модда иккала фазада ҳам бўлиши мумкин. Бу ҳолда тақсимланиш коэффициенти  $K_D$  аниқланувчи модда А нинг мувозанат ҳолатида фазалар орасида тақсимланишини белгилайди ва қуйидаги ифодаловчи коэффициентдан фойдаланилади:

$$K_D = C_{A_{\text{кўзғ.}}} / C_{A_{\text{хар.}}}$$

бунда  $C_{A_{\text{кўзғ.}}}$  ва  $C_{A_{\text{хар.}}}$  турли шакллардаги А модданинг (микдорининг) тегишлича кўзгалмас ва ҳаракатчан фазалардаги умумий таҳлилий концентрацияси. Тақсимланиш коэффициенти аниқланувчи модда табиатига, кўзгалмас ва ҳаракатчан фазалар табиатига, ҳароратга, рН га, суюқлик хроматографиясида эса эритманинг концентрацияси ва ион кучига боғлиқ бўлади.

Айни модда зонасининг ҳаракатланиш (силжиш) тезлиги тақсимланиш коэффициенти  $K_D$  га тескари мутаносибдир.  $K_D$  нинг қиймати катта бўлганда модданинг кўпроқ қисми ҳаракатсиз фазада бўлиб, жуда секин силжийди.  $K_D$  кичик бўлганида модда колонка бўйлаб ҳаракатчан фаза билан бирга тез ҳаракатланади.  $K_D$  қиймати турлича бўлган ҳар қандай иккита модда турли тезлик билан ҳаракатланади ва бу хроматографик ажратиш усулининг асосий омили ҳисобланади.

**Суюқлик–адсорбцион хроматография.** 50 йилларнинг охирида детекторлашнинг жуда сезгир усуллари пайдо бўлиши ва полимерлар асосида янги селектив адсорбентлар яратилиши натижасида суюқлик–адсорбцион хроматография эритмалардаги кўп компонентли аралашмаларни ажратиш ва текширишнинг жуда сезгир, анча танловчан ва тезкор усули бўлиб қолди. Юқори босимларни қўллаш жорий этилиши билан усулнинг амалий аҳамияти янада ошди.

Суюқлик–адсорбцион хроматография ишлатилувчи асбоблари бўйича икки вариантда: колонкали ва юпқа қатламли вариантларда бажарилиши мумкин. Улар бир қатор муҳим хусусиятлари бўйича бир–биридан кескин фарқланади.

Суюқлик хроматографияси кўпинча нефт ва газ маҳсулотлари таркибини ўрганишда, органик кимё технологияси ва таҳлилида қўлланилади. Масалан, бу усул билан нефт, керосин, бензин углеводородларнинг таркиби аниқланади, цис ва транс изомерлар, алкалоидлар ва бошқалар яхши ажратилади. Суюқлик хроматографияси буғланмайдиган ва беқарор бирикмаларни ажратиш, таҳлил қилиш ва текшириш усуллари ишлаб чиқишда айниқса катта аҳамият касб этади.

1970 йилларнинг бошларида юқори самарали суюқлик хроматографияси– ЮССХ (юқори босимли суюқлик хроматографияси, тезкор суюқлик хроматографияси) ривожлана бошлади. ЮССХ усуллари ишлаб чиқишга газ хроматографияси усуллари билан таркибий қисмларга ажратишнинг иложи бўлмаган, юқори ҳароратда ( $400^{\circ}$  дан юқори) қайнайдиган ва беқарор бирикмаларни таҳлил қилиш зарурати, шунингдек, колонкали суюқлик хроматографияси самарадорлигини ошириш зарурати туртки бўлди.

Хроматографни тармоққа улаш ва иш режимига ўтказиш асбобнинг ҳар бир конкрет маркаси учун тузилган йўриқномага биноан бажарилади. Асбоб қуйидагича ишлайди: юқори босим насоси термостатга ўрнатилган колонка орқали элюентнинг ростланадиган оқими ўтишини таъминлаб боради. Текширилувчи намуна шприц ёрдамида жумрак орқали элюент оқимига киритилади. Бунда намуна киритиш пайтида асбобнинг тузилишига қараб элюент оқими ё тўсилади ёки тўсилмайди. Намуна киритилиб бўлгач, элюент 12 МПа гача босим остида колонкага киритилади, колонкада аралашма таркибий қисмларга ажратилади. Колонкадан чиқувчи оқим детекторга йўналтирилади ва унда аралашмадаги ҳар бир компонентнинг оптик зичлиги ёки нур синдириш кўрсаткичи қайд этилади. Хроматографик чўққиларни автомат электрон потенциометр ёзиб боради.

**Юпқа қатламдаги хроматография.** Юпқа қатламдаги хроматография усули рус олимлари Н. А. Измайлов ва М. С. Шрайберлар



томонидан 1938 йилда ишлаб чиқилган бўлиб, ҳозирги замонда нефт ва газ таркибини шунингдек органик кимёда қўлланилувчи таҳлил усулларининг энг муҳимларидан бири ҳисобланади ва аорганик бирикмалар таҳлилида ҳам тобора жадал қўллана бошламоқда.

Агарда сорбент колонкада эмас, пластинкада юпқа қатлам ҳолида жойлаштирилган бўлса, хроматография турларидан бири бўлган юпқа қатламдаги хроматография вужудга келади.

Шиша, металл ёки пластмассадан тайёрланган пластинка юзасига сорбент юпқа қатлам ҳолида жойлаштирилади. Сўнгра пластинка четидан 2–3 см қолдириб, таркибида таҳлил қилинадиган модда бор суюқлик томизилади, суюқлик томизилган жой **старт чизиги** дейилади. Пластинканинг старт чизигидан пастки чети ҳаракатчан фаза вазифасини бажарувчи эритувчига ботирилади. Қапилляр кучлар таъсирида эритувчи сорбентнинг юпқа қатлами бўйлаб силжийди ва текширилувчи аралашманинг компонентларини сорбент-сорбат системасининг хоссаларига мос равишда турли тезликда силжитади. Бунинг натижасида моддалар аралашмаси таркибий қисмларга ажралади.

Сорбентнинг юпқа қатламидаги хроматографик кўчириш колонкадаги сингари ҳаракатчан суюқ фазанинг кўзғалмас ташувчи қатлами бўйлаб ўтиши ва ажратилаётган аралашма компонентларининг қатлам бўйлаб турли тезликда кўчиши туфайли содир бўлади. Аммо юпқа қатламда ажратилаётган аралашма моддалари колонкадаги сингари фақат бўйлама йўналишда эмас, балки кўндаланг йўналишда ҳам диффузияланади. Бундан ташқари, ҳаракатчан фаза юпқа қатламда капилляр кучлар туфайли силжийди.

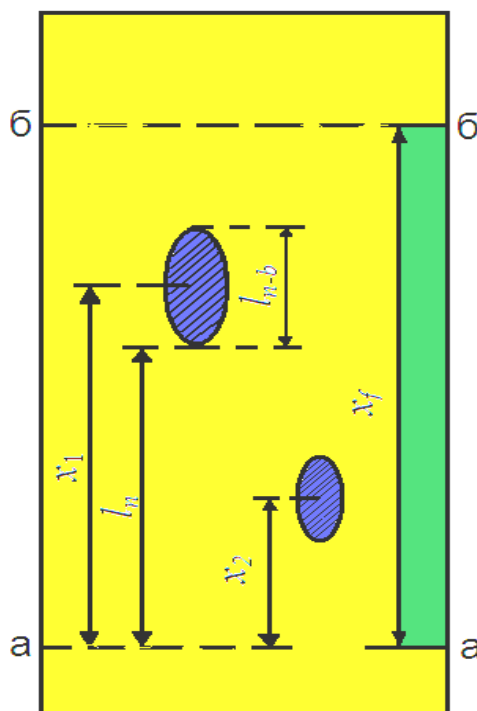
Юпқа қатламдаги жараённи икки ўлчамли деб ҳисоблаш керак. Бунда кўндаланг йўналишдаги диффузион масса узатиш бўйлама диффузия билан деярли бир хил бўлади.

**Юпқа қатламдаги хроматография (ЮҚХ) нинг асосий хусусиятлари.** Юпқа қатламдаги сорбентсорбат системасининг сорбцион хоссаларини тавсифлаш учун ҳаракатчанлик  $R_f$  тушунчаси киритилади. Ҳаракатчанлик қатламдаги модда зонаси марказининг ҳаракатланиш тезлиги  $u_k$  нинг эритувчининг ҳаракатланиш тезлиги ( $a_f$ ) га нисбати билан аниқланади:

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

Бу катталикларни бевосита ўлчаш қийин бўлгани сабабли модда зонасининг старт чизигидан то зона марказигача ўтган масофа  $x_l$  нинг эритувчи томонидан шу вақтнинг ўзида ўтилган масофа  $X_f$  га нисбати  $R_f$  деб олинади (6–расм).  $X_f$  старт чизигидан бошлаб тажриба охирида эритувчи етган чегарагача бўлган масофага тенг:

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



7.6–расм. Юпқа қатламда хроматографиялаш катталикларини ўлчаши схемаси.

Равшанки,  $x_1$   $x_f$  дан катта бўлиши мумкин эмас. Шу сабабли қийматлари ноль билан бир орасида бўлади.

Агар турли моддалар учун  $x_1$  нинг қийматлари бир хил бўлмаса, унда  $R_f$  нинг қийматлари ҳам турлича бўлади. Демак,  $R_f$  сорбат-сорбент системаси учун сорбцион характеристика вазифасини ўташи мумкин ва тажриба шароитида айна сорбент ҳамда эритувчи учун ўзгармас катталикдир.

Берилган модданинг ҳаракатчанлигини стандарт тарзида қабул қилинган маълум модданинг ҳаракатчанлиги билан таққослаш мумкин, бунда:

$$R_{f, \text{нуб.}} = R_{f, x} / R_{f, \text{СТ.}}$$

Колонкали хроматографияда колонканинг самарадорлиги назарий тарелкалар сони  $n$  орқали аниқланади,  $R_f$  қийматини  $n$  қийматлари билан боғлаш мумкин, бу ҳолда:

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

бўлади. Бунда:  $R_{f1x1}$  ва  $R_{f1x2}$ —ажратиувчи аралашмадаги икки кўшни компонентлар ҳаракатчанликларининг қийматлари;  $k_f$  —юпқа қатламда ажратиш коэффициентини;  $n$  аралашмадаги икки кўшни компонентнинг ажралиш даражасини кўрсатади. Агар  $R_{f1x1} = R_{f1x2}$  бўлса, унда  $k_f = 0$  бўлади.

Назарий тарелкалар сони  $n$  ЮҚХ усули билан аниқланиши мумкин. Бунинг учун айни модданинг старт чизиғидан то шу модда зонасини ҳосил қилган доғнинг қуйи чегарасигача бўлган масофа  $l_n$  ни ўлчаш ва шу доғнинг қуйи чегарасидан юқори чегарасигача бўлган масофа  $l_{n-в}$  ни ўлчаш керак. (7.6–расмга қаранг). Бунда назарий тарелкалар сони  $n$  қуйидаги тенгламадан аниқланади:

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

Назарий таҳлил  $R_f$  нинг қиймати кичкина бўлганида ва таҳлил вақти қисқартирилганда сорбентдаги модда зонасининг ювилиб кетиши максимал бўлишини, демак, модда концентрацияси максимал бўлишини ва таҳлилнинг сезгирлиги ортишини кўрсатади. Юпқа қатламдаги донча диаметрининг кичрайиши таҳлил вақтининг чўзилишига олиб келади ва диффузион ювилиб кетишини кучайтиради.

Ҳозирги вақтда ЮҚХ аналитик кимёнинг муҳим усулларида бири ҳисобланади. У мураккаб аралашмаларни таҳлил қилишда тенги йўқ усулдир. Бажариш услуги ва ишлатилувчи асбоблари жихатидан содда, тезкор бўлиб, таҳлил қилиш учун модда кўп миқдорда талаб этилмайди.

**Суюқлик-суюқлик хроматографияси.** Суюқлик-суюқлик хроматографияси моҳияти бўйича газ–суюқлик хроматографиясига яқиндир. Бунда ҳам қаттиқ ташувчи юзасида суюқ фаза пардаси ҳосил қилинади ва шундай сорбент билан тўлдирилган колонка орқали суюқ эритма ўтказилади. Хроматографиянинг бу тури суюқлик–суюқликда тақсимланиш хроматографияси ёки соддароқ қилиб, **тақсимланиш хроматографияси** дейилади. Қуруқ ташувчи юзасидаги суюқлик кўзгалмас суюқ фаза, сорбент орқали ўтадиган эритувчи эса суюқ ҳаракатчан фаза деб аталади. Суюқлик–суюқлик хроматографияси колонкада (колонкали варианты) ёки қоғозда ўтказилиши (қоғоздаги хроматография) мумкин.

**Қоғозда тақсимланиш хроматографияси.** Қоғозда хроматография–лашда кўзгалмас суюқ фаза ташувчиси сифатида ўзининг ғовақларида анчагина миқдорда суюқликни тутиб тура олувчи қоғознинг махсус навлари ишлатилади. Қолонкали вариантдаги сингари бунда ҳам икки турдаги қоғоздан: ғовақларида сувни тутиб турадиган гидрофил ва махсус йўл билан тайёрланган ҳамда кутбсиз органик суюқликларни тутиб турадиган гидрофоб қоғоздан фойдаланилади.

Қоғозда хроматограммалар олиш усуллари юпқа қатламдаги хроматография усулларига ўхшаш бўлади.

Қоғоздаги хроматографиянинг муваффақиятли қўлланилиши тақсимланиш коэффициенти турлича бўлган суюқ фазалар хилининг

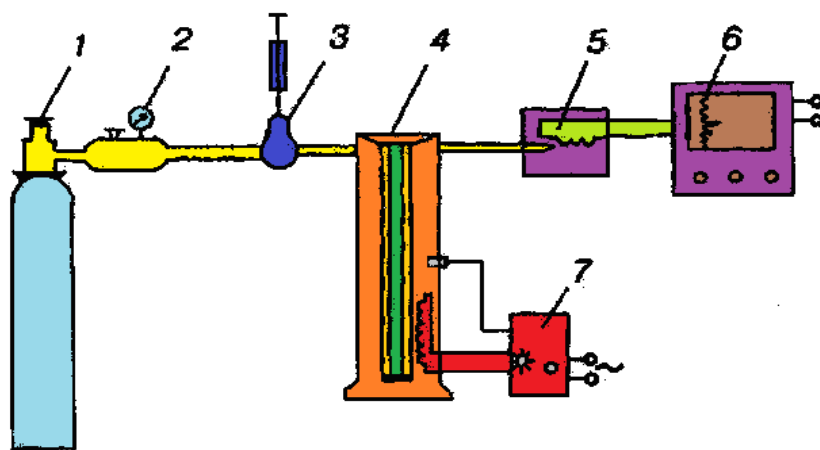
кўплиги ва баъзи бошқа афзалликларидан ташқари ажратилувчи аралашмага бир вақтнинг ўзида ёки кетма-кет электр майдонини таъсир эттириш мумкинлиги туфайлидир. Бу усул *электрофоретик хроматография* деб аталади.

Хроматографиялаш электрофорез билан бирга олиб борилганда текширилувчи аралашма томчиси томизилган қоғоз тасмасига электролит эритмаси шимдирилади ва доимий ток манбаига уланадиган электродлар орасига жойлаштирилади. Бир вақтнинг ўзида ҳаракатчан фаза ҳам силжий бошлайди. Электрофорез тугагач, қоғозни асбобдан чиқариб қуритилади ва кўтарилиб борувчи ёки пасаювчи хроматография усулида хроматографиялаш камерасига ўтказилади. Хроматографиялаш тугагандан сўнг қоғоз очилтирилади ва миқдорий ҳамда сифат таҳлили ўтказилади. Бундай усул таҳлил вақтини анча қисқартиради ва аралашмани таркибий қисмларга яхшироқ ажратилишини таъминлайди.

**Хроматографиялаш қоғози.** Хроматографиялаш қоғози кимёвий тоза ва нейтрал бўлиши, текширилувчи аралашмани ва ҳаракатланувчи фазани адсорбиламаслиги, зичлиги бир хил бўлиши ва ҳаракатчан фазанинг маълум тезликда силжишини таъминлаши керак. Қоғознинг ички тузилиши ва ундаги толаларнинг қандай йўналишда жойлашганлиги муҳим аҳамиятга эга. Одатда ишлатилувчи қоғознинг навлари гидрофил бўлади қуруқ ҳолатда таркибида 20 –22 % сув бўлади, бу миқдор кўзгалмас фаза сифатида сув ишлатиладиган тажрибалар учун етарлидир. Бунда ҳаракатчан фаза сифатида сувда эримайдиган суюқликлар ишлатилади.

Қоғоз хроматографиясида миқдорий аниқланишлар ҳам ЮҚХ даги сингари ё хроматографик характеристикалар (хроматограммадаги доғ сатҳи ва унинг бўялиш жадалликлиги) бўйича ёки ювиб чиқариш усули билан бажарилади. Кўпинча, хроматограмма доғлар сонига қараб бир неча алоҳида қисмларга кесиб олинади, ҳар бир доғ тегишли эритувчида эритилади ва ажралиб чиққан модда эритмаси мос келувчи (фотометрик, полярографик ва бошқа.) усул билан аниқланади.

**Газ хроматографияси таҳлил усули.** Ҳозирги пайтда энг муҳим хроматография усуллари газ-каттик модда хроматографияси, газ-адсорбцион хроматография (ГАХ, бунда кўзгалмас фаза сифатида каттик адсорбент ишлатилади) ва газ-суюқлик хроматографиясидир (ГСХ, бунда каттик сорбент дончалари юзасидаги суюқлик пардаси кўзгалмас фаза бўлади).



7.7–*расм.* Газ хроматографн схемаси.

1–ташувчи газнинг доимий оқим манбаи, 2–газ оқим ростлагичи, 3–текширилувчи намуна миқдорини ўлчаб киритиш учун дозаловчи мослама (дозатор), 4–термостатланган хроматография колонкаси, 5–детектор, 6–ўзиёзар мослама, 7–колонкали иситиш блоки.

Газ хроматографиясида текширилувчи аралашманинг таркибий қисмлари (компонентлари) газ фаза билан қаттиқ ёки суюқ фазалар орасида тақсимланади. Газ хроматографиясида ҳаракатчан фазани газ ёки буғ ташкил қилади.

Газ хроматографиясини ўтказишда маълум ҳароратгача қиздирилган ташувчи газ оқимида таҳлил қилинадиган намуна киритилади. Намуна таркибидаги моддалар ташувчи газ оқимида буғланиб, термостатланган, қўзғалмас фазали (адсорбентли) колонкага киради. Колонкадаги адсорбентда газсимон моддалар аралашмасининг кўп марта такрорланувчи адсорбция ва десорбция (ёки суюқлик пардасида эриш ва ажралиб чиқиш) жараёнлари содир бўлади. Бунда мураккаб аралашманинг таркибий қисмларга ажратилиши текширилувчи моддаларнинг фазалар орасида тақсимланиш коэффициенти ёки адсорбцияланиш коэффициенти билан аниқланади. Колонкадан чиқишда аралашма алоҳида моддаларга ажралаиб, газ оқими билан бирга детекторга киради.

Газ хроматографиясининг бир тури бўлган капилляр хроматографияда аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги анча катта бўлади. Бу усулда хроматографик колонка сифатида диаметри  $OD=0,5$  мм ва узунлиги бир неча ўнлаб метр бўлган капиллярлардан фойдаланилади. Бунда капиллярлар қаттиқ ташувчи вазифасини бажаради. Уларнинг ички деворлари қўзғалмас суюқ ёки қаттиқ фаза пардаси билан қопланган бўлади. Капиллярлар узунлигининг катталиги ва диаметрининг кичиклиги аралашмаларнинг таркибий қисмларга яхши ажратилишини, хроматографиялашни катта тезликда олиб боришни ва газ хроматографиясининг жуда сезгир бўлишини таъминлайди.

Капилляр хроматографиянинг асосий қийинчиликлари катта узунликдаги ингичка капиллярларни тайёрлаш, уларнинг деворларида суюқ ёки қаттиқ фазанинг юпқа қатламини ҳосил қилиш ва намуна

компонентларининг микро миқдорларини детекторлашдан иборат.

Капиллярлар мисдан, алюминийдан, шишадан, зангламайдиган пўлатдан, пласстмассалардан ясалади. Кимёвий моддалар таъсирига барқарорлиги, тозаллиги ва тайёрлаш осонлиги туфайли шишадан тайёрланган капилляр калонкалар амалда кўп ишлатилади. Зарурий узунликда тайёрланган капилляр барабан ёки кассетага ўралиб, ички юзасига кўзгалмас суюқ фаза қопланади ва газ хроматографиянинг термошкафига жойлаштирилиб, асбобнинг газ занжирига уланади.

Капилляр колонка деворининг ички юзасига қоплаш учун дастлаб суюқ фаза танланади, у деворни яхши хўллайдиган ва аралашманинг таркибий қисмлари яхши ажратилишини таъминлайдиган бўлиши керак. Аввал капилляр калонка ҳаракатчан органик эритувчи билан босим остида ювилади, сўнгра куруқ азот оқимида қуритилади. Капилляр калонканинг ички юзасини қоплаш учун ишлатиладиган кўзгалмас фаза учувчан эритувчида эритилади ва эритманинг озгина миқдори газ босимидан фойдаланиб калонка орқали ўтказилади. Эритма капиллярнинг ички деворини хўллайди, ва азот оқими билан ювилгандан кейин эритувчи буғланиб кетгач капилляр девори кўзгалмас суюқ фазанинг юпқа қатлами билан қопланиб, қолади. Суюқ кўзгалмас фазалар сифатида юқори ҳароратларда қайнайдиган углеводородлар-сквалан, октадецен, вазелин мойи, кремний-органик бирикмалар силикон мойлари силоксанлар ва бошқалар ишлатилади.

Капилляр хроматографиясида детекторлаш системаларнинг сезгирли юқори ( $10^{10}$  г/с гача), ишчи камерасининг ҳажми кичик бўлиши керак. Кўпинча, алангали ионизацион турдаги микродетекторлар (сезгирлиги  $10^{-15}$  г/с гача), крокатарометрлар ( $10^{-12}$  г/с гача) ва электрокондуктометрик микродетекторлар (сезгирлиги  $10^{-12}$  г/с гача) ишлатилади.

**Амалда қўлланилиши.** Газ хроматографиясининг амалда кенг қўлланилиши ва катта аҳамиятга сабаб шуки, унинг ёрдамида мураккаб газ аралашмаларнинг алоҳида компонентларини таққослаб аниқлаш ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш мумкин, таҳлилни бажариш кўп вақт талаб этмайди ва усул етарли даражада универсалдир. Газ хроматографияси препаратив мақсадларда физик–кимёвий тадқиқотлар ва бошқа соҳаларда қўлланилганда яхши натижалар беради.

Газ хроматографияси усули билан нефт газлари, кон газлари, ҳаво, асосий кимёвий маҳсулотлар, органик синтез саноатининг маҳсулотлари, нефт ва уни қайта ишлаш маҳсулотлари таҳлил қилинади. Газ хроматографияси усуллари баъзи элементларнинг изотопларини ажратиш учун ҳам яроқлидир. Газ хроматографиясидан биологияда, тиббиётда, ёғочни қайта ишлаш технологиясида, озиқ–овқат саноатида, баъзи юқори ҳароратли жараёнлар технологиясида фойданилади.

Газ хроматографиясидан суюқликларни хромотаграфик колонкада Буғ ҳолига айлантириб таҳлил қилиш учун ҳам фойдаланиш мумкин. У ишлаб чиқариш жараёнларини автоматлаштиришда ҳам қўлланилади.

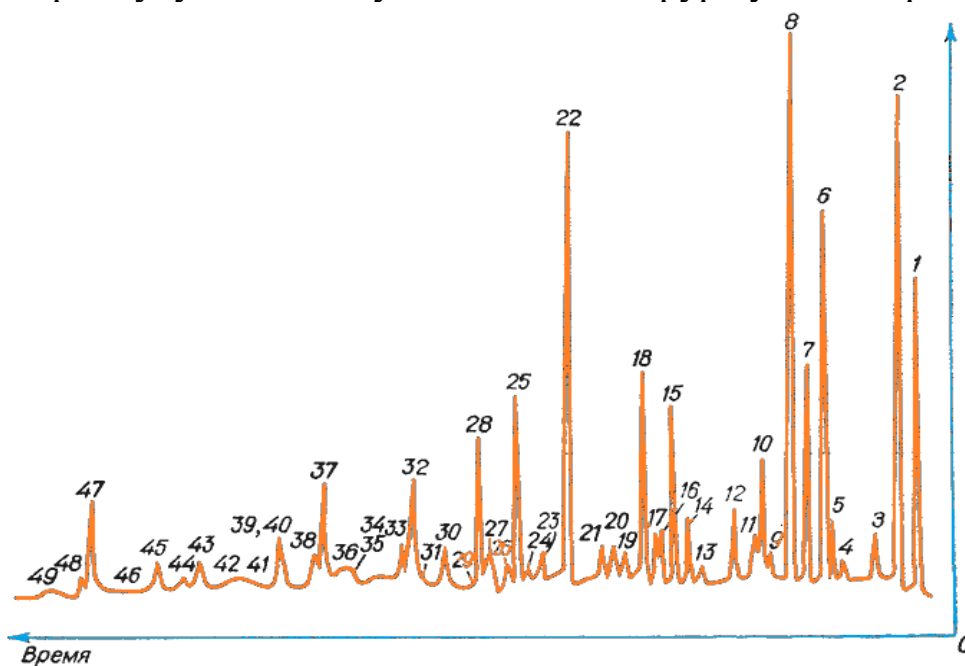
Газ хроматографияси, шунингдек, адсорбентларнинг турли хоссалари (солиштирма сиртини) ва адсорбатлар (ютилувчи газлар) хоссаларининг (диффузия коэффициентини) ҳамда адсорбент–адсорбат системалар хусусиятларини (адсорбция иссиқлиги ва изотермаси), моддаларнинг бошқа хоссаларини, реакциялар кинетикасини ва бошқаларни аниқлашда кенг қўлланилади.

Газ хроматографиясидан кўп компонентли мураккаб аралашмаларини таҳлил қилишда, микрокушимчаларини аниқлашда, учувчан бўлмаган бирикма (полимерлар) таҳлилида элемент таҳлили ва бошқаларда ҳам фойданилади.

Капилляр хроматография усулида жуда нозик аралашмаларни ҳам таркибий қисмларга ажратиш мумкин. Масалан, капилляр хроматография усули воситасида 15–20 бирикмадан ташкил топган изомер углеводородлар

аралашмасини бир неча минутда таркибий қисмларга ажратиш ва миқдорий аниқлаш мумкин.

Капилляр хроматографиянинг афзалликларидан яна бири жараёни амалга ошириш учун газдан жуда оз ҳажмда зарур бўлишидир.



**7.8–Расм.** Нефтининг фракциясини 125 °С хроматограммаси (сквалан–қўзғалмас фаза 50 °С)

1–изопентан; 2–н–пентан; 3–2,2–диметибутан; 4–циклопентан; 5–2,3–диметилбутан; 6–2–метилпентан, 7– 3–метилпентан, 8– н–гексан, 9– 2,2–диметилпентан, 10– метилциклопентан, 11– 2,4–диметилпентан, 12– бензол, 13– 3,3–диметилпентан, 14– циклогексан, 15– 2–метилгексан, 16– 2,3–диметилпентан, 17– 1,1– диметилпентан, 18– 3–метилгексан, 19– 1,3–цис–диметилциклопентан, 20– 1,3–транс–диметилциклопентан, 21– 1,2–транс–диметилциклопентан +3–этилпентан, 22– н–гептан, 23– 1,2–цис–диметилциклопентан+2,2–диметилгексан, 24–1,1,3–триметилциклопентан,

25– метилциклогексан, 26– 2,5–диметилгексан, 27– 2,4–диметилгексан, 28– этилциклопентан, 29–2,2,3–триметилпентан, 30– 1,2,4–транс,транс–триметилциклопентан, 31– 3,3–диметилгексан, 32–толуол, 33– 1,2,3–транс–триметилциклопентан, 34–2,3,4–триметилпентан, 35–2,3–диметилгексан+2,3–метилэтилпентан+2,3,3–триметилпентан, 36– 1,1,3–триметилциклопентан,37–2–метилпентан,38–4–метилпентан,39–3,4–диметил–гексан, 40–3–метилгептан,41–3–этилгексан+1,2,4–цис,транс–триметилциклопентан 42–1,2,3–транс, цис–триметилциклопентан, 43– 1,3–цис–диметилциклогексан+ 1,4–транс–диметилциклогексан, 44–1,3–цис–метилэтилциклопентан, 45– 1,3–транс–метилэтилциклопентан+1,2–транс–метилэтилциклопентан, 46– 1,1–метилэтилциклопентан, 47– n–октан+1,2,3,4–транс, транс,транс–тетраметилциклопентан, 48–1,2–транс–диметилциклогексан, 49– 1,3–транс–диметилциклогексан+1,4–цис–диметилциклогексан.

**Гель хроматографияси.** Бу хроматографиянинг мутлақо ўзига хос тури бўлиб, молекулаларнинг ўлчамлари орасидаги фарқдан фойдаланишга асосланган. У гель хроматографияси ёки элак хроматографияси дейилади.

Гель хроматографиясида тақсимланиш хроматографиясидан фарқли равишда кўзгалмас ва ҳаракатчан фаза сифатида битта суюқлик–эритувчининг ўзи хизмат қилади. Бунда қаттиқ ташувчи қатлами–гель доначаларини ювиб ўтадиган суюқлик ҳаракатчан фаза вазифасини ўтаб, ажратилувчи аралашма компонентларини колонка бўйлаб силжитади. Шу суюқликнинг бошқа қисми гель доначаларининг ғовакларига жойлашиб, кўзгалмас фаза вазифасини бажаради.

Аралашма таркибидаги молекулалар ўлчамлари жиҳатдан турлича, гель ғовакларининг диаметри эса ўзгармас бўлганида моддалар аралашмаси таркибий қисмларга ажралади. Бунда ўлчамлари гель ғовакларининг диаметридан кичикроқ бўлган молекулалар гелда тутилиб қолади. Текширилувчи аралашма филтрланганда майдароқ молекулалар гель ғовакларига кириб, шу ғоваклардаги эритувчида тутилиб қолади ва гель қатлами бўйлаб ғовакларга киролмаган йирикроқ молекулаларга нисбатан секинроқ ҳаракатланади. Гель хроматографияси моддалар аралашмасини шу моддалар молекулаларининг ўлчамлари ва массаларига боғлиқ равишда ажратиш имконини беради. Аралашмаларни ажратишнинг бу усули анча оддий, тезкор ва энг муҳими бошқа хроматографик усуллардан осонроқ шароитларда амалга оширилиш имкони билан фарқланади.

Гель хроматографиясида табиати ва хоссалари жиҳатдан турлича бўлган ҳар хил геллардан фойдаланилади. Улар юмшоқ, ярим қаттиқ ва қаттиқ гелларга бўлинади. Буларнинг ҳар бири гидрофил ёки гидрофоб бўлиши мумкин.



Гель хроматографиясида ишлатиладиган эритувчилар аралашманинг барча компонентларини эрита олиши, гель сиртини хўллайдиган бўлиши ва гелда адсорбиланмаслиги керак. Гель ғовакларини ва гель доначалари орасидаги, бўшлиқни тўлдирувчи эритувчилар хроматографияланувчи моддаларнинг молекулалари билан бир хилда ўзаро таъсир этиши керак. Шунда эриган моддаларнинг ғовакларга кириши фақат диффузияланиш туфайли бўлади.

Эритувчининг қовушоқлиги ҳам катта аҳамиятга эга, масса алмашиниши тезлиги ана шунга боғлиқ. Диффузияланиш коэффиценти кичик бўлган юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари учун эритувчининг қовушоқлиги айниқса кичик бўлиши керак. Гель хроматографиясида эритувчи танлаш қўлланилувчи детекторлаш системасига ҳам боғлиқ.

Гель хроматографияси амалда юқори молекуляр бирикмалар аралашмаларини таркибий қисмларга ажратишда қўлланилади. Лекин ундан қуйи молекуляр бирикмалар аралашмаларини таркибий қисмларга ажратишда ҳам баъзан фойдаланилади, чунки бу усулда аралашмаларни хона ҳароратида ҳам ажратиш мумкин.

**Ион алмашиш хроматографияси.** Ион алмашиш хроматографияси суюқ ҳаракатчан фаза ионларини кўзгалмас фазадаги қаттиқ ёки суюқ моддаларнинг ионлари билан қайтар стехиометрик алмашинишига асосланган. Алмашина оладиган ҳаракатчан ионлари бор бундай моддалар ионитлар ёки ион алмашувчи смолалар деб аталади. Улар қаттиқ ва суюқ моддалар бўлиши мумкин. Ион алмашиниш хроматографиясида кўпчилик ҳолларда қаттиқ ионитлар ишлатилади. Алмашинувчи ионларнинг зарядига қараб ионитлар катионитлар (ёки катион алмашувчилар) ва анионитларга (анион алмашинувчилар) ажратилади. Амфотер ионитлар ҳам мавжуд бўлиб, улар бир вақтнинг ўзида ҳам катионларини, ҳам анионларини алмаштира олади.

**Ион алмашувчи смолаларнинг турлари.** Турли табиий ва синтетик бирикмаларнинг кўпчилиги ионитлар хоссасига эга. Улардан энг муҳимлари синтетик полимер смолалар, кўмирлар ва баъзи минерал ионитлардир. Минерал ионитлар табиий бирикмалар бўлиб, улардан ионитлар сифатида катион алмашина оладиган кристалл силикатлар, цеолитлар ишлатилади. Цеолитлар ички тузилиши мустаҳкам бўлгани сабабли яхши букилмайди, уларнинг ионлари эса кам ҳаракатчандир. Катионлар ва катта ўлчамли молекулалар цеолитлар панжарасига кира олмайди, шу сабабли цеолитлар элаксимон хусусиятга эга бўлиб, ион ва молекуляр элаклар сифатида ишлатилади.

Синтетик анорганик ионитларга суюқлантирилган ва гелсимон пермутитлар, активланган алюминий оксиди, титан ва цирконий

асосидаги ионитлар киради. Активланган алюминий оксиди олиниш усулига қараб катионит ҳам, анионит ҳам бўлиши мумкин. Катионит олиш учун натрий алюмнат эритмасига мўл углерод (IV) оксид юбориб, алюминий гидроксид тўла чўктирилади ва сўнгра олинган алюминий гидрооксид қиздирилади. Бу усулда олинган катионитга  $[(Al_2O_3)_xAlO^-_3] Na^+$  формула мос келади. Унга нитрат кислотанинг 2 М эритмаси билан ишлов бериб,  $[(Al_2O_3)_xAlO^+] NO_3$  формулани анионит олинади. Цирконий иониглари орасида куйидаги формулага эга бўлган цирконий фосфат энг кўп ишлатилади:  $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ . У урани парчаланишида ҳосил бўлувчи элементлардан ажратиш учун ишлатилади.

Ион алмашиниш хроматографиясини элюэнт сифатила лактат, цитрат, ЭДТА ва бошқа эритмалардан фойдаланиб лантаноидлар аралашмасини таҳлил қилиш учун татбиқ этиш бу элементларни ажратишнинг самарали усулини ишлаб чиқиш имконини яратди. Олинган маълумотлар асосида лантаноидлар рудаларини қайта ишлаш технологик схемаси таклиф қилинди ва муваффақият билан амалга оширилди. Изотопларни бири-биридан ажратишнинг ион алмашиниш усуллари ҳам бор.

Ион алмашиниш усулларида эритмадаги катион ва анионларнинг умумий миқдорини аниқлашда, тоза тузларни таҳлил қилишда ҳам фойдаланилади.

**Хроматография усулининг умумий хусусиятлари.** Хроматография кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратиш ва моддаларнинг физиккимёвий хоссаларини ўрганиш усули тарзида жуда кенг қўлланилади. Бу усул мураккаб таркибли суюқ ва газсимон аралашмаларни таҳлил қилишнинг самарали усулидир. Бу усулда қаттиқ моддалар суюқ ёки газсимон ҳолатга ўтказилгандан кейин таҳлил қилинади. Хроматография усули фақат кимёда ва биологиядагина эмас, балки фан ва техниканинг бошқа кўпчилик соҳаларида ҳам муваффақият билан қўлланилмоқда. Газ хроматографлари Венера (Зуҳра) атмосфера-сига туширилган асбобларда яхши ишлади. Таҳлилнинг хроматография усули ажратиш ва текшириш усули бўлибгина қолмай, у, шунингдек, илмий тадқиқот усули ҳамдир.

## Таянч сўз ва иборалар

Спектр, таҳлил, усул, ультрабинафша, фотоколориметр, частота, электрон, конформация, инфрақизил, хроматография, спектрометрия, модда, газ, ион алмашиниш, электромагнит, резонанс, ароматик.

## Мавзуни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар:

1. Физик–кимёвий таҳлил усуллари нима хили мавжуд?
2. Спектрал ва бошқа оптик усуллар ҳақида тушунча беринг?
3. Фотоколориметрик таҳлил усулининг моҳияти нималардан иборат у қайси соҳаларда ишлатилади?
4. Ультрабинафша спектроскопия ҳақида тушунча беринг?
5. Ультрабинафша спектроскопияда электрон ўтишларни тушунтиринг?
6. Ароматик бирикмаларнинг тавсифий частоталар соҳаси
5. ИҚ спектроскопиядан орқали, органик моддалар молекулаларининг конфигурацияси ва конформацияси тўғрисида хулоса чиқаринг?
6.  $3500\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  қайси гуруҳнинг ютилиш максимумида кузатилади?
7. Ядро магнит резонанси ( ЯМР ) ҳақида тушунча беринг?
8. Нефтни тузилишини ўрганишда ЯМР спектроскопияси қандай аҳамиятга эга?
9. Масс–спектрометрия таҳлил қилиш усулини вазифаси нимадан иборат?
10. Масс–спектрометрияда боғларнинг узилиши қандай?
11. Масс–спектрда кўпинча массаси каср сонга тенг бўлган ионлар кузатилади нима сабабдан шундай қилинади?
12. Органик моддаларнинг масс–спектри ҳақида тушунча беринг?
13. Масс–спектроскопиядан фойдаланиш имкониятлари ҳақида тушунтириб беринг
14. Хроматографик таҳлил усули нимага асосланган?
15. Газ ва газсуюқлик хроматографияларининг моҳияти нимада?
16. Газ ва газ–суюқлик хроматографиясида компонентларнинг миқдорини аниқлашда асосий ўлчаш усуллари келтиринг.
17. Суюқлик–суюқликда тақсимланиш хроматографияси ҳақида тушунча беринг?
18. Қоғозда тақсимланиш хроматография моҳияти нимадан иборат
19. Гел хроматография нимага асосланган?
20. Хроматографик таҳлили нефт ва газни ишлаб чиқаришда қандай фойдалинилади?

## VIII – БОБ НЕФТ АЛКАНЛАРИ

### 8.1–§. Нефт ва йўлдош газлардаги алканларнинг миқдори

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

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

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

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

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

## МХД асосий туманларидаги типик нефтлар алканлар таркиби

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

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

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

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

Камни нефт конларида кучли тармоқланган углеводородлар топилди, ҳозирги вақтда Анасташев нефтида гексан, гептан ва октан амалда учрамайди.

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

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

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

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

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

Газ саноати хом ашё базаси яратиш 1950– йилларда Украина, Шимолий Кавказ, Ўзбекистондаги Фарғона конлари ҳисобига газ қазиб чиқариш ўсиб борди. Украинада Шебелинск, Шимолий Ставрополь, Ўзбекистонда Газли конлари каби қатор катта конлар очилди. Бу вақтда Ғарбий Сибир ва Якутиядаги биринчи дастлабки конлар очилди. Шарқий Сибирдаги Уренгой кони табиий газга бой кон ҳисобланади. Бу газ ўзида

водород сульфид сақламайди, у асосида Шарқий Сибир, Ғарбий Европа газ қузури магистралини ташкил этиш таклиф қилинган.

## 8.2–§. Нефт таркибидаги газсимон алканлар

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

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

### 8.2–жадвал

*Баъзи табиий газ конларининг ҳажми таркиби фоизда*

Газ конлари	СН <sub>4</sub> %	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> %	С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> %	С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> %	С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> %	СО <sub>2</sub> %	Н <sub>2</sub> ва сйрак газлар
Фағона	63,0	–	27,3	–	–	3,0	–
Газли	94,9	3,5	0,9	0,6	–	–	–
Саратов	94,7	1,80	0,25	0,05	–	3,0	3,0
Майкоп	53,6	14,2	11,7	8,2	5,4	6,9	–
Краснокамск	19,4	–	48,6	–	–	0,4	–
Ставропол	98,0	0,61	0,44	0,05	–	0,9	–
Мельникова	88,0	–	0,8	–	–	–	–
Дашава	98,3	0,33	0,12	0,15	–	–	0,6
Уренгой	98,5	0,10	юқи	юқи	йўқ	0,21	1,116
Медвеж	98,6	0,35	0,02	0,003	0,04	0,22	0,017
Комсомолск	97,8	0,15	0,004	0,001	йўқ	0,28	1,74
Заполяри	98,5	0,20	0,05	0,012	юқи	0,50	0,70

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

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

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

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

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

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

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

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

### 8.3– жадвал

*Нефт таркибидаги йўлдош газларнинг ҳажмий таркиби, %*

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

Ўзбекистон ғарбида, Россиянинг Тюмень вилояти шимолида катта газ кони қидириб топилди. Коми республикаси шарқида, Оренбург вилояти, Сахалин республикаси, Шимолий Кавказ, Касбий Олди, Днеправеко–Донш кенгликлари, Туркменистон шарқи ва шимолида газни катта



конлари аниқланди. Топилган газ захираларини 87 % Сибирь ва Ўрта Осиё туманларида жойлашган, уни истеъмолчиларга етказиб бериш учун 2,5–4,0 минг километр узунликдаги газ магистралини куриш зарурияти келиб чиқди.

Ҳозирги вақтда Россия худудида 700 дан ортиқ газ, газоконденсат ва газ–нефт конлари очилган. Шулардан 300 та кон ишлаб чиқаришга жалб қилинган бўлиб, уларни захираси 25 трлн. м<sup>3</sup> (бу 53 % ҳамма Россия газ захирасини) тенгдир. Саноат учун эса 55 кон ўзлаштирилди, уларни захираси 14 трлн м<sup>3</sup> га тенг. Яна 250 та кон қазиб топилди, уларни захираси 8 трлн м<sup>3</sup> дан ортиқ. Шунингдек, 130 та кон консервация қилинди, уларни захираси 1,5 млрд м<sup>3</sup> га яқиндир.

Топилган газ захираларида 35 тасида этан мавжуд. Бу Россия бўйича 18 трлн м<sup>3</sup> (ҳамма захираларни 39 %) ташкил этади. Этан сақлаган 125 та газ конида 1,1 млрд т. яқин этан, 550 млн т. дан ортиқ пропан ва 350 млн т. дан ортиқ бутан бор. Ғарбий Сибирь конларида этан, пропан ва бутанлар захирасини 70 % дан ортиғи жойлашган.

Россияда водород сульфидли газ конларидаги газни умумий захираси 4 трлн. м<sup>3</sup> дан ортиқ бўлиб, у асосан Архангелскда Оренбург, Астрахань ва Перм вилояти, шунингдек Бошқирдистонда жойлашган.

Қидириб топилган 275 та конда газоконденсат захираси 1,7 млрд.т. яқин баҳоланди, уларни 60 % Ғарбий Сибирда жойлашган. Кейинги 20 йил ичида қидириб топилган Россия газ захираларидан газни қазиб олиш 15–20 трлн м<sup>3</sup> га етказиш мўлжалланган. 2020 йилгача Россия газ саноатини юқори ресурс тامينланишини сақлаш учун, шу 20 йил ичида 20 трлн м<sup>3</sup> газ қидириб топиш мўлжалланган.

Муҳим углеводород хом ашёси манбаи нефтдаги йўлдош газлар ҳисобланади. Россияда йўлдош газлар асосан ёқиларди ва гоҳида бошқа мақсадларда ишлатиларди. Шундай қилиб, 1991 йилда 45,1 млрд м<sup>3</sup> газ ресурсидан 35 млрд м<sup>3</sup> қазиб олинган ва 10 млрд м<sup>3</sup> факелда ёқилган, фақат 7,4 млрд м<sup>3</sup> газ ишлаб чиқаришда ишлатилди.

Газоконденсат конларидаги газлар катта миқдорда метан сақлайди, шунингдек таркибига бензин, керосин кирувчи юқори молекулали углеводородларни, гоҳида дизел фракциясини кўпроқ сақлайди. Кейинги йилларда қидирилган ва фойдаланишга топширилган газ конлари кўпчилиги газоконденсат турига киради. Бу конлардаги газлар 2,0–5,0 % дан ортиқ суяқ углеводородларни сақлайди (8.4–жадвал).

Нефт газ конденсатлари алканлари нафтенлар ва аренлардан ташкил топган. Шундай қилиб, конденсатлардаги бу гуруҳ углеводородларини тарқалишида қатор ўзига хосликлар мавжуд.

## Баъзи газоконденсат конларидаги газларнинг ҳажмий таркиби

Газ конлари	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> ва оғир	N <sub>2</sub> + сийрак газлар
Шебеленск	93,6	4,0	0,6	0,7	0,1	0,4	0,6
Степионовск	95,1	2,3	0,7	0,4	0,5	0,8	0,5
Карагандинск	89,3	3,1	1,8	1,1	–	4,7	–
Киевск	88,5	3,8	2,9	1,7	–	1,3	1,4
Мессояхск *	98,87	юқи	–	–	0,68	–	0,455
Губкинск *	97,50	0,12	0,01 5	юқи	0,1	юқи	1,244
Заполярьн *	98,50	0,20	0,05 0	0,012	0,5	юқи	0,70
Комсомолск *	97,80	0,15	0,00 4	0,001	0,28	йўқ	1,71
Медвеж *	98,63	0,35	0,02	0,008	0,22	0,04	0,74

\*Россиянинг шимолий Тюмен областида жойлашган.

Нефтга нисбатан конденсатларни бензин фракцияда аренларни абсолют миқдори юқоридир. Бензин фракциясида алканлар ва аренлар миқдори орасида тескари боғланиш мавжуд (қанчалик алканлар кўп бўлса, шунчалик аренлар кам бўлади). Тармоқланган алканларни миқдори эса *n*-алканларга нисбатан камроқдир.

Нефт ва газ маҳсулотларидан куйидаги мономерлар олинди:



Староминск–Ленинграддан Уст–Лабинск регионал йуналиши буйича Фарбий Кавказ олди газоконденсатлари конденсат турига қараб – алкандан алкан – нафтен орқали ва алкан – арэндан арен – алкангача ўзгариши билан характерланади. Бу конденсатларда алкан ва арен нисбати тегишлича 17–22, 5,4–7,2, 0,8– 1,2 ва 0,7– 0,8, ароматик углеводородлар миқдори 3,0–4,0 дан то 44,0–48,0 % гача ортади.

Ҳамма ўрганилган Ўрта Осиё газоконденсатларининг асосий қисми (50 та турли конденсатлар ўрганилган) бензин (лигроин) фракцияни (100–200 °С) ёки C<sub>7</sub> – C<sub>18</sub> таркибли углеводородлар ташкил қилади, конденсатда енгил (100 °С гача) фракция миқдори 10 % гача кескин ошади. Баъзи конденсатлар бензол гомологлари (20–30 % гача) юқорилиги ва циклогексан гомологлари (20–25 % гача) юқорилиги билан фарқ қилади.

Бошқаси эса – бу углеводородлар миқдори камлиги ва циклопентан гомологлари миқдори юқорилиги билан тавсифланади.

Конденсатларнинг углеводород таркиби куйидаги қонуният билан тавсифланади. Алканлар ичида 2–, 3– ва 4– монометил алмашинганлари тармоқланган тузилишни намоён қилади. Диметил ҳосилалар ичида асосан 2,3– ва 2,4– диметил изомерлар учрайди. Циклопентан углеводородлари метил– ва этил– алмашинган бўлади. Шунингдек 1,2– ва 1,3 – диметилциклопентан кўринишида ҳам мавжуд бўлади. Одатда конденсатларда диметилциклогексанни ҳамма 3 хил изомери учрайди. Шундан, 1,3– диметилциклогексанни миқдори 50 дан 70 % гача бўлади.

Бугунги кунда Россия Оренбург газ ва газоконденсат конининг газ таркибини аниқлаш муҳим қизиқиш уйғотди. Унда газ миқдори кўп бўлиб кон баландлиги 514 м, у нефтни устида жойлашган. Газ– нефт чегараси 1750 м чуқурликда, сув – нефт чегараси эса 1770 м. да жойлашган. Ҳамма қудуқларда газоконденсатдан ташқари водород сульфид гази учрайди.

#### 8.5–жадвал

*Оренбург кони газининг ҳажмий таркиби, %:*

Алканлар	Миқдори, %	Алканлар	Миқдори, %
CH <sub>4</sub>	81,5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,4–2,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,1–5,4	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ва юқори	0 –0,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,03–2,1	N <sub>2</sub>	2,4–7,4
изо– C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,15–0,7	CO <sub>2</sub>	1,0–3,2
н– C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32–2,1	H <sub>2</sub> S	1,3–4,5

Бу катта конни турли қисмларида алоҳида компонентлар миқдори бир– бирдан бир оз фарқ қилади.

Россия Астрахань газоконденсат кони 1968– 1970 йилларидаги қидирув ишлари натижасида очилган бўлиб, у Ширяевск ён бағрида жойлашган. Конда газоконденсат сақлами 30x25 км ўлчамда жойлашган, газ босими 61 мПага тенг.

#### 8.6–жадвал

*Астрахань газоконденсат кони газ таркиби, %:*

Алканлар	Миқдори, %	Бошқа газлар	Миқдори, %
Метан	47,50–54,15	H <sub>2</sub> S	20,7–22,5
Этан	1,92–5,54	CO <sub>2</sub>	1,0 – 3,2
пропан	0,93–1,68	N <sub>2</sub>	1,98
бутан	0,44–0,99		
Пентан ва юқори алканлар	0,35–1,57		

Бу ердаги газ (8– кудук) 3956 – 3915 м чуқурлик оралиғида бўлиб, ундаги газнинг 25 мм диаметрли штуцер трубадан чиқиш миқдори 1 млн.м<sup>3</sup>/сут, шунингдек 4067–4035 м. чуқурликдан эса 14,3 мм. диаметрли штуцер трубадан 25000 м<sup>3</sup>/сут газ чиқади.

Газдаги конденсат миқдори 400 г/м<sup>3</sup> дан ортиқ. Бу кон асосида этан газини, сиқилган газ, олтингугурт ва бошқа бебаҳо компонентлар ишлаб чиқарадиган газокимёвий комплекс қурилди.

**Чет мамлакатлар газ конлари ҳақида маълумот.** Европада катта газ конлари Нидерландия, Франция, Англияда (Шимолий денгизда), Италия ва Руминияда эканлиги маълум. Чет эл газ конларини асосий компоненти метан ҳисобланади, уларда оғир углеводородларнинг миқдори кўп эмас. АҚШ штатларининг катта газ конларида оғир газсимон углеводородлар миқдори нисбатан (12–14 %) юқоридир.

АҚШнинг қатор конларида азот миқдори (80–90 %), СО<sub>2</sub> миқдори юқори бўлганлиги учун газ қазиб олиш ҳозирча тўхтатилган. Бу газ конларида (Монтана, Нью–Мексика, Юта, Колорадо штатлари) гелий миқдори юқорилиги кузатилган. Баъзи газ конларида водород сульфид миқдори сезиларли даражада юқоридир. Францияни Лак катта газ–конденсат конида водород сульфид миқдори 15 % га яқин (8.7–жадвал).

8.7–жадвал

*Баъзи чет эл газ конларидаги газларнинг таркиби, %*

Газ конлари	СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> –С <sub>5</sub>	СО <sub>2</sub>	Ν <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub> С	Ne
Кен, Калифорния (АҚШ)	99,3	0,4	–	0,1	0,1	–	0,15
Свитвот, Вайомин(АҚШ)	75,6	1,3	2,7	20,2	–	–	0,75
Слохтерен (Нидерландия)	81,3	3,5	0,8	14,4	–	–	–
Лак (Франция)	74,0	2,0	9,0	–	–	15	–

Ғарбий Европада Шимолий денгиз қирғоқларида топилган газнинг янги конлари 15·10<sup>12</sup> м<sup>3</sup> деб баҳоланади. Лотин Америкаси, Осиё, Африка океан ва денгизларида геологик қидирув ишлари етарлича кенгайтирилди. Бу конларни эксплуатация қилишда уларни қазиб олиш қийин бўлган жойда жойлашганлиги учун катта маблағ сарфлашга тўғри келди, шунингдек экологик муаммоларни ечиш учун ҳам катта маблағлар сарфланди.

Бугунги кунда табиий газни классик конларидан ташқари, уларнинг энергия манбалари–кристаллогидратлар мавжудлиги аниқланди. 1960 йилдан бошлаб кристаллогидратларнинг хоссаларни ўрганиш тезлаштирилди. Бу турдаги хом–ашёни Россияда ва бошқа давлатларда катта конлари борлиги аниқланди. Паст ҳароратли туманларда (Сибирь,

Аляска, Канада, ер шарини поляр қисмида) кристаллогидратлар ҳосил бўлиши мумкин экан.

Маълумки газ захирасини асосий қисми асосан газни истеъмол қиладиган мамлакатларда жойлашмаган. МЭА маълумотиға кўра ривожланган давлатларнинг экспорт потенциали 2000 – йилда 4,2 – 9,2 маротаба ортди ва йилига 164 – 358 млрд.м<sup>3</sup> га етди. Газ конларининг технологик жараёнлари эксплуатацияси аввалги нефт ишлаб чиқаришга ўхшаш бўлиб табиий газни сақлаш ва транспартировка қилишдан иборатдир. Сиқилган газни транспортировка қилиш нисбатан иқтисодий қулай ҳисобланади. Диаметри 420 мм трубоузагич ишлатилганда 6000 км масофага узатилган газни 15 % гача миқдори компрессор станцияларида йуқотилади. Тьюмен–Ғарбий Европа газнинг транспорт чиқимларини камайтириш 60 °С гача совутилган газни трубоузагичда юборишга эришиш ва узатув станциялар электро–автоматлаштириш ҳисобига амалга оширилган.

МИРЕК комиссияси маълумотиға кўра газдан фойдаланиш 1979 йилда 1,7 трлн.м<sup>3</sup> га нисбатан 2020 йилда 3,6 трлн.м<sup>3</sup> ташкил этади. Асосий газ экспорти Россия, Нидерландия, Канада, Норвегия, Алжир ва Индонезия. Газни импорт қилиш асосий давлатлар – АҚШ, Япония, Италия, ФРГ, Франция, Англия ва Бельгиядир.

### **8.3–§. Газ ҳолатидаги парафин углеводородлар**

Газ ҳолатдаги парафин углеводородлар таркиби С<sub>1</sub> дан С<sub>4</sub> гача бўлган алканлар ташкил этади, буларга: метан, этан, пропан, бутан, изобутан киради, ҳамда 2,2 – диметилпропан (С<sub>5</sub>Н<sub>12</sub>) – неопентан нормал шароитда газ ҳолида бўлади. Буларнинг ҳаммаси табиий ва нефт газлари таркибига киради.

Газ конлари уч хил турда бўлиши мумкин.

1. Тоза газ конлари
2. Газ конденсати конлари
3. Нефт конлари

Биринчи турдаги газ конлари табиий газ конлари деб аталиб, асосан метандан ташкил топган бўлади. Метанга қўшимча сифатида оз миқдорда этан, пропан, бутан, пентаннинг буғлари ҳамда ноуглеводород бирикмалар: СО<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ва айрим ҳолларда Н<sub>2</sub>S бўлиши мумкин. Газнинг таркибида метан жуда кўпчилиқни ташкил қилса, бундай газ «куруқ газ» дейилади.

Иккинчи турдаги газ конденсати конларидан чиқадиган газ, одатдаги газдан фарқ қилиб, метандан ташқари кўп миқдорда (2,0–5,0 % ва ундан ортиқ) С<sub>5</sub> ва ундан юқори гомологлари мавжуд бўлади. Газ қазиб

олинаётганда босимнинг пасайиши оқибатида улар конденсатга (суюқликка) айланадилар. Газ конденсати конларидан ажралиб чиққан газнинг таркиби, конденсатлар ажратиб олингандан кейин, «куруқ газ» таркибига яқин бўлади.

Учинчи турдаги нефт конларидан ажратиб олинadиган газлар йўлдош *нефт газлари дейилади*. Ушбу газлар нефтда эриган бўлади ва улар кондан чиқариб олингандан сўнг ажралиб чиқади. Йўлдош нефт газлари таркиби «куруқ газлар» дан кескин фарқ қилиб, унда этан, пропан, бутанлар ва юқори углеводородлар ҳам бўлади.

Республикамизнинг Шўртан газ конидаги газлар аралашмасининг таркиби қуйидаги (мол.% да) 8.8–жадвалда келтирилган:

### 8.8–жадвал

*Шўртангаз конидаги газининг кимёвий таркиби (% моль.)*

Газлар ва углеводородлар номи	Модда миқдори, %
Метан	90,52
Этан	3,537
Пропан	1,06
izo – бутан	0,209
n – бутан	0,260
izo – Пентан	0,110
n – Пентан	0,093
Гексан	0,119
Гептан	0,112
Азот	1,584
CO <sub>2</sub>	2,307
H <sub>2</sub> S	0,08

Кейинги йилларда нефт ва газ қудуқлари сони ортиши, газоконденсат ва нефтгазоконденсат конлари истиқболи майдонлари очилиши натижасида ёқилғи олишда конденсат муҳим фойдали қазилма ҳисобланмоқда. Газоконденсат конлари – газсимон углеводородларнинг ер бағрида тўпланиши бўлиб, улар босим камайганда конденсат (пентан ва метаннинг юқори гомололари – углеводородлари аралашмаси) суюқ углеводород фаза сифатида ажралиб чиқади. Конденсат ҳўл ва барқарор бўлади. Ҳўл конденсат суюқлик бўлиб, маълум босим ва ҳароратда

сепараторда бевосита олинади. Конденсатда у ёки бу миқдорда газсимон углеводородлар эриган бўлиб, у нормал шароитда суюқ углеводородларни сақлайди. Барқарор конденсатни уни ҳўл усулда дегазациялаш йўли билан олинади. Турли газоконденсат конлари газидаги конденсат миқдори кенг ораликда ўзгаради. Барқарор конденсат сақлаган газоконденсат 5–10 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (Рудки, Пунгинск), 300 – 500 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (русский хутор, Вуктил) ва ҳатто 1000 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> ва ундан кўп (Талалаев) конлари маълум.

1970 йилга Россиянинг Вуктил ва Оренбург, Уренгой, Медвежия, Ямбург, Заполяри, Губкин ва Туркменистоннинг шарқий қисмида газоконденсат конлари очилди.

Яман ярим ороли, Тимен, Пегорст вилояти шимолий қисми, Ўзбекистон ғарбий қисми ва бошқа жойларда газни юқори захиралари борлиги тасдиқланди. Бу даврда ғарбий Кристишен Украинада Архангел вилоятида Лаявож, Тюмен вилоятида Харасовей, Бованенков ва жанубий Русс, Ўзбекистонда Шўртан, Сочи республикасида Соболох, Неджелен каби катта конлар очилди.

1981 йил бошида Россияда 900 дан ортиқ газ, газоконденсат, газ – нефт конлари очилиб, шундан 93 таси газ захираси 30 млрд.м<sup>3</sup> дан ортиқроқ эканлиги аниқланди. Шуларнинг ичида Уренгой, Ямбург, Медвежие, Бовиненков, Оренбург конлари 57 % мамлакатни қидирув заирасини ташкил қилиб, улар 94 % дан кўп катта конлар гуруҳини ташкил этади. Газ, газоконденсат конлари ва уларни жойлашуви нефт ва газ сақламини алмашинувидан ташкил топиб, ҳамдўстлик давлатлари МДХ газ захирани 95 % дан ортиғини ташкил этади.

Ўзбекистон жаҳондаги газ қазиб оладиган ва ишлаб чиқарадиган давлатлар ичида 7 ўринда туради, газ ишлаб чиқариш ҳажми 50 млрд. м<sup>3</sup>/йил.га тенг. 2006–2008 йилларда Республикада 3,5–4,0 млн.т газоконденсат ишлаб чиқилди, кейинги йилларда табиий газ ишлаб чиқиш ўсиши билан уни қазиб олишга талаб ортмоқда. Шунга боғлиқ ҳолда табиий газ ва газоконденсатдан нафақат матор ёқилғиси сифатида фойдаланмасдан кимёвий хом ашё сифатида ҳам самарали фойдаланилмоқда.

Ҳозирги вақтда қатор газни қайта ишлаш қурилмалари фойдаланишга топширилган (Мубарак, Кокдумалоқ ва бошқа), бу қурилмалар ёрдамида газоконденсат нефтни қайта ишлаш заводига юборилади ва ундан мотор ёқилғиси ишлаб чиқарилади.

Ҳозирги вақтда ишлаб турган газ конлари газоконденсатлари ўзига хос хусусиятлари 8.9–жадвалда келтирилган. Жадвалдан кўриниб турибдики, турли конлардан олинadиган газоконденсатлар физик – кимёвий хоссалари ва углеводородлар таркиби ҳам сифати ҳам чиқими бўйича фарқ қилади. Ҳамма конденсатлар қуйилиш ҳарорати пастлиги (–

60 °С кам) ва алангаланиш харорати (–25 °С) билан тавсифланади, ҳамда газоконденсатлар фракцион таркиби билан фарқ қилади.

### 8.9–жадвал

Ўзбекистондаги қатор газ конлари газоконденсатлари тавсифи

Газ кони	Қазиб чиқариш ҳажми 1998 й, минг.т	Физик– кимёвий хоссаси		Углеводородлар таркиби, %		
		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Арома- тик	Нафтенли	Парафинли
Муборак (шимолий)	510	1,4274	0,728	8,8	29,1	62,1
Муборак (жанубий)	210	1,4281	0,735	10	32	58
Кўкдумалок	1910	1,4392	0,768	12	15	73
Учқир	140	1,4486	0,787	24,2	36,7	39,1
Газли	60	1,4460	0,765	32	23	45
Шўртан	930	1,4417	0,762	29	22	49
Жами	3760					

Газконденсатларнинг углеводородлар таркибини ўрганиб, уларни икки гуруҳга бўлиш мумкин:

- ароматик углеводородларга бой конденсатлар (Газли, Учқир);
- юқори парафинли ароматик углеводородлари кам бўлган конденсатлар (Жанубий Муборак).

## 8.4–§. Нефт таркибидаги суюқ алканлар

**Нефтни енгил фракцияси углеводородлари.** Бензин фракцияси таркибига кирувчи  $C_5$  дан  $C_{15}$  гача алканлар одий шароитда суюқлик ҳисобланади. Асосий 10 та нефт конларидан олинган индивидуал углеводородларни таҳлили асосида аниқландики, нефтни бензин фракциясини асосан оддий ўринбосарли углеводород бирикмалар ташкил этади. Россиянинг Анасташев ва Нефтен Камни конлари бундан фарқ қилиб, улар ён занжири узун бўлган углеводород изомерларини сақлайди. Бир хил ораликда ҳайдалган бензин фракциясини индивидуал алканлар миқдори таҳлили шуни кўрсатадики, (чет эл ва 77 нефт кони) нисбатан оддий углеводородлар миқдори кўп, сўнгра икки ёки уч ҳолатга метил алмашинган углеводород изомерлари миқдори туради.



Ўз қайнаш ҳароратлари бўйича пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан ва уларнинг кўпчилик изомерлари нефтни ҳайдашда ажратиб олинадиган бензин дистиллятлари таркибига киради. Одатда тармоқланган занжирли углеводородларнинг қайнаш ҳарорати мос равишдаги нормал алканларникидан паст бўлади.  $C_5$ – $C_{10}$  углеводородларнинг изомерлари сони қуйидаги 8.10–жадвалда келтирилган.

### 8.10–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

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

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

Турли нефт бензинларини комбинирланган усулда ўрганиш 90 % гача углеводородлар алканлар,  $C_5$  ва  $C_6$  циклоалканлар ва аренлар эканлиги

аниқланди, нефт турига боғлиқ ҳамда бензинда углеводородлар тақсимланишини баъзи қонуниятлари аниқланди.

Нефт фракцияларида алканлар миқдори турлича бўлиб, дунё нефтлари бўйича ўртача кўрсаткич қуйидаги 8.11–жадвалда келтирилган:

### 8.11–жадвал

*Айрим нефт фракцияларида алканлар миқдори (% масс.)*

Углеводородлар	Алканлар миқдори, % да
<b>60 – 95<sup>0</sup>С фракция</b>	
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
<b>95 – 122<sup>0</sup>С (Хориж нефтлари учун)</b>	
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

Ҳозирги вақтда қатор газни қайта ишлаш қурилмалари фойдаланишга топширилган (Мубарак, Кокдумалоқ ва бошқа), бу қурилмалар ёрдамида газоконденсат нефтни қайта ишлаш заводида юборилади ва ундан мотор ёқилғиси ишлаб чиқарилади. Ҳозирги вақтда ҳамма турдаги нефтлардан олинадиган бир неча ўнлаб бензинларида алканлар ва изоалканлар тақсимланишини асосий қонуниятлари аниқланган.

Маълум бўлишича ҳамма парафинли нефтда (А турдаги) бензинлар таркиби етарлича бир – бирига яқин. Бунда нормал ва изомерлар орасидаги нисбат сезиларли даражада алмашинади. А<sup>2</sup> турдаги нефтлар бензинда n– алканларнинг миқдори кам, А<sup>1</sup> турдаги нефт бензинидаги изоалканларни тақсимланиши ҳам тахминан шундай 6 турдаги нефт бензинида гоҳида изомерларни аномал тақсимланиши кузатилади.

### 8.12–жадвал

*Баъзи нефтлар бензинидаги углеводородлар миқдори, %*

Углеводородлар	Кўкдумалоқ нефти	Туймазин нефти	Косчагил нефти
Метилциклогексан	20,15	3,74	13,06
циклогексан	7,37	–	4,64
1,3–диметилциклогексан	5,68	–	6,19
1,2–диметилциклопентан	5,49	–	2,39
Метилциклопентан	4,59	–	3,51
1,2,4–триметилциклопентан	3,45	–	4,10
1,1,3–триметилциклопентан	–	–	3,39
2–метилгексан	3,16	–	–
1,1–диметилциклогексан	2,99	–	–
1,2–диметилциклогексан	–	–	2,27
Этилциклогексан	2,23	–	–
1,2,3–триметилциклопентан	2,05	–	2,52
3–метилгексан	–	3,43	–
2–метилпентан	–	3,06	–
гептан	–	9,74	–
Гексан	–	8,43	–
Октан	–	7,12	–
пентан	–	6,32	–
Бутан	–	4,69	–
2–метилбутан	–	3,57	3,55
Жами	57,06	54,79	45,62

Турли нефтларнинг бензинлари тахминан бир хил углеводородлар тўпламини сақлайди, баъзида, бензинда оз–оз миқдорда бир хил бўлмаган 10 та углеводород учраши кузатилади (жадвал 8.12).

Нефтдаги С<sub>5</sub>–С<sub>6</sub> углеводородлар ичида геми– ва вициал– алмашинган тузилишли турлари юқори концентрацияда эканлиги кузатилади. А<sup>1</sup> турдаги нефтда (Россиядаги конлар Сургутск, Ромашкин, Грознен, парафинли) n–гексан миқдори 52–71 % ни, n–гептан 39,4 – 39,9 % ни ташкил этади. А<sup>2</sup> турдаги нефтда (Старо– Грозненск) С<sub>6</sub> – С<sub>10</sub> n–алканлар

миқдори етарлича ва тегишлича 12,0; 9,5; 4,3; 5,2 ва 2,0 % га тенг (изомерлар йиғиндисига нисбатан).

$A^1$  ва  $A^2$  нефтларда  $C_6$ – $C_8$  тармоқланган изомерлар ичида 2–метил алмашинганга нисбат метилалмашинган тузилишлари кўп бўлади. Юқорида кўрсатилган нефтни 4 тури учун бу нисбат 9,2–15,0 оралиғида ўзгариб туради. *Геми* – алмашинган углеводородлар концентрацияси жуда кам. Б гуруҳ нефтида эса қарама– қарши геминал ҳолатда ҳам винициал ҳолатдаги диметил алмашинган тузилиш миқдори юқоридир. Масалан, Россия Анасташев – Троицк нефтида (Б гуруҳ) моно– ва диалмашинган  $C_6$ – $C_9$  тегишли гомологлари нисбати 0,50– 0,96 оралиғида ўзгаради. Б гуруҳи нефтида метил алмашинган углеводородлар ичида 3– метилалканлар,  $A^1$  ва  $A^2$  нефтга эса 2– метилалканлар миқдори юқоридир.

Россиялик олим А.А.Петров газ конденсатлари ва  $A^1$ ,  $A^2$ , Б турда нефтда гексанлар, гептанлар, октанлар, нонанлар, *n*–деканлар нисбий тақсимланишини миқдорий тизимга солди. Айниқса, нефтдаги гексан изомерлари ичида *n*–гексан, 2 ва 3– метилпентанлар ҳамда 2,3 ва 2,2– диметилбутанлар миқдорий аниқланган. Гептани куйидаги изомерлар таркиби: *n*– гептан, 2– ва 3– метилгексанлар, 2,3–, 2,4–, 2,2– ва 3,3– диметилпентанлар, шунингдек 2,2,3– триметилбутан учрайди. Нефтдаги октани изомерлари ичида *n*–октан, 2–, 3– ва 4– метил–гептанлар: 2,3–, 2,4– 2,5–, 3,4–, 2,2– 3,3– диметилгексанлар, ҳамда 2,3,4–, 2,2,3–, 2,3,3– триметилпентанлар аниқланган.  $C_9$  алканлардан 2 та углеводород 2,3– ва 2,6– диметилгептанлар миқдори юқоридир. Бу углеводородлар **реликт** бирикмалар турига кириши кўрсатилган.  $C_{10}$  изомерлари ичида 2–метил– 3–этилгептан ва 2,3– диметилалканлар концентрацияси юқорилиги стеронларни алифатик занжирини узиш йўли билан релективларни ўтмишдошларидан ҳосил бўлади деб тушунтирилди.

**Нефтни ўртача фракцияси углеводородлари.** Россия Ромашкинск ва Арлянск парафинли нефтларини ўрганиш мисолида шу кўриндики, нефт ўртача фракцияси углеводород таркибини ўрганиш етарлича қийин экан. Иккала нефтда ҳам олтингугурт бирикмаларини (1,8 ва 2,34 % олтингугурт) миқдори юқори, ҳамда қатрон моддалар (9,0 ва 20,3 %) тутиши билан фарқланади, уларни парафинли нефтларга (4,9 ва 4,7 % парафин миқдори) киритиш мумкин. Нефтларни ўрганиш маълум бир дастур асосида олиб борилди. Деасфальтезация қилингандан сўнг паст ҳароратда нефтни ҳайдаб, 180–350 °С даги фракцияси ажратилди, сўнгра уни синчиклаб ўрганилганда, бу фракция 19 % *n*–алканларни ва 20 % га яқин аренларни сақлаши маълум бўлди.

Нефт 120 – 200, 200 – 300 ва 300 – 350 °С ҳароратда ҳайдалиб фракцияларга ажратилди, сўнгра силикагелли адсорбцион хроматография ёрдамида икки қисмга бўлинди: Биринчисидан алканлар ва циклоалканлар

аралашмаси; иккинчисидан аренлар ва олтингугурт сақлаган бирикмалар аралашмаси ўрганилди. *n*-алканларни аралашмадан карбамид ёрдамида комплекс ҳосил қилиш усулида ажратилди ва сўнгра газ – суюқ хроматография ёрдамида одатдаги усулида идентификация қилинди. Тиокарбамид ёрдамида ажратилган углеводородлар *n*-алканлардан ташқари оз миқдорда тармоқланган тузилишли алканлар ва циклоалканларни сақлайди.

Россия Ромашкинск нефти 300–350 °С даги фракцияси кристалланувчи углеводородларни ўрганишдан шу аниқландики, тиокарбамид ёрдамида ҳосил бўлган комплекс 60 % *n* – алканларни ва 24,0 % изоалканлар ва циклоалканларни сақларкан. Изланишлар вақтида кўмирда адсорбциялаш хроматографияси ёрдамида тўйинган углеводородлар аралашмасидан *n*-алканларни ажратишни бошқа усули ишлаб чиқилди. Кейинчалик бу усул такомиллаштирилди ва қийин ажараладиган нефт углеводородлари аралашмасидан тармоқланган тузилишдаги алканлар ва циклоалканларни ажратиш учун қўлланилди.

Россия Ромашкинск ва Орленск нефти 180–350 °С даги дисстилятида C<sub>11</sub> дан то C<sub>20</sub> гача бўлган *n*-алканлар топилди. Юртимиздаги ва чет эл нефт конларидан 77 тасини керосин фракцияси таҳлил қилинганда шу кўриндики, уларда деканнинг 10 та изомери мавжуд экан. Баъзи изомерлар алоҳида ажралади, уларни катта қисми спектрофотометрик усул ёрдамида аниқланди. C<sub>11</sub> – C<sub>18</sub> углеводородлардан ундекан, додекан, три ва тетрадекан, пентадекан ва гексадекан топилди.

Россия олими А.А.Петров МХД даги ҳар хил нефт турларини ўртача ва юқори ҳароратда қайнайдиган фракциясини ГСХ ва Масс – спектрометрия усулларини бирлаштириб ўрганди. Моно– ва диметилалмашинган C<sub>11</sub> – C<sub>15</sub> алканлар миқдори аниқланди. Бошқа изомерларга нисбатан симметрик тузилишли метил алмашинган алканлар сезиларли даражада оз эканлиги маълум бўлди. Бу ғоя 4 – метилгептан ва 3– метилпентан учун ҳам кузатилди.

### 8.13–жадвал

*Сургутск нефтида диметилдеканлар таркиби миқдорий аниқланди .*

Моддалар	Ҳоизи %	Моддалар	Ҳоизи %
2,4–диметилдекан	12	3,7–диметилдекан	24,2
2,5–диметилдекан	17	(изопреноид)	
2,6–диметилдекан	20,6	2,9–диметилдекан	9,2
3,6–диметилдекан	8,5	2,8–диметилдекан	8,7

Бу углеводородлардаги CH<sub>3</sub> – гуруҳни молекула марказида ўрнини ўзгартирилса метилалмашинган изомерлар миқдори камаяди. Турли

молекуляр массали углеводородларда монометилалмашинган алканлар миқдори  $n$ - алкан изомерлар миқдorigа нисбати молекулалар алифатик занжири ўсишининг камайиши баъзи тенденциялари умуман сақланиб қолади.

Диметилдеканларнинг умумий миқдори тахминан метил-ундеканлар изомерлари миқдори йиғиндисининг ярмини ташкил этади ва нефтда 0,25 % га тенг. Ромашкинск нефти  $C_7$ - $C_{22}$  углеводородлари учун 2- ва 3-метилалканлар ва  $n$ -алканлар миқдорлари йиғиндиси нисбати 0,6 дан 0,22 гача ўзгаради, алканнинг молекуляр массаси ортиши билан доимо бу нисбат камаяди деган ғоя мавжуд.

Агар нефтдаги углеводород индивидуал таркибини ўрганиш натижалари жамланса, ҳозирги вақтда ажратилган ёки аниқланган углеводородлар 600 дан ортиқ. Нормал алканларини ўрганиш анча қулай. Нефтда бутандан ( $t_{\text{кайн}} = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) то тритриконтан  $C_{33}H_{68}$  ( $t_{\text{кайн}} = 475 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) ҳамма  $n$ -алканлар иштирок қилиши қайт этилган. Бу углеводородлардан баъзилари 90 % гача тоза ҳолда ажратиб олинган.

Тармоқланган ўринбосарлар ичидан изопренан тузилишли алкиллар, шунингдек, 2 ҳолатдаги метилалкиллар ҳам намоён бўлади (8.14-жадвал).

Суюқ парафинлар  $C_{10}$ - $C_{18}$  спиртлар ва оксил – витамин концентратлар саноати учун ишлатилади, улар карбамид депарафинлаш усулида дизел фракциясидан ва молекулали ситада (цеолитда адсорбцион) ажратилади. Нефтиланск нефтида циклонларни ўрганиш шуни кўрсатадики, уларнинг миқдори 4 дан 8 гача халқа молекулада , моно-, би-, три- ва тетрацикланлар миқдори 87,5 % га тенг экан.

### 8.14-жадвал

#### Нафталанск нефти турли фракцияларидаги цикланлар алкил ўринбосарлари тавсифи

Углеводородлар	350–400 °C		400–450 °C		450–500 °C	
	алкил ўринбосарлар	CH <sub>3</sub> -гуруҳи сони	алкил ўринбосарлар	CH <sub>3</sub> -гуруҳи сони	алкил ўринбосарлар	CH <sub>3</sub> -гуруҳи сони
Моноциклик	C <sub>14</sub>	1–3	–	–	–	–
Бициклик	C <sub>10</sub>	1–3	–	2–3	–	–
Трициклик	C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	2–4	C <sub>8</sub> – C <sub>9</sub>	2–4	C <sub>12</sub>	3
Тетрациклик	C <sub>3</sub> – C <sub>5</sub>	1–3	C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	2–4	C <sub>6</sub> –C <sub>7</sub>	2–4
Пентациклик	C <sub>3</sub>	2–4	C <sub>5</sub>	–	C <sub>10</sub>	2–4

Нафталанск нефтидаги цикланларни алкил ўринбосарлари фрагментларини тузилиши 8.15-жадвалда келтирилган.

Нафталанск нефтидаги цикланлар алкил ўринбосарлари тузилиши  
фрагментлари массавий миқдори, %

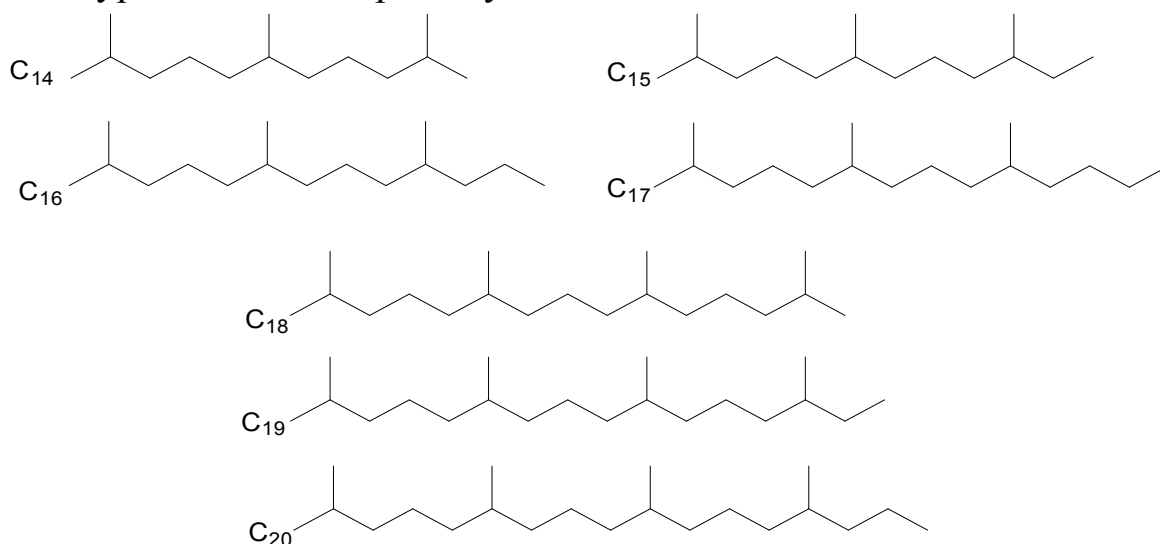
Алкил ўринбосарлар фрагментларининг тузилиши	250–350 °C	350–400 °C	400–450 °C	450–525 °C	> 525 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-$	48 (n=4)	42 (n=4–5)	34 (n=5–6)	48 (n=6–7)	51 (n=9–10)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	14	13	13	11	9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	7	6	7	6	3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	12	14	18	8	6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	5	9	13	8	9
$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{CH}(\text{CH}_3)-$	14	15	15	19	23

Цикланлар молекуласи 1–4 гача метил гуруҳини сақлайди ва нормал тармоқланган тузилишли ( $\text{C}_3$ – $\text{C}_{14}$ ) ўртача битта алкил ўринбосари тахминан бир хил миқдорда учрайди.

**Нефтнинг изопреноид углеводородлари.** 1960–йилларда нефтда изопреноид тузилишли углеводородлар мавжудлиги топилди. Алифатик изопреноидларга полиизопрен скелетни намоён қилувчи алифатик политерпенлар киради, уларни изопреннинг полимерланиш маҳсулоти сифатида қараш мумкин, улар 3 та метил гуруҳ орқали занжирда метилен ўринбосарлар алмашиниши билан характерланади.

Гидридланган изопреноидлар аналоги ҳисобланган тармоқланган тузилишли алканларни шартли равишда «Нефтни изопреноид углеводородлари» деб номлаш қабул қилинган.

$\text{C}_{14}$ – $\text{C}_{20}$  таркибли нефтни изопреноид углеводородлари тузилишини қуйидаги кўринишда келтириш мумкин:



Ҳозирги вақтда нефт таркибида топилган алифатик изопреноид углеводородларга 2,6–диметилалканлар ( $C_5$ – $C_{13}$ ), 3,7– диметилалканлар ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ), 2,6,10– триметилалканлар ( $C_{14}$ – $C_{18}$ ), 3,7,12– триметил– алканлар ( $C_{16}$ ), 2,6,10,14– тетраметилалканларни ( $C_{19}$ – $C_{25}$ ) келтириш мумкин. Нефтда изопреноид углеводородлар миқдори 34 % гача, гоҳида ундан ҳам юқори бўлади.

Россия Грез Сопки конида нафтен турдаги нефтда изопреноид углеводородлар баъзи физикавий хоссалари 8.16–жадвалда келтирилган.

### 8.16–жадвал

#### Нефтдаги изопреноид углеводородларнинг физикавий хоссалари

Углеводородлар	0,1 Мпа даги $t_{кай}$ , °С	$t_{кююл}$ , °С	$n_D^{20}$	$\rho^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>
2,6,10–триметилундекан	236,2– 237,5	< –100	1,4270	759,3
2,6,10–триметилдодекан	253	< –90	1,4335	771,4
2,6,10–триметилтетрадекан	285	< –80	1,4361	780,6
2,6,10–триметилпентадекан	300	< –70	1,4400	784,5
2,6,10,14–тетраметилпентадекан (пристан)	331,2– 332,5	< –70	1,4390	784,5
2,6,10,14–тетраметилгексадекан (фитан)	352,5– 353,0	< –70	1,4420	793,5

Пристан ва фитан моддасини биринчи маротаба Эрон ва ғарбий – Техас нефтида изопреноид углеводородлар борлигини аниқлади. Нефтда изопреноидлар углеводородларни ҳосил бўлиши 2 –бобда келтирилган, у ҳосил бўлиши ўсимликлардаги фитолнинг миқдори билан боғлиқ.

Пристан ва фитан парафинли нефтларда бошқа изопреноидларга қараганда – нафтен изопреноидлар (Анасташевск, Троицк кони)  $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{16}$ . (2,6,10– триметил–додекан, 2,6,10– триметилтридекан) кўп бўлиши аниқлади.

8.17–жадвалдан кўриниб турибдики, нефт ҳамма 7 та изопреноид углеводородларни  $C_{14}$  –  $C_{20}$  сақлайди. Нефтда уларни умумий миқдори 1,5– 2,0 %, ҳар бир углеводороднинг миқдори 0,2–0,5 % га тенг.

Тўртта парафинли нефт конларини (Ромашкин, Грозненск, Сургутск, Ғарбий Сибир ва Усинск–Ухта) изопреноид углеводородлар миқдори аниқланди,  $C_{14}$  –  $C_{20}$  юқорида кўрсатилган углеводородлардан  $C_{11}$ –  $C_{13}$  диметилалмашинган углеводородлардан 2,6– диметилнонан, 2,6– диметилдекан, 2,6– диметилундекан мавжудлиги аниқланди.  $C_{11}$  –  $C_{20}$



таркибли углеводородлардан 10 тасини умумий миқдори (2,6– диметил, 2,6,10– триметил ва 2,6,10,14– тетраметилалмашинган) 2–3 % га тенг.

### 8.17–жадвал

*Турли нефтлардаги изопреноид углеводородларнинг миқдори, %*

Углеводородлар	Ромашкин нефти	Иркутск нефти	Шарқий Техас нефти
2,6,10–триметилундекан	0,2	0,2	0,1
2,6,10–триметилдодекан	0,2	0,2	0,2
2,6,10–триметилтридекан	0,2	0,15	0,2
2,6,10–триметилтетрадекан	0,1	0,1	–
2,6,10–триметилпентадекан	0,2	0,3	0,06
2,6,10,14–тетраметилпентадекан (пристан)	0,2	0,3	0,5
2,6,10,14–тетраметилгексадекан (фитан)	0,4	0,5	0,2

$C_9$ – $C_{20}$  изопреноид алканларни ўнлаб нефтлар таркибида миқдорий борлиги аниқланди. Нефтларда  $C_{21}$ – $C_{25}$  изопреноид алканларни борлиги аниқланиши ҳақиқатдан нефтларда фитан молекуласи ўтмишдошларига, масалан, силаносанга нисбатан катта молекулалар бор деб ҳисоблашга имкон беради.

Нефтда  $C_{40}$  га бўлган регуляр турдаги тузилишга эга изопреноид алканлар идентификацияланган, яъни изопреноидлар тўғри, ён метил ўринбосарлар (2,6,10,14,18,22 ва ҳ.) такрорланган, уларни ҳосил бўлиш манбаи табиий полиизопреноллар ҳисобланади.

Ҳамма нефтлар учун характерлиси шуки,  $C_{21}$  –  $C_{25}$  изопреноид алканлар ичида  $C_{21}$  таркибли углеводородлар оз миқдорда учрайди (8.18–жадвал).

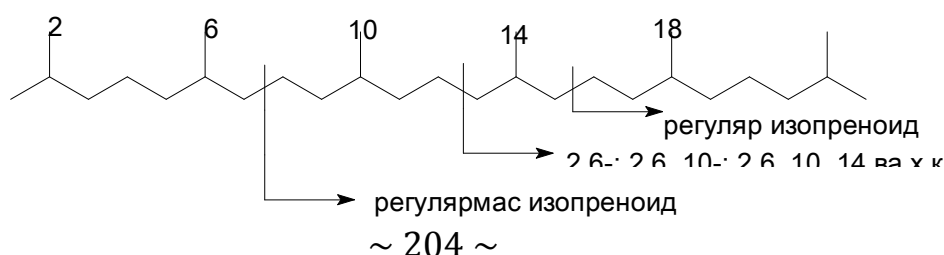
Кейинги вақтларда қатор нефтларда псевдо ва нерегуляр изопренлар борлиги маълум бўлди, айниқса Бузаги ярим оролида нефтда  $C_{12}$  ва  $C_{14}$  (2,6–диметилалканлар) псевдорегуляр тузилишли углеводородлар борлиги аниқланди. Шу вақтда  $C_{17}$  ва  $C_{19}$  таркибли 2,6,10–триметилалканлар иштироки кўрсатилди, бу сквалан псевдорегуляр тузилиш ҳосил бўлишда қатнашади. 2,6,10,15–тетраметилалканлар турдаги нерегуляр изопреноидлар нефтда учраши фикри ҳам келтирилди. Ликопан  $C_{22}$  ва  $C_{24}$  1,6,10,15–тетраметилалканларни псевдорегуляр тузилишли манбаи сифатида қараш мумкин.

## Нефтдаги изопреноид углеводородларнинг миқдори,%

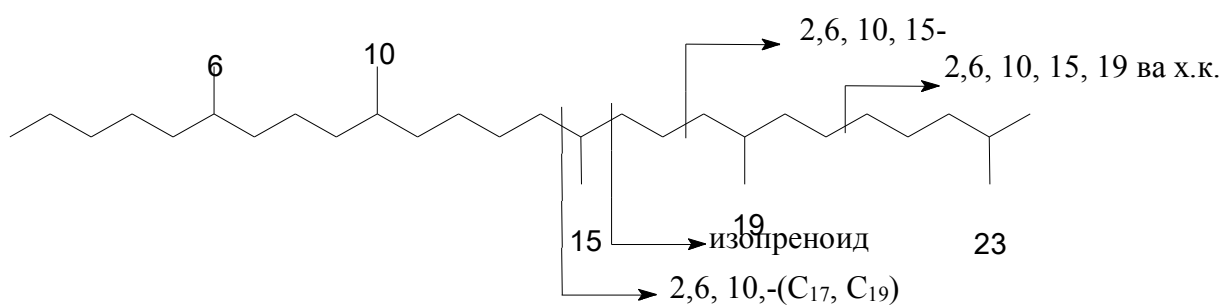
Углеводородлар	Нефт конлари			
	Сургут	Ромашкин	Грозненск	Гюргенск
2,6–диметилгептан (C <sub>9</sub> )	3,80	3,66	5,40	–
2,6–диметилоктан (C <sub>10</sub> )	3,26	4,14	6,44	–
2,6–диметилнонан (C <sub>11</sub> )	6,78	5,78	5,74	–
3,7–диметилнонан (C <sub>11</sub> )	3,26	1,30	1,19	–
2,6–диметилдекан (C <sub>12</sub> )	2,44	2,62	1,43	–
3,7–диметилдекан (C <sub>12</sub> )	3,80	1,04	0,71	–
2,6–диметилундекан (C <sub>13</sub> )	6,49	6,80	6,20	–
2,6,10–триметилундекан (C <sub>14</sub> )	6,25	6,55	6,20	7,00
2,6–диметилдодекан (C <sub>14</sub> )	юқи	юқи	юқи	–
3,7–диметилдодекан (C <sub>14</sub> )	4,06	2,62	0,71	–
2,6,10–триметилдодекан (C <sub>15</sub> )	7,58	10,40	7,40	13,20
2,6,10–триметилтридекан (C <sub>16</sub> )	7,05	11,70	8,60	13,20
3,7,11–триметилтридекан (C <sub>16</sub> )	1,90	1,83	1,43	–
2,6,10–триметилтетрадекан (C <sub>17</sub> )	1,63	2,63	1,43	1,34
2,6,10–триметилпентадекан (C <sub>18</sub> )	6,78	8,10	8,60	12,65
2,6,10,14–тетраметилпентадекан (C <sub>19</sub> )	9,48	9,40	19,40	22,75
2,6,10–триметилгексадекан (C <sub>19</sub> )	юқи	юқи	юқи	–
2,6,10,14–тетраметилгексадекан (C <sub>20</sub> )	13,25	12,0	11,70	22,60
2,6,10,14–тетраметилгептадекан (C <sub>21</sub> )	3,52	4,45	2,86	4,30
2,6,10,14–тетраметилоктадекан (C <sub>22</sub> )	1,63	1,04	11,19	1,61
2,6,10,14–тетраметилнонадекан (C <sub>23</sub> )	2,03	1,30	1,43	1,35
2,6,10,14,18–пентаметилнонадекан (C <sub>24</sub> )	2,98	1,57	0,95	–
2,6,10,14–тетраметилэйкозан (C <sub>24</sub> )	–	–	–	–
2,6,10,14,18–пентаметилэйкозан (C <sub>25</sub> )	2,03	2,35	0,95	–

Қуйида псевдорегуляр ва норегуляр изопреноидларни ҳосил бўлиши йўлини кўрсатувчи алифатик занжирли углеводородларни парчаланиш схемаси келтирилган :

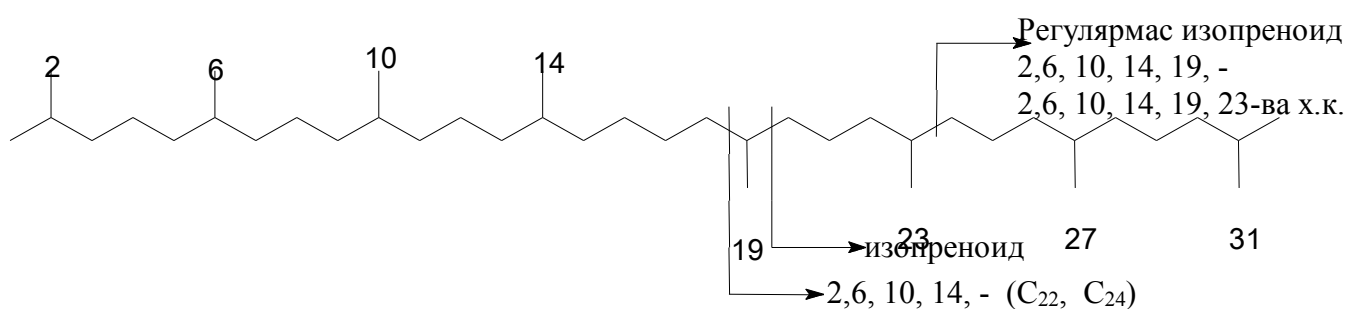
Тартибли тузилиш (2,6,10,14,18,22– гексаметилтетракозан)



### Скволан (2,6,10,15,19,23– гексаметилтетракозан)



### Ликопан (2,6,10,14,19,23,27,31– октаметилдотриконтан)



Россия Шаимск ва Грозненск нефтида ликопан ва уни структур изомери–изоликопан (2,6,10,14,17,21,25,29–октаметил–14–этил–триконтан) борлиги аниқланди.  $C_{20}$  ва ундан юқори сонли углерод атомларига эга нерегуляр тузилишли изопреноидлар топилди. Бу углеводородлар скваландан (2,6,10,15–  $C_{20}$  –  $C_{24}$  ва 2,6,10,15,19–  $C_{26}$  –  $C_{29}$ ) шунингдек, ликопандан (2,6,10,14,19– $C_{25}$  –  $C_{29}$  ва 2,6,10,14,19,23 –  $C_{30}$  – $C_{32}$ ) ҳосил бўлиши мумкин.

Шимолий–Толкинсь конида (Шимолий Сибир) нефтида  $C_{29}$ – $C_{39}$  изопреноидлар топилди, улар тартибли бўғинга эга бўлиб бошга – бош тур бўйича ҳосил бўлган.

А.Петровнинг фикрича, уларнинг ҳосил бўлиши,  $C_{10}$ – $C_{12}$  таркибли турли изопреноидлар ва пристан радикаллари алоҳида бактериялар билан бирикишидан ҳосил бўлган.

Кейинги йилларда изопреноидлар турлари ўрганилди, улар етарлича узун алфатик занжирли ўринбосарларга эга. Бу тузулишдаги углеводородларга  $C_{20}$ ,  $C_{25}$ , ва  $C_{30}$  бирикмалари вакиллари киради, улар изопентил бўғини билан фарқ қилади. Нефтида ва уни қолдиғида улар учрайди. 2,6,10–триметил–7–(3–метилбутил) додекан бу гуруҳни бошлаб беради.

П.И.Санин ўзининг илмий ходимлари билан хроматография – масс – спектрометрия усулида Ғарбий Сибир нефтида 2,6,10,14–тетраметил–(3–

метилпентил)нонадекан мавжудлигини кўрсатдилар, у Т – шаклидаги тузилишга эга бўлиб, уни концентрацияси етарлича юқоридир (1,0 %).

Нормал ( $C_{12}$ – $C_{35}$ ) ва изопреноид ( $C_{14}$ – $C_{25}$ ) углеводородларни миқдори ГЖХ усулида аниқланди. А.А.Петров нефтни турларини кимёвий асослари (2.2 бўйича қатор) ни таклиф қилди. Нефтни 200–430 °С ҳароратда ҳайдаладиган асосий фракцияси гуруҳ таркиби тўғрисида қўшимча тавсифлар келтирилди, у «нефт жинси» деб номланди.

## 8.5–§. Нефтнинг қаттиқ алканлари

Нормал шароитда  $C_{16}$  ва ундан юқори алканлар – қаттиқ моддалар бўлиб, улар нефт парафинлари ва церезинлари таркибига киради. Гексадекан ( $C_{16}H_{34}$ ) 18,1 °С да эрийди, техник номи цетан деб аталади. Қаттиқ углеводородларни парафинлар ва церезинларга бўлиш бу углеводородларни турли кристалл тузилишси асосида уларни кимёвий ва физикавий хоссаларига қараб амалга оширилади. Церезинларни суюқланиши бир хил ҳароратда парафинлардан молекуляр массаси, қовушқоқлиги ва зичлиги билан фарқ қилади. Церезинлар тутаётган сульфат ва хлорсульфат кислотаси билан тез таъсирлашади, парафинлар эса бу реагентлар билан кучсиз таъсирлашади. Парафинлар ва церезинлар таркибини ўрганиш учун нитролаш реакцияси қўлланилди.

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

Ҳамма нефт таркибида қаттиқ алканлар мавжуд бўлиб, одатда кам миқдорда (0,1– 5 %), алканли нефтларда эса 7– 12 % гача бўлиши мумкин. Саноатда турли мойлар ва ёқилғилар таркибидаги алкан углеводородлар деалканлаш жараёнида ажратиб олинади.

Нефт парафинлари турли молекуляр массага эга тегишли алканларни аралашмасидан иборат, церезинларни асосий компоненти нафтен углеводородлар ҳисобланади, улар молекулани ён занжирида нормал, ҳалқа изотузилиш кўринишида бўлади.

Нефт таркибидан ажратиб олинган қаттиқ алкан  
углеводородларнинг физик хоссалари

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

Церезинлар таркибига кирувчи арен ядроси туридаги узун занжир алкан сақланган бирикмалар оз миқдордадир. Уларни нисбати церезинлар ажратилган нефтни табиатини аниқлайди. Нефтдаги парафинлар миқдори тўғрисидаги маълумотлар 8.20 жадвалда келтирилган.

Қаттиқ ҳолатдаги парафинлар зичлиги қаттиқ ҳолатда 865 дан 940 гача ораликда бўлади, суюқланма ҳолатида эса – 777,0 дан 790,0 кг/м<sup>3</sup> гача бўлади. Органик моддаларда парафинларнинг эрувчанлиги юқори эмас, водород сульфидни ҳисобга олмаганда 100 қисмдан 12 қисм парафин эрийди. Енгил бензинда 100 қисмдан 11,7 қисм парафин эрийди.

## Россиянинг нефтлардаги парафинлар миқдори, %

Нефт конлари	$\rho^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	Парафин миқдори, %
Охинск	929,0	0,03
Доссорск	860,0	0,31
Артемовск	924,0	0,62
Грозненск парафинсиз	862,0	0,5
Грозненск оз парафинли	835,0	2,3
Грозненск парафинли	843,0	9,0
Сурахан мойли	879,0	0,9
Сурахан парафинли	868,0	2,5
Сурахан юқори сифатли	853,0	4,0
Сагиз	853,0	1,1
Ишимбой	867,0	1,4
Раманиск	860,0	1,5
Янги Степановск	863,0	1,9
Тўймазин	852,0	3,3
Шорсуск	923,0	4,9
Зихск	828,0	7,5
Тоғли Гурск	857,0	17,0
Озек–суатск	822,0	20,0

Парафиндаги алоҳида компонентларни молекуляр массаси қанчалик юқори бўлса уларни суюқланиш ҳарорати ҳам юқори бўлади. Гексадекан ( $t_{\text{суюк}} 18^{\circ}\text{C}$ ) – энг паст эрувчан парафинга киради. Нефтдан олинган табиий парафин бир неча углеводородларни аралашмаси ҳисобланади, шунинг учун у аниқ суюқланиш ҳароратига эга эмас.

Ғарбий Сибир нефтини  $350\text{--}540^{\circ}\text{C}$  фракциядаги  $n$ -алканлар миқдори аниқланди. (жадвал 7.18).  $\text{C}_{18}\text{--}\text{C}_{40}$   $n$ -алканларни масса йиғиндиси миқдори фракцияда 4,3 % ни ташкил этди.  $n$ -алканлар билан бир қаторда  $300^{\circ}\text{C}$  дан юқори қайнаш ҳарорати фракцияда, нисбатан юқори концентрацияда бир турдаги изомерлар ичида 2 ва 3-метилалканлар борлиги ГСХ усулида аниқланди. Шу нефти таркибида 12-метилалканлар  $\text{C}_{24}\text{--}\text{C}_{30}$  ва 13-метилалканлар  $\text{C}_{26}\text{--}\text{C}_{30}$ , монометил-алканлар гуруҳли алканлар топилди.

Углеводородларни ҳар иккала сериясининг концентрацияси тенг. Нефтда уларнинг миқдори 10 дан 90 % гача  $n$ -алканлар миқдорига нисбатан ўзгариб туради. Ал.А.Петровни фикрича юқори миқдори ва концентрацион тарқалиши, ўзига хослиги  $\text{C}_{25}$  (12,13-метилентетраказан) циклопропанкарбон кислотани нефтдаги миқдори билан изоҳланади.

Ғарбий Сибир нефтига нисбатан бошқа нефтларда кўрсатилган миқдори ва амалдаги концентрациясидан камроқдир.

### 8.21–жадвал

Ғарбий Сибир нефтининг 350–540 °С фракциядаги *n*-алканлар миқдори

Алканлар	Қайнаш ҳарорати, °С	<i>n</i> -алканлар миқдори, %	
		Алканлар йиғиндиси	350–540 °С фракциядаги
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	317,5	0,76	0,03
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	331,7	1,70	0,07
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	345,3	3,94	0,17
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	358,4	6,71	0,29
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	370,8	7,60	0,33
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	382,7	7,36	0,32
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	394,6	9,70	0,42
C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	405,3	8,11	0,35
C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	416,7	10,02	0,43
C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	427,3	7,58	0,32
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	437,5	6,46	0,28
C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	447,5	5,74	0,25
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	457,0	4,62	0,20
C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	466,3	3,82	0,16
C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	475,4	2,83	0,12
C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	484,3	2,72	0,12
C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	492,7	2,04	0,09
C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	501,0	1,90	0,08
C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	509,3	1,75	0,07
C <sub>37</sub> H <sub>76</sub>	517,3	1,50	0,06
C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	524,9	1,10	0,05
C <sub>39</sub> H <sub>80</sub>	532,6	1,12	0,06
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	539,8	0,96	0,04

Қаттиқ парафинлар парафинли ва юқори парафинли нефтдан парафинли дистилляторлардан ёки саноат мойларидан танланган эритувчиларда майдаланиб ишлаб чиқилади, кўрсатилган ёрликдаги (В<sub>1</sub>–В<sub>4</sub>) парафин хом ашёси куйидаги кўрсаткичлар билан тавсифланади: 52–55 °С суюқланиш ҳароратида 1–2 % мой миқдори, ёпиқ тигелда алангаланиш ҳарорати 220 °С га тенг. Парафин хом ашёси адсорбцион тозалаш ёки гидротозалаш қурилмасида қўшимча тозалашдан ўтказилади.

## Товар ҳолдаги парафиннинг тавсифи:

Парафин тури	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>
Суюқланиш ҳарорати, °С	50–52	52–54	54–56	56–58
Мой миқдори, %	≤0,8	≤0,5	≤0,5	≤0,5
Игнанинг кириш чуқурлиги, мм	≤18	≤16	≤14	≤13

Одатдаги техник парафин 50–55 °С дан ошмаган суюқланиш ҳароратига эга нормал тузилишли 20 дан то 35 гача углерод атомларини сақлайди, тармоқланган алканларни суюқланиш ҳарорати шу молекулали массада нисбатан камдир.

Парафинларни молекуляр массаси 300 дан 450 гача, церезинларни 500 дан 700 гача ораликда бўлиб, уларни занжирида 36 дан 55 гача углеводород атомларини сақлайди.

*Церезинлар* баъзи нафтенли нефтларнинг қаттиқ углеводород кўринишида табиатда учрайди. Церезин ва парафин аралашмасини амалда ажратиш жуда қийин.

Церезин Туймазин нефти концентратини деасфальтлаб ажратилган, у циклоалканлар ва узун алкил занжирли аренлардан ташкил топган, карбомид билан комплекс ҳосил қилади, шунингдек, тармоқланган занжирлиси комплекс ҳосил қилмайди. Бу нефт циклоалканлари молекуласида ўртача 2–3 та ҳалқа, аренлар – биттадан тўрттагача ҳалқа сақлайди. Церезиннинг кимёвий таркиби тўғрисидаги маълумотлар етарли эмас. Баъзи муаллифларни ҳисоблашларича, церезинлар юқори молекулали *n*-алканлардан тузилган, шунингдек, қатор шуларнинг таъкидлашларича церезинлар узун ён занжирли циклоалканлардан иборат. Бундан ташқари, улар тармоқланган алканларни, оз миқдорда *n*-алканларни ва жуда оз миқдорда алканаренларни сақлайди. Гоҳида, Карачуху–сурахан нефти петролетуми қаттиқ углеводородлари асосан молекуласида учта ҳалқа сақлаган циклоалканлардан ташкил топган. Петролатум фракцияси ҳайдалиш оралиғи ҳароратини ошириш тармоқланмаган ён занжири циклоалканлар миқдорини камайишига ва битта молекулага тўғри келадиган ҳалқалар сони ортишига олиб келади.

Церезинларни фарқ қиладиган белгилари–майда кристаллик тузилишдир. Церезинлар парафинларга нисбатан майда кристаллардан тузилган. Церезинларнинг физикавий хоссалари нормал углеводородларнинг хоссаларига кўпинча мос келади. Церезинлар учун сингдириш кўрсаткичи парафинларга нисбатан юқоридир.

Церезинларни кимёвий муносабати кам барқарорлиги билан парафинлардан фарқ қилади. Церезин сақлаган нефтни узоқ вақт қора



чўкма кўринишида сақлаганда у церезин ҳамда минерал аралашмалар ва қатронсимон моддаларга ажралади. Нефт мумлари 10–50 % нормал алканлар ва 40–90 % гача аренларни циклоалканлар ва тармоқланган алканларни сақлайди. Шундай қилиб, нефт парафинлари асосан турли молекуляр массали *n*-алканларнинг аралашмаси ҳисобланади, церезиннинг асосий компоненти эса молекуласи ён занжирида ҳам нормал, ҳам изотузилишни сақлаган нафтен углеводородлар ҳисобланади. Қаттиқ парафинлар ва ароматик углеводород церезин таркибига оз миқдорда киради, шу билан бирга уларни нисбати церезин ажралган нефтни табиати билан аниқланади.

## 8.6–§. Алканларнинг хоссалари

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

**Физикавий хоссалари.** Водород билан тўйинган алканлар бошқа синф углеводородларига нисбатан зичлиги ва сингдириш кўрсаткичи қийматлари кам бўлади, улар аналитик мақсадларда ишлатилади (8.23–жадвал).

### 8.23–жадвал

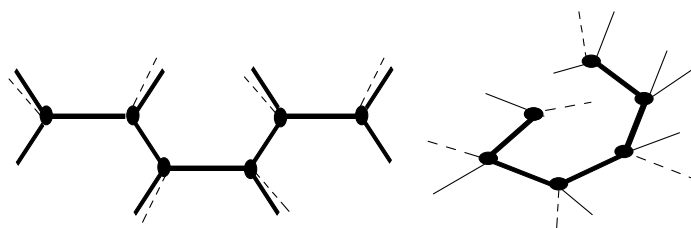
*Нефт ва газ таркибидан ажратиб олинган алканларнинг физик хоссалари*

Углеводородлар	$T_{\text{суюк}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{қай}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{D}}^{20}, \text{кг/м}^3$	$n_{\text{д}}^{20}$
1	2	3	4	5
Метан	-182,6	-161,6	0,3020 <sup>-100</sup>	–
Этан	-183,6	-88,6	0,5612 <sup>-100</sup>	–
Пропан	-187,7	-42,3	0,5794 <sup>-40</sup>	–
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
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	-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–Триметил– пентан (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 <sup>50</sup>	–
Октадекан	28,0	317,0	762,0 <sup>50</sup>	–
Нонадекан	32,0	330,0	766,0 <sup>50</sup>	–
Эйкозан	36,4	344,0	769,0 <sup>50</sup>	–
Генэйкозан	40,4	356,0	775,0 <sup>40,3</sup>	–
Доказан	44,4	368,0	778,0 <sup>44,4</sup>	–
Тиркозан	47,7	380,0	799,9 <sup>48</sup>	–
Тетракозан	50,9	389,2	–	–
Пентакозан	54,0	405,0	779,0	–
Гексакозан	60,0	418,0	779,0	–
Гептакозан	59,5	423,0	779,6 <sup>59,5</sup>	–
Октакозан	65,0	446,0	779,0	–
Нонакозан	63,6	480,0	–	–
Триаконтан	70,0	461,0	–	–
Пентатриаконтан	74,7	500	782 <sup>74</sup>	–
Пентаконтан	93,0	607	–	–

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

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



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

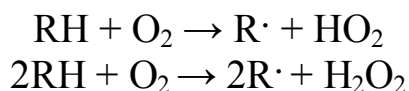
**Алканларнинг асосий реакциялари.** Алканлар кўпчилик кимёвий реакциялар таъсирига етарлича инертдир. Уларнинг кимёвий хоссалари органик кимё курсида кенг баён қилинган. Бу ерда нефтни қайта ишлов беришда ишлатиладиган асосий реакциялар кўриб чиқилади. Бу нуқтаи назардан катта қизиқиш оксидланиш, термик ва термокаталик ўзгаришлар ва галогенлаш реакциялари уйғотади.

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

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

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

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

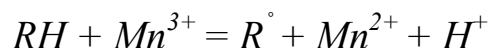


С–Н боғининг узилиш энергияси бирикма табиатига боғлиқ ҳолда 290 дан 420 кДж/мол гача ўзгаради. Агар С–Н боғининг парчаланиш энергияси 380 кДж/мол дан кам бўлса, бимолекулалига қараганда тримолекулали механизм бўйича ҳосил бўлиши нисбатан энергетик қулайдир. Масалан, декалин, тетралин, циклогексан оксидланишида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

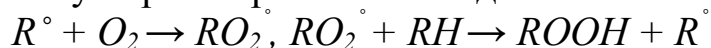
Метилэтилкетон ва этил спиртини 145 – 200 °С ва 5 МПа босимда оксидланишда занжирни ҳосил бўлиши бимолекулар реакция бўйича амалга ошади. Баъзи ҳоларда занжирни ҳосил бўлиш жараёни гетероген бўлиб, реакция идиш деворида боради.

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

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

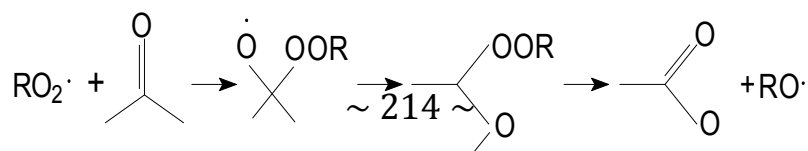


**Занжирнинг давом этиши.** Ҳосил бўлиш жараёни ҳисобига ёки занжир тармоқланиши натижасида ҳосил бўлган  $R^\cdot$  эркин радикал занжирда оксидланиш ўзгаришларини бошлайди:



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

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



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



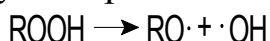
Бошланғич вақтда углеводородларни ( $W_{\text{оксид}}$ ) оксидланиш тезлиги қуйидаги тенглама ёрдамида ифодаланади:

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

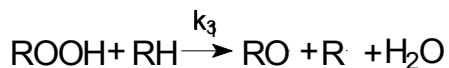
Бу ерда  $k_2$  – занжирни давом этиш тезлик константаси, л/(моль·с);  $k_6$  – занжирнинг узилиш тезлик константаси, л/(моль·с);  $[RH]$  – субстрат концентцияси, моль/л;  $W_i$  – инициирлаш тезлиги, моль/(л·с).

Келтирилган формулани оксидланишнинг чуқур босқичида қўллаб бўлмайди.

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



Дастлабки маҳсулотлар билан гидрооксидлар таъсирланиши бимолекулярдир:

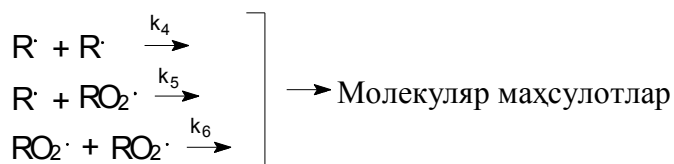


Реакциянинг чуқур босқичида занжирли тармоқланиш механизми мураккаб, оксидланиш маҳсулотлари (спиртлар, кетонлар, кислоталар) радикал ҳосил бўлишида оралик комплекс орқали иштирок этади:



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

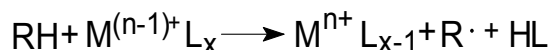
**Суюқ фазали оксидланишда занжирнинг узилиши.** Эркин радикаллар йўқолиши эркин радикалларнинг реактор деворига таъсирлашуви ва квадратик узилиши (бир–бирига урилиши) натижасида амалга ошади. Суюқ фазада муҳит қовушқоқлиги юқорилиги сабабли реактор деворига радикаллар диффузияси қийин. Суюқ фазали жараёнда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



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

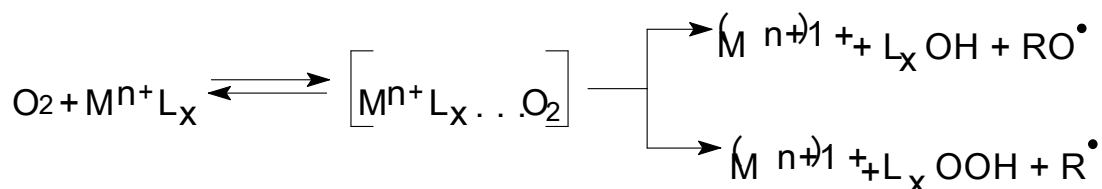
Катализатор иштирокида суяқ фазали оксидланиш схемаси нокаталитик оксидланиш схемасидан сезиларли фарқ қилади.

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



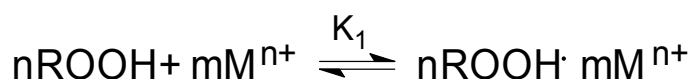
Жараённинг асосий босқичи C–H боғининг узилиши бўлмасдан балки электрон кўчиши ҳисобланади.

Кислород иштирокида занжирни ҳосил бўлиши қуйидаги схема бўйича боради:

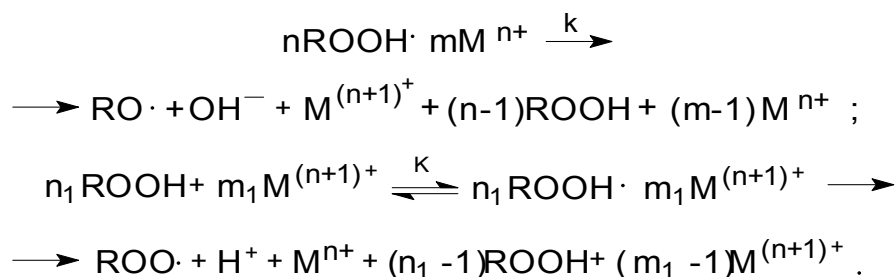


Каталитик оксидланиш реакциясида гидропероксидлар муҳим аҳамиятга эга роль ўйнайди. Гидрооксидларга доимий ёки ўзгарувчан валентли металллар таъсири оксидланишни гоҳида тезлаштиради ёки секинлаштиради.

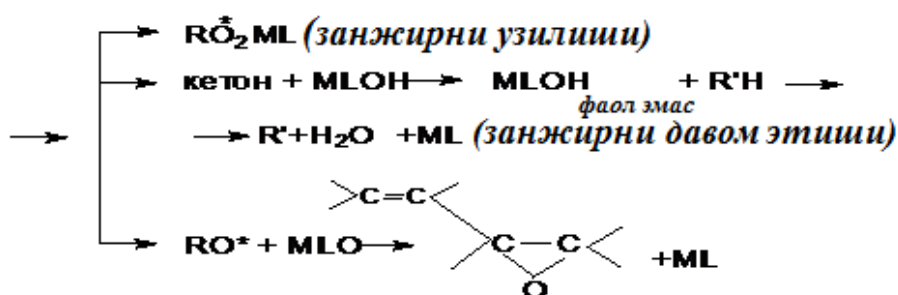
Кўпчилик ҳолларда гидрооксидлар концентрацияси ортиши билан реакция тартиби нолга интилади, бу оралиқ комплекс ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:



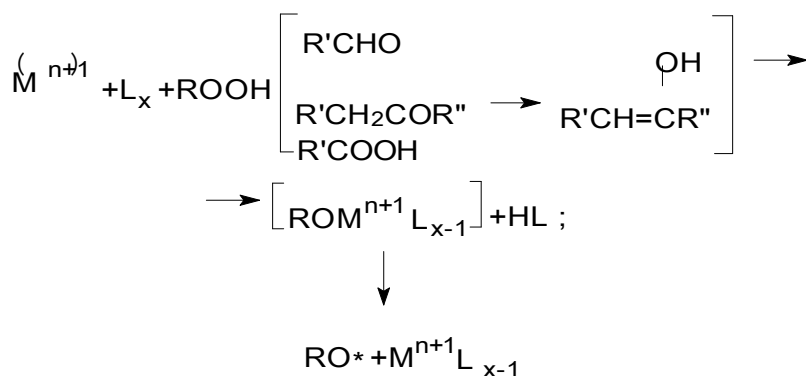
Ҳосил бўлган комплекс беқарор ва реакциянинг охириги маҳсулот–ларига парчаланаяди:



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



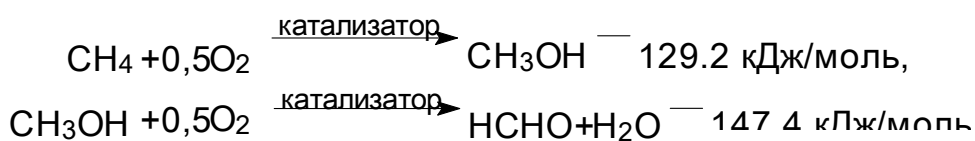
Оксидланишни юқори босқичида спиртлар, кетонлар, карбон кислоталар ҳосил бўлади. Улар катализатор билан таъсирлашади ва эркин радикалларни қўшимча манбаи бўлиб хизмат қилади (занжирни тармоқланиши):



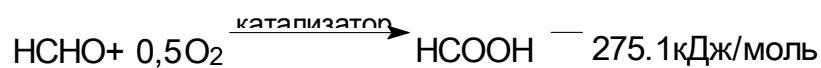
**Қуйи алканларнинг оксидланиши.** Саноатда асосан метан, пропан ва бутан оксидланади. Оксидланиш тезлиги метандан бутанга қараб ортиб боради. Жараёни бошқаришни қийинлиги шундаки, ҳосил бўлган оксидланиш маҳсулотлари (спиртлар, альдегидлар ва кетонлар) дастлабки хом ашёга нисбатан енгил оксидланади.

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

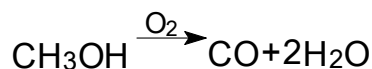
Кўпроқ формальдегид олиш учун катализатор сифатида марганец ёки мис бирикмалари ишлатилади.



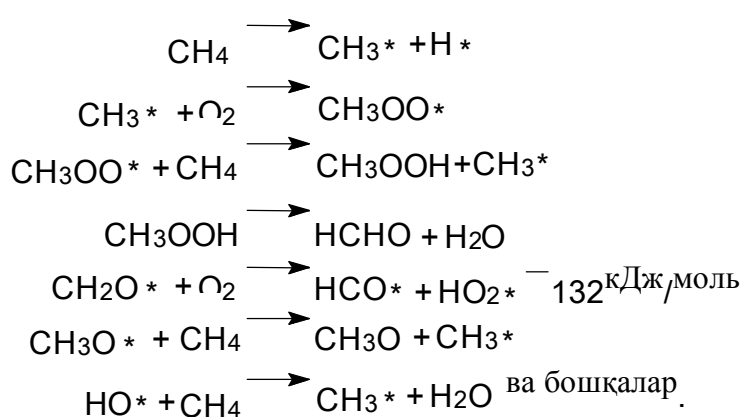
Платина ёки палладий иштирокида метаналь оксидлаш натижасида чумоли кислотаси олинади:



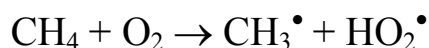
Атмосфера босимида метанни нокаталитик оксидланишда метанол ҳосил бўлиш босқичи орқали углерод (II)–оксид ҳосил бўлишига олиб келади:



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

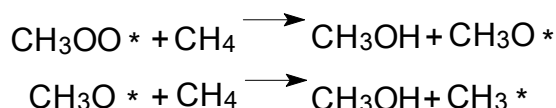


Формальдегиднинг кислород билан реакциясида занжирни ҳосил бўлиш тезлиги 425 °С да метан билан кислород реакциясига нисбатан беш тартибли юқоридир:

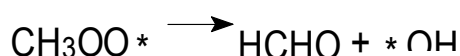


Метан кислород нисбати 9:1 бўлганда 340 °С ҳароратда 10,6 МПа босимда метанни конверсияси 22 % ни, метанол унуми 17 %, формальдегид 0,75 % ташкил этади. Шунингдек, углерод диоксид ва сув ҳам ҳосил бўлади.

Метанолнинг ҳосил бўлиши қуйидаги биомолекулали реакция асосида бориши билан тушунтирилади:



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



Метаннинг оксидланиши 3–13 % O<sub>2</sub> иштирокида 350 °С да 15–20 МПа мис ёки кумуш катализаторлигида бориши уни 75 % метанолга конверсияланишига имкон беради.



Углеводород ва ҳавонинг нисбати охириги маҳсулотлар чиқимиға сезиларли даражада таъсир қилади. Пропан оксидланишида кислород концентрацияси 4–5 % ни ташкил қилади (8.24–жадвал).

### 8.24–жадвал

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

Маҳсулот	Ҳаво : пропан ҳажмий нисбати				
	1:20	1:15	1:3,6	1:1,25	1:0,15
Алдегидлар	12,5	6,6	12,0	16,1	16,7
Спиртлар	17,3	25,7	23,0	33,1	34,5
Изопропанол	2,7	6,9	5,2	5,2	14,4
Ацетон	1,2	1,4	1,3	0,3	7,4
Кислоталар	13,9	13,4	15,2	8,9	12,5
Конденсация барча маҳсулотлари	47,6	56,0	56,7	63,6	85,5
Углерод диоксида	31,5	25,0	22,1	10,5	6,5
Углерод оксиди	20,9	19,0	21,2	25,9	8,0

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

Оксидланиш ҳарорати камайиши кислород сақлаган бирикмалар чиқимини оширади, бунда реакция тезлиги кескин камаяди. Босим ортиши оксидланиш реакцияси тезлигини ва спиртлар чиқимини оширади. Реакцион аралашмани реакция зонасида бўлиш вақти 1,0–1,5 с.га тенг. Бўлиш вақти ортиши билан CO<sub>2</sub> ҳосил бўлиш ҳисобига кислород сақлаган бирикмаларни чиқиши камаяди.

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

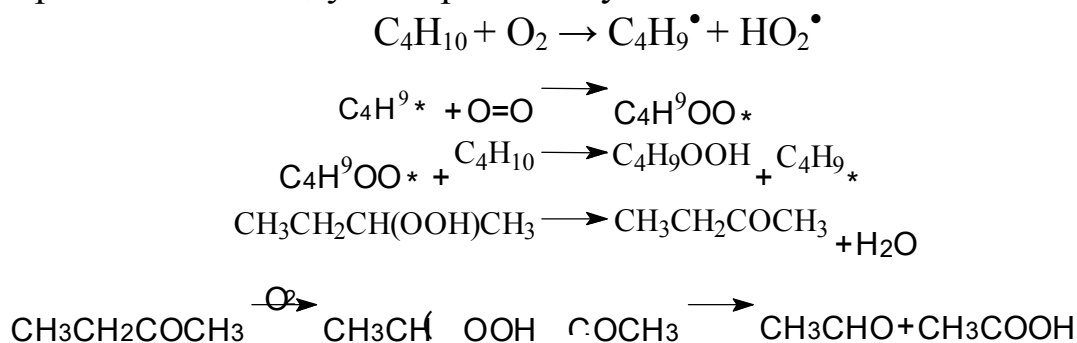
Россияда саноат шароитида бутанни оксидлаш кобальт ёки марганец тузлари (0,3 % катализатор) иштирокида 165–200 °С ва 6–8 МПа да реагентларни узлуксиз юбориб сирка кислотаси эритмасида амалга оширилади. 100 қисм бутандан 80–100 қисм сирка кислота, 12,6 қисм метилацетат, 7,6 қисм этилацетат ва 6,6 қисм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

кислотаси, метил-, этил-, бутил- спиртлари ва бифункционал бирикмалар ҳосил бўлади.

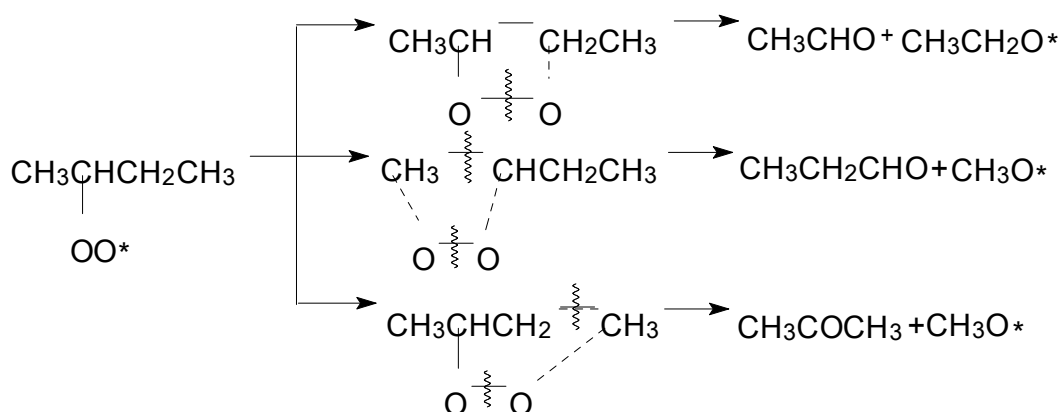
1965 йилда Н.М.Эмануэль бутанни оксидлаш мисолида кўрсатдики, газ инициатор (1,0 % NO<sub>2</sub>) ишлатилганда сиқилган газни оксидланишини критик ҳароратдан пастда (153 °С, босим 0,3–0,6 МПа) амалга ошириш мумкин экан.

Бутанни оксидланиш маҳсулотлари ҳосил бўлиш механизми занжир ўсиш реакциясининг икки йўналиши билан аниқланади.

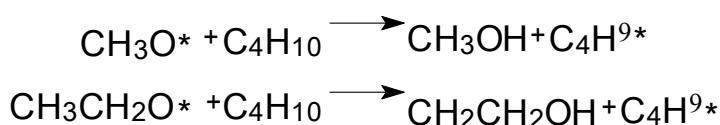
RO<sub>2</sub><sup>o</sup> радикал бутан билан таъсирланади ва RO<sub>2</sub><sup>o</sup> маҳсулотлари ҳосил қилиб парчланади. Бунда дастлабки молекулага нисбатан кам углерод атомлари сақлаган маҳсулотлар ҳосил бўлади:



Ацетальдегид тезда сирка кислотасигача оксидланади. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OO<sup>o</sup> пероксид радикали ацетальдегид, ацетон, метанол ва этанол ҳосил қилиб парчланиши мумкин. Метилацетат ва этилацетат тегишли спиртларни сирка кислотаси билан этерефикация натижасида ҳосил бўлади:



CH<sub>3</sub>O<sup>o</sup> ва CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>o</sup> радикаллари бутанни чиқишига таъсир этган ҳолда занжирни давом эттиради.



Сирка кислотаси олиш учун бутанни тозалига 98–99 % бўлиши керак. Бутан ва изобутан аралашмаси ацетон ва метилацетат ҳосил бўлишига

олиб келади. Пропандан ацетон ва метилацетат ҳосил бўлади. Реакция зонасига сувни киритилиши жараёни секинлаштира ҳам сирка кислота бўйича жараёни танловчанлигини ошириш қобилиятига эга.

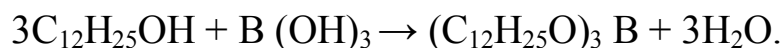
Бензинларнинг суюқ фазада оксидланиши ишлаб чиқилди. Қуйи молекулали карбон кислоталар саноати учун тўғри ҳайдалган бензин фракцияси ва риформинг рафинати хом ашё бўлиб хизмат қилади. 1 м<sup>3</sup> реакторда бензинни асосий фракцияси ва бутанни оксидланиш маҳсулотлари чиқиши:

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

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

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

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

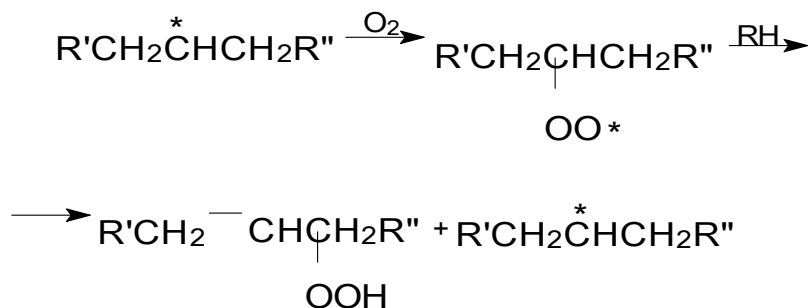


Синтин (C<sub>15</sub> – C<sub>18</sub>, t<sub>кай</sub> 275–320 °С) фракцияси оксидланишидан ҳосил бўлган маҳсулотлар 13 % ни бирламчи ва 87 % ни иккиламчи спиртларнинг изомерлар аралашмасидан иборат.

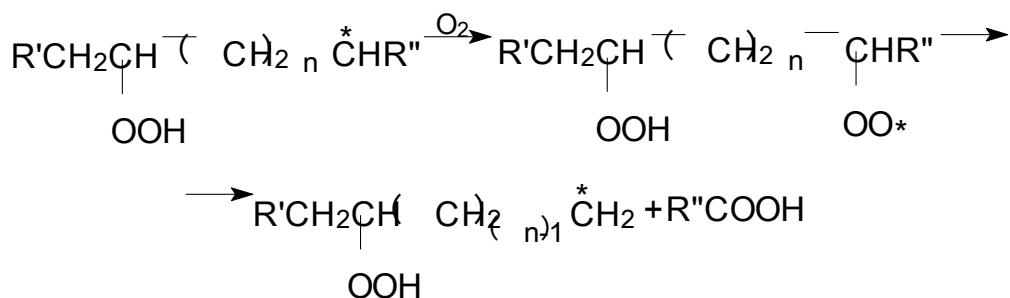
Парафинларни тўғридан – тўғри оксидлаганда C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>OH – C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>OH ларни сақлаган спиртларнинг кенг фракцияси ҳосил бўлади, бунда C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>OH – C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH спиртлар асосий миқдорни (70–80 %) ташкил этади. Уларни ичида 17–25 % бирламчи ва 75–83 % иккиламчи спиртлардир.

**Қаттиқ алканларнинг карбон кислоталаргача оксидланиши.** Алканларни оксидлаш катализаторлар иштирокида 100–130 °С да ҳаво

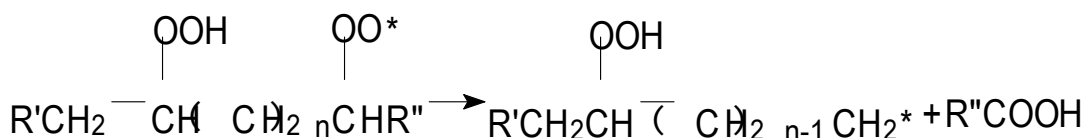
кислород иштирокида амалга оширилди. Бунда карбон кислоталардан ташқари гидрооксидлар, спиртлар, кетонлар, мураккаб эфирлар ва бошқа (гидрокси-, кето-, дикарбон кислоталар, лактонлар, кетоспиртлар, дикетонлар)дан ҳосил бўлган полифункционал маҳсулотлар ҳосил бўлади. Нормал алкан молекуласи тенг миқдорда тегишли спирт ва сирка кислотасига оксидланади. Иккиламчи гидрооксидлар бирламчи молекулали оксидланишини оралиқ маҳсулоти ҳисобланади:



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



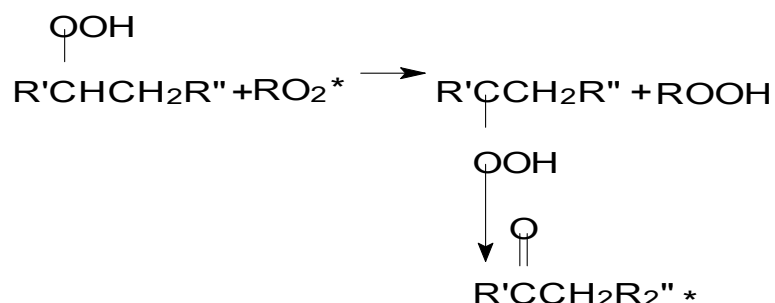
Ички молекулали реакцияда қисқа босқичда гидрооксид ҳосил бўлиб, бевосита  $\text{RO}_2^\circ$  радикалдан маҳсулотлар ҳосил бўлади:



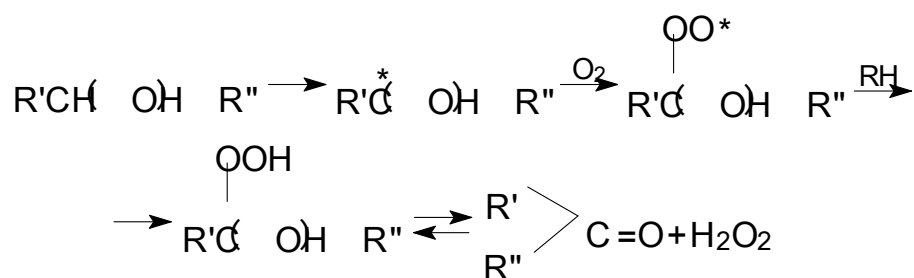
Шу йўл билан  $n$ -алканларни нокаталитик оксидлаб сезиларли миқдорда кислоталар ҳосил қилинади. Молекулали масса бўйича кислоталарни тақсимланиши сезиларли даражада маълум. Бу Лангенбек–Притикова механизmidан четланади. (L – механизм, фақат C – C боғини узилиши ҳисобига L – ҳолатда бирламчи пероксид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

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

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

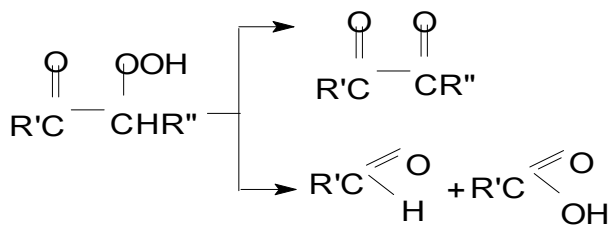


*n* –алканлар оксидланиши давомида иккиламчи спиртлар кетонларга оксидланади:

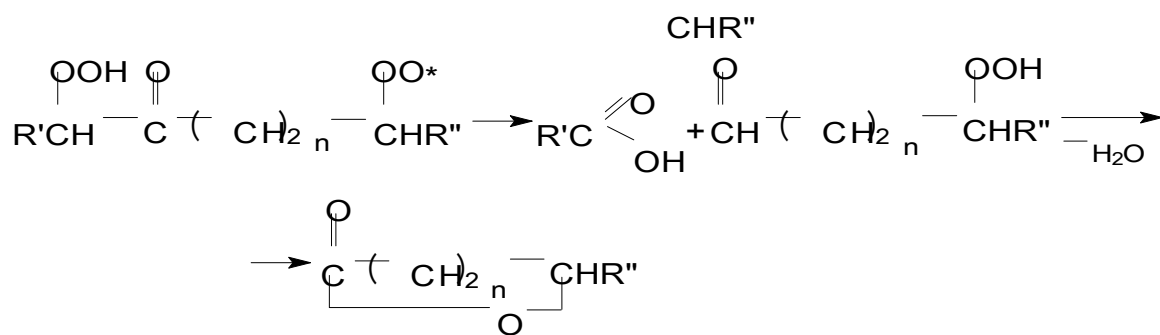


Дастлабки алканларга нисбатан кетонлар кислород билан енгил таъсирлашади. Кислород ҳужуми кетонни α – С – Н кучсизланган боғига йўналтирилган бўлади.

Ҳосил бўлган α–кетогидропероксид дикетон, кислоталар ва алдегидларга парчланади:



α–кетогидропероксид радикали изомерланиб кислоталар ва лактонларга айланади:



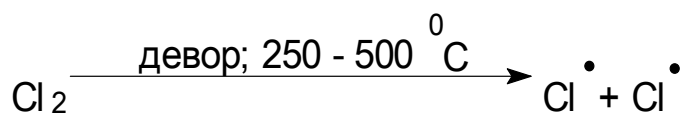
Кетонлар оксидланишида  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ҳолатида карбонил гуруҳи бўлган C – C боғи узилиб C<sub>2</sub> дан то C<sub>n-2</sub> гача кислоталар ҳосил бўлади. Синтетик мой кислоталар (C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>) турли соҳаларда қўлланилади, шуларнинг ичида энг муҳимлари совун саноати, пластик ёпиштиргичлар, пластификаторлар, эмульгаторлар, барқарорлаштирувчилар, коррозия ингибиторларидир. Алоҳида кислота фракциясини чиқиши қаттиқ *n*-алканларни сифатига ва таркибига, оксидланиш технологиясига ва кислоталарни ажралишига боғлиқ.

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

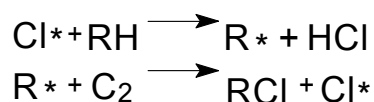
Катализатор сифатида марганец ва натрий (ёки калий) ҳосилалари аралашмалари ишлатилади. Гоҳида, марганец сульфатдан олинган катализатор кенг қўлланилмоқда ва у C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> кислоталарни регенерациялашга имкон беради. Қулай катализатордан яна бири марганец ва натрий сақлаган ССК (C<sub>5</sub> дан C<sub>20</sub> гача) дир. Ўртача 20 дан 40 гача углерод атомлари сони бўлган қаттиқ алканлар аралашмасини оксидлаб карбон кислоталар олинади.

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

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

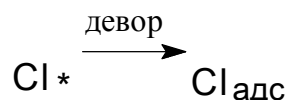


Занжирни давом этиши занжирни ҳосил бўлиши босқичида пайдо бўлган хлор атоми радикали иштирокида амалга ошади:



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

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



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



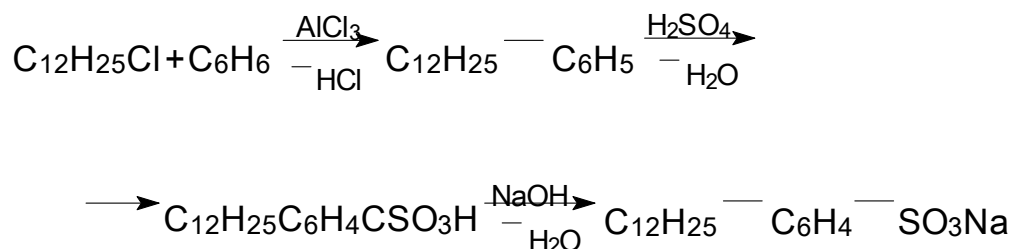
Хлорлашда занжир узилишини хлор радикали дереккомбинациялаш ёки кесишув йўли билан амалга ошади:



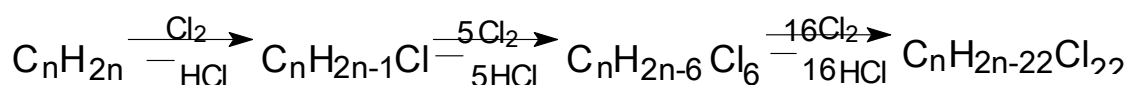
Метанни хлорлаш саноат миқёсида олиб борилади. Хамма алканлар хлорланади ва бромланади. Хлорлаш маҳсулотлари бўлган  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , метилен хлорид, хлороформ,  $\text{CCl}_4$  кенг ишлатилади. Тўйинган углеводородларни йодлаш амалда мумкин эмас. Бироқ уларни тўғридан-тўғри фторлаш мумкин.

Парафин углеводородларни хлорлашда алкилгалогенидлар изомерлаш ҳосил бўлишига олиб келувчи реагентларни ҳужум йўналиши муҳим аҳамиятга эга. Изомерлар таркиби турли водород атомларини нисбий характерланиши билан аниқланади. Водород атомларини реакцион қобилияти унинг ҳолатига боғлиқ. Учламчи—>иккиламчи—>бирламчи углерод атомлари қатори бўйича ўзгаради. Ҳарорат ортиши турли углерод атомларини реакцион қобилиятини бир-бирига яқинлашувига олиб келади. Метан ва парафиннинг хлорли ҳосилалар муҳим амалий аҳамиятга эга. Метилхлорид ва метиленхлорид метанни 500–550 °Cда хлорлаб олинади, хлороформ ва углерод тетрахлорид эса метилен хлоридни суюқ фазада фотохимёвий хлорлаб олинади. Этилхлорид этанни газ фазада 450–500 °Cда хлорлаб олинади. n – ва изопентан техник аралашмасини газ фазада хлорлаш натижасида амил спиртлар изомерлар аралашмаси саноатида ишлатиладиган  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  умумий формулани монохлорпентан еттита изомерлар аралашмаси ҳосил

бўлади.  $C_{10}$ – $C_{18}$  алканлар фракцияси водородни хлорга қисман алмашилиш маҳсулоти алкиларилсульфат турдаги сирт фаол моддалар саноатида ишлатилади:



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



Монохлорпарафин сурков мойлари учун кўндирмалар синтез қилишда ишлатилади.

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

### Таянч сўз ва иборалар

Алканлар, тўйинган, фракция, парафин, газ, метан, йўлдош газ, пропан, бутан, кон, газоконденсат, мономер, компонент, этан, ароматик, суяқлик, изомер, ҳарорат, алмашинган, тузилиш, алифатик, ўринбосарлар.



## Мавзуни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Нефтдан қандай алканлар олинади?
2. Газ ҳолатидаги парафин углеводородларни изоҳланг?
3. Табиий газларни миқдори тўғрисида тушунча беринг?
4. Йўлдош газлар деганда нимани тушунаси?
5. Нефт газ конденсати нима дегани?
6. Нефт ва газдан қандай мономерлар олинади?
7. Чет мамлакатлар газ конлари ҳақида маълумот беринг?
8. Газ конлари неча турга бўлинади?
9. Шўртангаз кони газини кимёвий таркибини айтинг?
10. Нефтни енгил фракцияси углеводородларини айтинг?
11. Изопреноид углеводородлари тўғрисида маълумот беринг?
12. Пристан ва фитан моддалари қайси нефт конларида мавжуд?
13. Қаттиқ алканлар тўғрисида тушунча беринг?
14. Церезин ва парафинлар тўғрисида нима биласиз?
15. Алканларнинг кимёвий хоссаларини айтинг?

## IX– БОБ

### НЕФТ ЦИКЛОАЛКАНЛАРИ

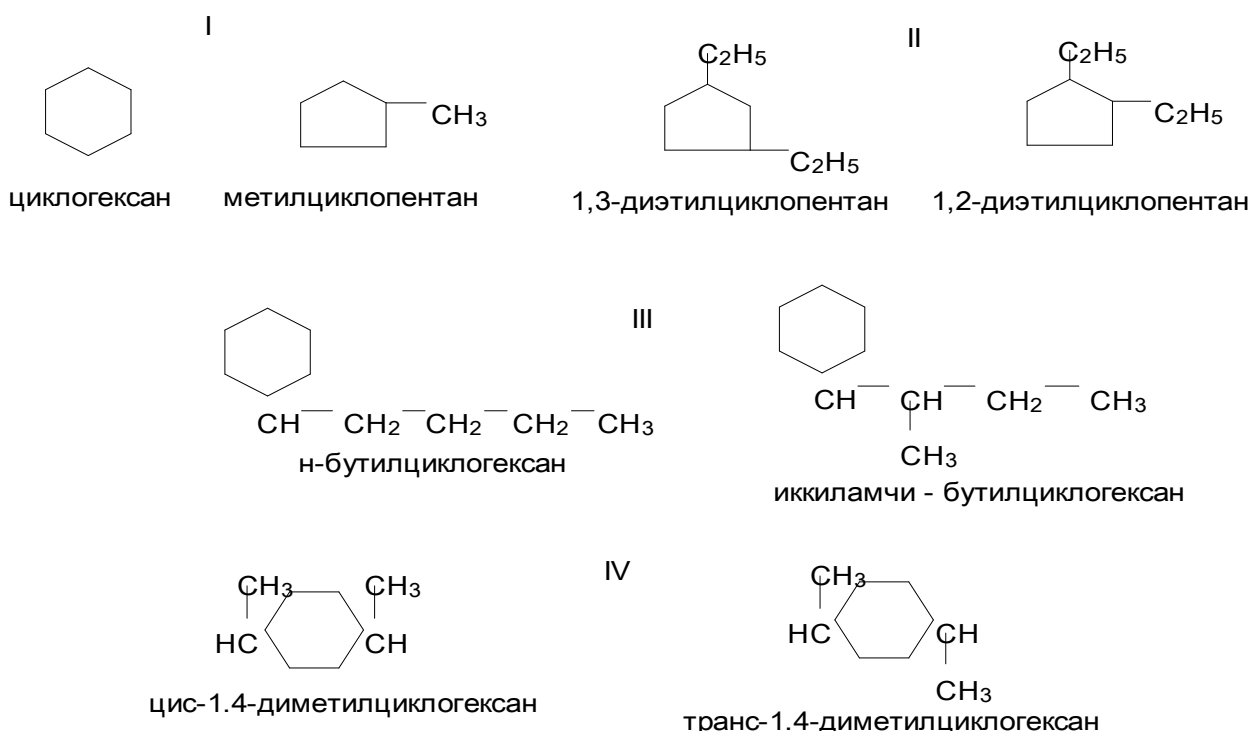
#### 9.1–§. Нефтлар таркибидаги циклоалканлар

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

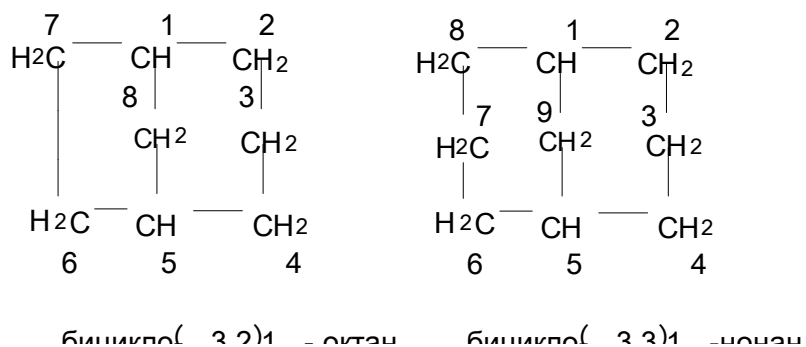
Циклоалканлар барча фракцияларда мавжуд. Уларнинг миқдори одатда фракцияларнинг оғирлашиши билан ортади ва фақатгина юқори ҳароратда қайнайдиган мойли фракцияларда ароматик тузилишларни миқдори ошиши ҳисобига циклоалканларни миқдори камаяди, бу кўрсаткич нефтга ҳисоблаганда 40–60 % ни, баъзи фракцияларда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

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

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



Бициклик углеводородларнинг тузилиши қуйидагича ифодаланади:



Бундан ташқари баъзи нефтларда ароматик ҳалқани сақлаган беш ва олти аъзоли ҳалқаларни турли комбинацияларидан таркиб топган углеводородлар ҳам топилган, бу углеводородлар гибрид углеводородлар дейилади.

Узун ён алкил занжирига эга бўлган моноциклик циклоалканлар иккита ёки учта қисқа радикалларга қараганда термодинамик нуқта-назардан барқарорлиги камроқдир. Шунинг учун моноциклик циклоалканларни мураккаблаштириш чегараси мавжуд.

Тузилишлар тури бўйича циклоалканларнинг тақсимланиши нефтлар таркиби ва фракцияни ҳайдаш ҳарорат чегаралари билан белгиланади. Масалан, моноциклик циклоалканлар 300 – 350 °С даги фракцияларда йўқотилади, бицикликлар эса 60 дан 500 °С гача бўлган фракцияларда мавжуд, аммо 400 °С дан кейин уларни миқдори сезиларли даражада камаяди. Трициклик циклоалканлар эса 350 – 400 °С дан юқори бўлган фракцияларда мавжуд. Бу тақсимланиш нефтни турига қараб баъзи бир чекинишларга дучор бўлади. Нафтен углеводородлар ҳар қандай нефтни юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларини асосий қисмини ташкил этади.

Нафтенларни кўп сонли тузилишвий ва фазовий изомерларини индивидуал тарзда идентификациялаш жуда қийин. Шунинг учун уларни тадқиқот қилишда структурли гуруҳлаш усуллари кенг қўлланилади.

Молекуласида 1 дан 5 гача ҳалқани сақлаган нафтенлар концентрациясини аниқлашнинг масс-спектрометрик усули ишлаб чиқилган. Молекуласидаги ҳалқалар сонига қараб нафтенлар нисбий концентрацион тақсимланиши *нафтен паспорти* дейилади. Бу углеводородларни миқдори тахминан бир хил бўлган ҳамда моноцикланлар бицикланлардан кўпроқ бўлган нефтлар мавжуд. Тескариси, *n*-алканларни миқдори кам бўлган нефтларда бицикланлар моноцикланлардан кўра кўпроқ бўлади. Одатда полициклик нафтенларни концентрацияси молекулада ҳалқалар сони ошиши билан камаяди.

Генетик боғланган нефтлар учун молекуласида ҳар хил сондаги ҳалқаларни сақлаган нафтенларни нисбий тақсимланиши, уларни умумий

миқдорига боғлиқ бўлмайди. Нафтен углеводородлар алканларга нисбатан барқарорроқ таркибига эга ва нефт ҳосил қиладиган дастлабки моддани табиати ҳамда нефт углеводородларига айланишдаги шароит билан белгиланган генетик белгиларини сақлаб қолади.

Нафтен паспорти нефтга дастлабки органик моддадан мерос қолган ва уни метологофациал ўзгариш шароитлари билан аниқланади. Пристанлар фитан нисбати билан бир қаторда нафтен паспорти нефтларни генетик боғланишларини белгиланганда кўшимча мезон сифатида мувафақиятли қўлланилиши мумкин. Ал.А.Петров нефтларни кўп қатламли конларида тўйинган углеводородларни (200 – 430 °С даги фракцияси) нисбий тақсимланиши бўйича кўрсаткичларни тартиблаштирди ва углеводород таркибини ўзгариши бир хил тавсифга эга эканлигини таъкидлайди. Таъкидланишича нормал ва изопреноид алканларни миқдори нафтенларни миқдоридан фарқли ўлароқ нефт жойлашган геохимёвий шароитни ўзгаришига сезгирроқ бўлади.

Нафтенларни молекуляр массаси ошиши билан уларда полициклик молекулаларни миқдори ортади. Аввалги эълон қилинган ишларга биноан нафтенлардаги индивидуал моддалар сақлаган халқаларни максимал сони бешга тенг, аммо шундай маълумотлар борки, бу сон саккизтагача бўлиши мумкин.

Полициклик нафтенлар таркибида изопреноид туридаги бирикмалар муҳим рол ўйнайди. Моноциклик нафтенларни тузилиши каталитик дегидрогенлаш усулини қўллаш туфайли аниқланган. Аммо C<sub>8</sub> цикланлардан бошлаб гем – алмашинган углеводородларни борлиги сабабли бу усулда сезиларли даражада хатога йўл қўйилади ва полициклик нафтенларни тадқиқот қилишда бу усулни қўлланилиши чегараланган. Бу ҳолда газ – суюқлик хроматография, муқобил синтез, хромато–масс– спектрометрия усулларини биргаликда қўллаш энг яхши натижаларни беради.

## **9.2–§. Моноциклик циклоалканлар**

Молекуласида бештадан саккизтагача углерод атомини сақлаган моноциклик циклоалканлар асосан 125 °С даги фракцияда учрайди. Бу фракцияда уларни умумий миқдорини баҳолаш учун одатдаги конларни нефтлари текширилган 125 °С даги фракцияни чиқиши 0,8 дан 13,9 % ни ташкил қиладди, циклопентан қаторидаги углеводородларни миқдори 14,5 % дан (Сургут нефтида), 53 % гача (Эхабин нефтида) ва циклогексанни миқдори 14 % дан (Сургут нефтида), 36,5 % гача (Боку нефтида) бўлади. Циклопентан қаторидаги углеводородларни таркиби 9.1– жадвалда келтирилган.

## Циклопентан қаторидаги циклоалканлар,%

Углеводородлар	Нефтлар					
	Грозний	Сургут	Паромай	Эхабин	Баку	
					Грезний Сопка	Нефт тошлар
Циклопентан	2,5	3,0	1,0	1,0	–	–
Метилциклопентан	19,5	24,5	17,0	8,0	–	2,0
Алмашинган циклопентанлар C <sub>7</sub>	48,5	40,0	47,0	40,0	12,0	28,0
этилциклопентан	8	29,0	14	10	17	9
1,1–диметилциклопентан	12	8,5	5	12	33	–
1,3–диметилциклопентанлар	40	30,0	40	53	36	35
1,2–метилциклопентанлар	40	32,5	41	25	14	56
Алмашинган циклопентанлар C <sub>8</sub>	29,5	32,5	35,0	52,0	88,0	70,0
1,1,3–триметилциклопентан	24,5	20,0	16,5	23,5	23,0	12,5
1,1,2–триметилциклопентан	4,0	4,5	2,5	1,5	8,0	8,0
1,1,4–триметилциклопентан	24,0	19,0	22,0	20,0	25,0	23,0
1,2,3–триметилциклопентан	19,5	17,0	37,0	35,0	16,0	31,5
этилэтилциклопентан	28,0	21,0	21,0	20,0	28,0	25,0

Бундан кўришиб тарибдики, циклопентанни нефтдаги миқдори жуда кам. Бу қатордаги циклоалканларни умумий миқдоридан 3,0 % ни циклопентан ташкил қилса, уни максимал ҳолда аниқланиши мумкин. Метилциклопентанни миқдори Сургут нефтида 24,5 % гача ошади, Боку нефтида у деярли йўқ.

Циклопентан қаторидаги моддаларни асосий миқдори C<sub>7</sub> углеводородлардан таркиб топган ва Сургут, Первомайск ҳамда Эхабин нефтларида 40–48,5 % ни ташкил қилади. Ҳатто Боку нефтида ҳам C<sub>7</sub> циклоалканларнинг миқдори 28 % ни ташкил қилади, ваҳоланки бу

нефтларда циклопентан ва метилциклопентанни фақатгина излари аниқланган.  $C_7$  углеводородлар таркибида 1,2– ва 1,3– диметилциклопентанлар, яъни циклопентан ҳалқасини турли углерод атомларида метил гуруҳларини сақлаган энг барқарор углеводородлар кўпчиликни ташкил қилади. 1,1 –диметилциклопентан ва этилциклопентанларни миқдори 1,2 – ва 1,3 – циклопентанларникидан анча кам.  $125^{\circ}C$  фракциясида  $C_8$  циклопентанлар анча кўп миқдорда аниқланган. Масалан, Грозний парафинли нефтида улар фракциядаги циклоалканларни умумий миқдоридан 29,5 % ни, Боку нефтида 88 % ни ташкил қилади. Бу циклопентанлар асосан триметилциклопентан ва метилэтилциклопентандан ташкил топган, бу ерда ҳам ҳар хил углерод атомида ўринбосарлари бўлган циклопентанлар кўпчиликни ташкил қилади.

### 9.2–жадвал

Нефт фракциясидаги  $C_9$  циклопентанлар миқдори, %

Углеводородлар	Нефтлар					
	Грозний	Сургут	Паромай	Эхамбин	Баку	
					Грезний Сопка	Нефт тошлари
1,2,3,4–тетраметил–циклопентан	10	18,0	17,5	32,0	6,5	4,5
1,1,2,4–тетраметил–циклопентан	2,5	2,0	2,0	3,0	–	–
1,4–диметил–2–этил–циклопентан	33,0	21,0	22,5	14,0	20,0	19,5
2,3–диметил–3–этил–циклопентан	22,5	21,0	21,0	23,0	23,0	28,0
1,1–диметил–3–этил–циклопентан	8,0	2,5	10,0	6,0	3,0	3,5
Диалмашинган циклопентанлар	24,0	35,5	27,0	22,0	41,5	44,5

$C_9$  қаторидаги циклопентанлар углеводородлари таркиби 9.2–жадвалда келтирилган, бундан кўриниб турибдики, улар орасида 1,2,3,4 – тетраметилциклопентан, 1,4 – диметил–2–этилциклопентан ва 1,2 – диметил–3–этилциклопентанлар кўпчиликни ташкил қилади. Бирта углерод атомида ўринбосарларни сақлаган углеводородлар, масалан 1,1,2,4 – тетраметилциклопентан, жуда кам миқдорда мавжуд, бу  $C_9$

циклоалканлар умумий миқдори фоиз улушидан 3,0 % гача бўлган миқдорни ташкил қилади.

Кўриб чиқилган нефтларни енгил компонентлари миқдори ва гуруҳли таркиби бўйича турлича бўлишига қарамадан циклопентан ва циклогексан қаторидаги циклоалканлар, изомерларини тақсимланиш қонуниятлари барча нефтларда деярли яқин. Барча тадқиқ қилинган нефтларда ҳалқали углеродларни тақсимланиши юқорида келтирилган мисоллардан иборат.

**Циклогексан қаторидаги циклоалканлар.** Циклогексан қаторидаги циклоалканларни таркибидан кўриниб турибдики, циклогексан масса миқдори кенг чегараларда ўзгаради, яъни Боку нефтини 1,0 % дан, Сургут нефтини 18,0 % гача ва уларда циклопентанни миқдоридан анча юқорироқ. Циклогексанга қараганда кичикроқ эркин энергияга эга бўлган метилциклогексанни миқдори циклогексанни миқдоридан 2–6 марта кўпдир. Бир қатор нефтларда (Эхабин, Паромай, Сургут) метилциклогексан асосий компонент (36,5–50 %) ҳисобланади, нефтнинг 125 °С даги фракциясида анча кўп миқдорда C<sub>8</sub> алкилциклогексанлар аниқланган. Грозний парафинли нефтларда улар жуда кам миқдорда бўлса (35 %), Боку нефтларида эса бу бирикмалар кўпчиликни ташкил қилади (C<sub>8</sub> фракцияга ҳисоблаганда 93,0–94,0 %).

Циклогексан қаторидаги C<sub>9</sub> углеводородларни, улар орасида гем– ди– ва триалмашган циклогексанлар ҳам бор. Нефтларда уларни миқдори кескин фарқ қилмайди, аммо *гем*– алмашган циклогексанлар орасида термодинамик нуқтаи–назардан барқарорроқ бўлган 1,1,3 – триметилциклогексан (*гем* – алмашинганларни умумий миқдоридан 74–83,0 %) да миқдори кўпроқ, 1,1,2– ва 1,1,4 – триметилциклогексанларни миқдори (3,0–15,0 %) эса анча камдир. Триалмашган циклогексанлар орасида 1,2,4–триметилциклогексаннинг миқдори кўпроқ (61,0–80,0 %), первомайск ва Боку нефтида эса 1,3,5–триметилгексаннинг юқи топилган. Диалмашган циклогексанлар орасида 1–метил–4–этил–гексанникига қараганда 1,5–2,0 марта кўп. Буни конформацион таҳлилнинг асосий тамойилидан келиб чиққан ҳолда боғланмаган атомларнинг минимал ўзаро итариши таъсирини ҳисобга олиб тушунтириш мумкин.

Бу ҳолда стереоизомерларнинг термодинамик барқарорлиги алмашаётган радикаллардаги (метил ва этил) водород атомларининг ўзаро таъсир энергияси билан белгиланади, яъни радикалларнинг фазода ўзаро жойлашувига боғлиқ бўлади. Бундай ўзаро таъсир цис–изомерлар учун хосдир ва куйидаги қаторда ошиб боради: диметил–, метилалкил–, диалкилҳосилалар. 1,2–диметилциклопентанларнинг эпимер жуфтлари орасида транс–изомер термодинамик барқарорроқдир. 1,3–диметилциклопентанлар мисолида иккала изомер (цис– ва транс–)да ҳам ўзаро

боғланмаган углеводород атомлари орасида ўзаро таъсир мавжуд эмас, шунинг учун бу иккита изомернинг термодинамик барқарорлиги деярли бир хил.

1,4–диметилциклогексан мисолида иккала ўринбосарларнинг экваториал ориентациясига эга бўлган транс–изомер термодинамик барқарордир. Аксинча, 1,3–диметилциклогексаннинг цис – изомерида цис–вицинал ўзаро таъсирлар йўқ ва метил гуруҳларининг диэкваториал жойлашуви билан ҳосил қилинган бу изомер барқарорроқдир.

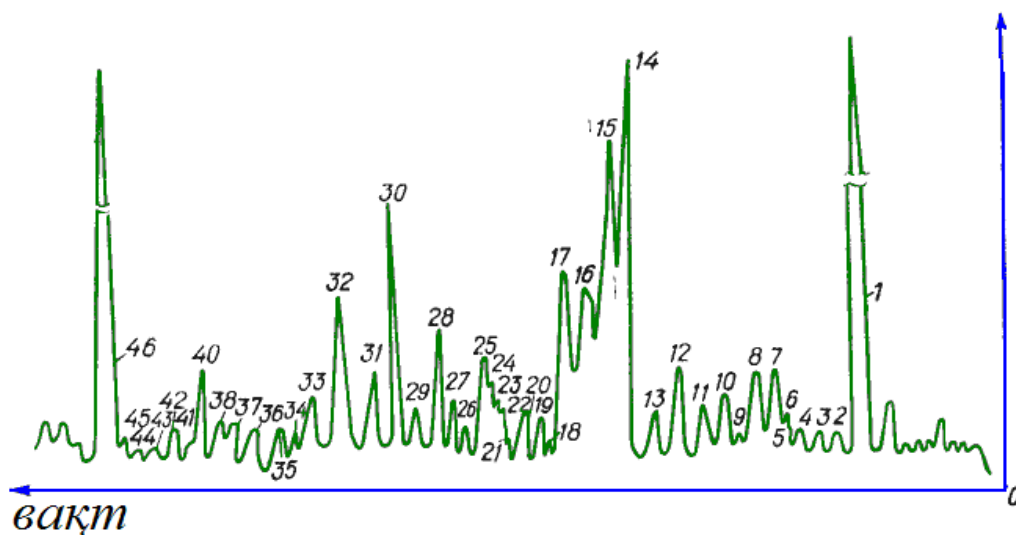
Термодинамик барқарорлик омиллари билан аниқланадиган стереоизомерларнинг нисбатига нефтнинг табиати сезиларли таъсир кўрсатмайди, аммо баъзи циклоалканларнинг (метилциклогексан, этилциклогексан) мувозанатли миқдордан юқори бўлган аномал юқори миқдори, эҳтимол нефтнинг келиб чиқиши билан дастлабки нефт пайдо бўладиган модданинг генезиси билан чамбарчас боғлиқдир.

C<sub>9</sub> фракциясида каротиноидларнинг деструкцияси маҳсулотлари реликт углеводородлар (1,1,3–триметилциклогексан) мавжуд. Унинг кейинги гомологи 1,1,2,3–тетраметилциклогексан C<sub>10</sub> фракциясида аниқланган. C<sub>10</sub> цикланларни таркиби таҳлилнинг ҳозирги замон усуллари билан аниқланган. Нафтенли нефтлар C<sub>10</sub> фракциясида (150–175 °C) асосан циклогексаннинг ҳосилалари бўлган 87 углеводород идентификацияланган – бицикло [4.3.0] – нонан, бицикло [3.3.0], бицикло [3.2.1], бицикло [2.2.2] октан ҳосилалари топилган.

Грозний, Самотлор, Мирзани конларининг парафин асосли нефтлари ҳам тадқиқ қилинган (тегишли равишда A<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> тури Ал.А.Петровнинг синфланиши бўйича). Уларнинг углеводород таркибининг тўлиқ идентификацияси ўтказилган ва кўрсатилган чегараларда қайнаш ҳароратига эга бўлган модел углеводородларда ва нефтларда топилган Ковач тузилишларининг индекслари аниқланган. Нефт фракцияларини самарадорлиги 70 та назарий ликопчаси бўлган кичкина устун (колонка)да ректификациялаб ажратиб олинди, сўнгра эса силикагелда сиқиб чиқариш хроматографияси ёрдамида деароматлаштирилди.

Бунда аналитик усуллардан капилляр газ суюқли хроматография ва хромато–масс–спектрометрия асосий усуллар ҳисобланади. Грозний кони нефтларининг 150–175 °C даги фракциясининг хроматограммаси кўзгалмас фазали сквалан бўлган пўлат капиллярлари кичкина устун (колонка) 50м × 0,25мм да H<sub>2</sub> оқимида 80 °C олинди. Кичкина устунга киришда босим 0,05 МПа ни ташкил этади. Углеводородларни идентификациялаш, уларнинг нефтдаги миқдорий нисбати ва хроматограммаларининг асл маъноси 9.1.–расмда келтирилган.





9.1–расм. Нефт фракцияларини хроматограммаси

Фракциянинг нафтен қисми углеводородларнинг таркиби сифат жиҳатидан нафтенли асос фракцияларнинг таркибига мос келади. Аммо хроматограммаларда у ёки бу чўққини ҳосил қиладиган аралашмаларда углеводородларнинг тақсимланиши ҳамда хромато–масс–спектрометрия кўрсаткичлари бўйича бу чўққиларнинг нисбати ҳар хилдир. Тадқиқ қилинган нефтлардаги углеводородлар гуруҳларининг нисбатини нафтен асосли нефтлар (*n*–алканлар киритилмаган) билан солиштириш қулай бўлиши учун тақсимланиш фракциянинг нафтенизоалканли қисми ҳисобга олинган. Тадқиқ қилинган нефтларнинг характерли фарқи шундаки, уларда бициклик углеродларнинг миқдори анча кам бўлиб, моноалкил ва метилалкилалмашган циклогексанларнинг улуши ошади. Нафтен асосли нефтларда 10 % дан кам миқдорни ташкил қиладиган изоалканлар ҳисобга олинмаса юқорида айтилган иккинчи ҳол анча сезиларли бўлиб қолади. Нафтенли нефтлардаги каби алкилциклопентаннинг миқдори унчалик кўп эмас, изомерларнинг сони эса катта бўлиши мумкин.

Тадқиқ қилинаётган 150–175 °С даги фракцияда нефт углеводородларини идентификациялаш учун эталонли аралашмалар ва модел углеродларни қўллаш билан бир қаторда муаллифлар Ковач индексларни ишлатишни ҳам тавсия этадилар.

Нефт углеводородларнинг хилма–хиллигини кўрсатилган ишлардаги тузилишлар тўла ифодаламайди. *n*–нонан ва *n*–деканларнинг қайнаш ҳароратлари интервали (150–175 °С) да (юқорида кўрсатилган шароитларда) 105 углеводород хроматография усулида ажратилган.

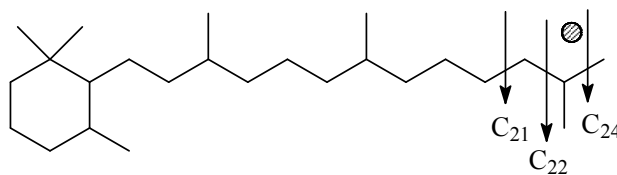
## 9.3 – жадвал.

150–175 °C даги фракцияда углеводларнинг гуруҳлар бўйича тақсимланиши

Хроматограмма даги чўққилари тартиб рақами	Углеводород гуруҳлари	Углеводородлар йиғиндиси		
		Гроз–ний	Самотлор	Мирза–ани
12,15,35,37,40,42,43,45,46	Пропилалмашинган циклогексанлар	23	23	21
38,40	Бутилалмашинган циклогексанлар	1	2,0	1,0
1,5,6,8,11,15,21,22,25,26,27,31,33,36,38,41,44,46	Этилалмашинган циклогексанлар	13	18	9,0
1,8,11,18,19,21,23,25,28,32	Гем–алмашинган циклогексанлар	3	1,5	1,5
18,20,23,25,28,30–32,37,41,42,46	Тетраметилалмашинган циклогексанлар	–	–	0,5
2,3,13,15–17,26,28,30,32,41,43	Этилалмашинган циклогексанлар	0,5	0,5	0,5
9,10,13,18,21,23,31–36,38,40,42	Метил– ва диметилбицикло [3.2.0] октан	7	7	7
4,8,14,17,21,22,24–26,28,31,34–36,38,39,45,46	Метил– ва диметил– бицикло [3.2.1] ва [2.2.2]октанлар	1,0	0,5	0,5
27,39	Бицикло[4.3.0] нонан	0,5	1,5	1,0
4,6,7,10,13,14,16,17,24,25,27,28,30,32	Изоалканлар Моно–циклик изоалканлар Бициклик изоалканлар	51 0,9 0,2	46 1,2 0,15	58 0,7 0,1

Самотлор нефтининг 200–420 °C фракцияси хромато–масс–спектрометрия усуллари аниқланганда C<sub>12</sub>–C<sub>25</sub> *n*–алкилциклогексан ва *n*–алканлар йиғиндиси ~10 % ни ташкил қилди. Ҳозирги вақтда нефтда C<sub>10</sub> – C<sub>25</sub> таркибли метилалкилциклогексанларнинг гомологик қатор вакиллари борлиги исботланган.

**Каротиноид тузилишли (тузилишли) циклогексанлар.** Каражанбас кони нефтида  $C_{10}$ – $C_{24}$  таркибли 1,1,3–триметил–2–алкилциклогексан гомологлари идентификацияланган:



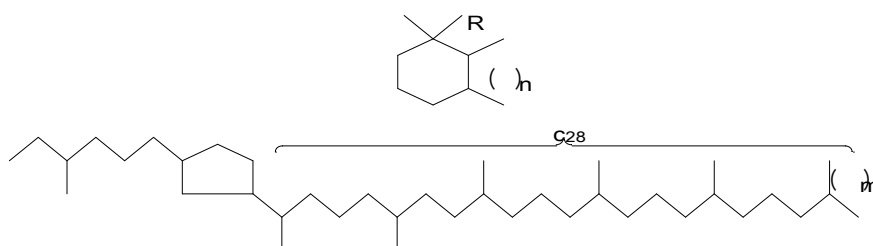
Нефт таркибида  $C_{12}$  ва  $C_{17}$  таркибли гомологлар топилмаган. Кўриб чиқиладиган гомологлардан биринчисининг тузилиши ЯМР  $^{13}C$  спектрлари билан исботланган.  $C = 2$  ва  $3$  да ўринбосарларнинг ориентацияси ҳамма вақт транс–(*e,e*) шаклида бўлади. Текшириладиган фракциядаги бу углеводородларнинг умумий миқдори  $\sim 3\%$  (нефтга ҳисоблаганда  $\sim 1\%$ ) тенгдир.

$C_{17}$  циклоалканларнинг аралашмада йўқлиги, бу углеводородларнинг мунтазам бўлмаган турдаги тузилишга эга бўлган алифатик изопреноидлардан ҳосил бўлмаслигини кўрсатади.  $C_{22}$  моноцикланнинг мавжудлиги уларнинг мунтазам тузилишли изопреноидлардан ҳам ҳосил бўлмаслигини исботлайди. Шундай қилиб, текшириладиган моноцикланлар (1,1,3–триметилалкилциклогексаннинг гомологлари) каротиноид тузилишли (тузилиши) бирикмалардан ҳосил бўлади.

Ҳар қандай нефтнинг бензинли фракцияда анча кўп миқдорда 1,1,3–триметил–2–алкилциклогексанларнинг термодеструкция маҳсуло–ти бўлган 1,1,3–триметилциклогексан бор.

Каражанбас нефтида тетраалмашган моноцикланлардан ташқари  $C_{11}$ – $C_{16}$  формулани (II) бир қатор углеводородлари идентификация–ланган.

Бундан ташқари  $C_{40}$  (III) таркибли изопреноид занжирига эга бўлган, тахмин қилишларича қадимий бактериялар лимидларида мавжуд бўлган циклан ҳам аниқланган.



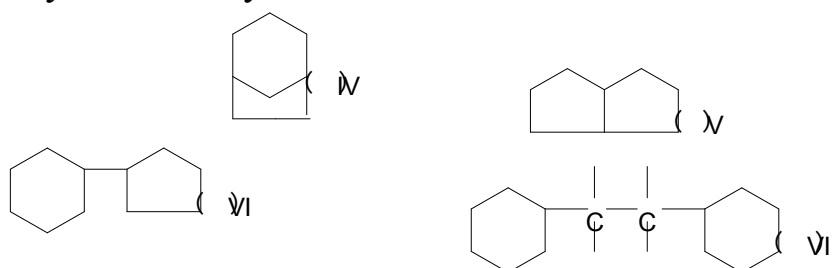
Нефтларда Дильс–Альдер реакцияси билан ҳосил бўлган  $C_{40}$  таркибли фитадиеннинг гидрогенланган димери борлиги аниқланган.

## 9.3–§. Полициклик циклоалканлар

Циклоалканларнинг юқори миқдори 400 °С дан юқори бўлган фракцияда сақланади. Ҳатто парафинли нефтларнинг 400–550 °С даги фракциясида 70–80 % циклоалканлар бор.

Нефтнинг юқори фракциялари циклоалканларида узун ён алкилли занжирга эга бўлган бир ёки бир нечта ҳалқа мавжуд. Бу углеводородлар ҳамда мураккаб туташган тузилишли циклоалканлар одатдаги шароитда қаттиқ моддалардир.

Калифорния нефти таркибида углерод атомларининг сони 7, 8 ва 9 бўлган циклоалканлар борлиги аниқланган; улар метил гуруҳларининг ички боғланишларига эга бўлган бициклик тузилишга эга. Бициклик нафтенлар кўприкли (IV), туташган (V), туташмаган (VI) ва изомерланган (VII) турдаги тузилишда бўлади:



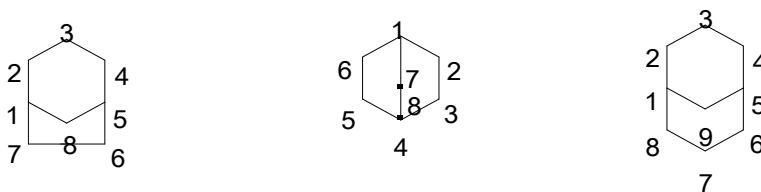
Нефтларда бициклик углеводородлар гидридан ва декалинларни мавжудлигини 30– йилларда биринчи марта Н.Д. Зелинский аниқланган. У катализаторлар иштирокида дегидрогенлаган нефт фракцияларидан индан ва нафтенни идентификациялади. Ал.А. Петров Грезевая Сопка (Боку) кони нефтининг 125–150 °С даги фракциясидан термодиффузия усули ёрдамида C<sub>8</sub> – C<sub>9</sub> бициклик углеродларнинг концентратини ажратиб олган.

Ф.Д. Россин нефтларда транс–декалин ва цис–пенталан –бицикло [3.3.0]октанни идентификациялади. Линдемман ва Турно Калифорния нефтидан термодиффузия усули ёрдамида норборнан ва метили гомологлари ҳамда бицикло[3.3.0]октан, бицикло[3.2.1] октан, бицикло[2.2.2]октан, транс– ва цис– бицикло[4.3.0]нонанларни ажратиб олган.

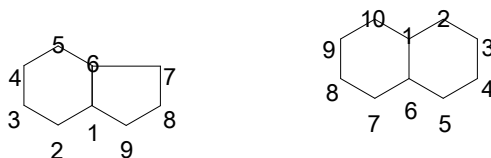
Бир қатор нефтларда (VIII – XIV) бицикланлар ва уларнинг метилли ва диметилли гомологлари борлиги аниқланган:



бицикло[2.2.1]гептан–норборнан, бицикло[3.3.0]октан – пенталан



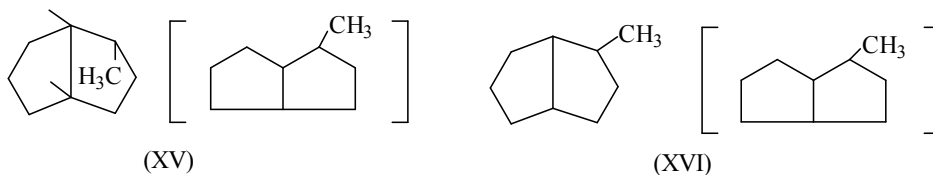
(X) бицикло[3.2.1]октан (XI) бицикло[2.2.2]октан (XII) бицикло[3.3.1]октан



(XIII) бицикл [4.3.0]нонан–гидринда (XIV) бицикл [4.4.0]декан–декалин

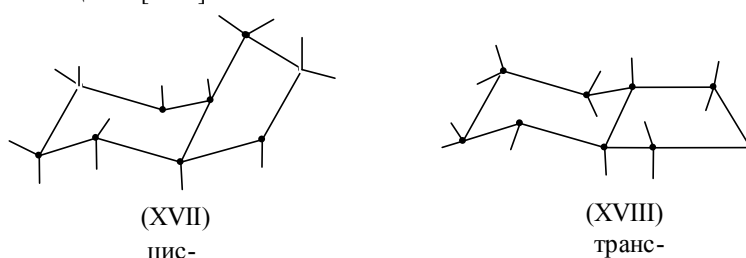
Нефтларда норборнан қаторидаги углеродларнинг концентрацияси анча кичик.  $C_8 - C_{10}$  бицикланлар бицикло [3.2.1] октан ва айниқса бицикло [3.3.0] октан қаторидаги углеродлар кўпроқ миқдорда мавжуд. Пенталон қаторидаги бицикланлар бицикло[3.3.0]октанларнинг миқдори  $C_9 - C_{10}$  бицикланларнинг миқдоридан 40 % дан ортиғини ташкил этади.

Нефтларда туташган ҳалқали бициклик углеводородлар энг кўп тарқалган, кейинги ўринда эса кўприкли углеводородлар ва туташмаган ҳалқали углеводородлар туради. Транс–пенталан молекуласи жуда кучланганлиги сабабли нефтларда туташган ҳалқали углеводородлардан фақат цис–пенталан учрайди. 2 (XV – XVI) ва 3–моноалкилалмашинган бицикло[3.3.0]октанлар учун иккита фазовий изомерлар : эндо– ва экзо–изомерлар мавжуд. Эндо– изомерда ўринбосар иккинчи ҳалқа томонга йўналган, экзо– изомерда эса тескари йўналишда:



эндо-2-метилбицикло [3.3.0] октан

экзо-2-метилбицикло [3.3.0] октан



(XVII)  
цис-

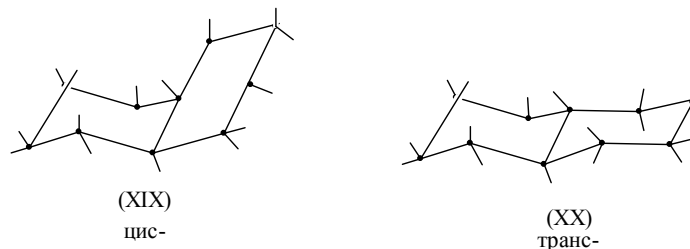
(XVIII)  
транс-

Бицикло[4.3.0]нонан (XIII) каби унинг гомологлари ҳам иккита конформациялар (цис–транс) шаклида мавжуд. Бу изомернинг иккови ҳам нефтда топилган. Транс–изомерда беш аъзоли ҳалқани ҳосил қиладиган

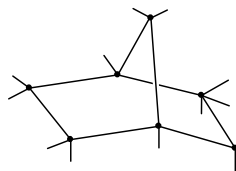
иккита боғ ҳам экваториал ҳосил қиладиган ориентацияга эга, цис-изомерда эса (XVII) битта боғ аксиалдир.

$C_{10}$  бицикланлар таркибининг ўзига хослиги термодинамик нуқтаи-назардан жуда барқарор бўлган кўп миқдордаги транс-декалиннинг борлигидадир (транс-изомер Грезний Сопка конининг нефтида 0,27 %, цис-изомер атиги 0,02 %). Декалин қатори углеводородлари нефтдаги барча  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  – бицикланларнинг тахминан ярмисини ташкил қилади. Шу нефтнинг ўзида декалиннинг метили гомологларидан цис-3-метил-транс-бицикло[4.4.0] ва транс-2-метил-, транс-бицикло [4.4.0] деканлар (0,15 % дан нефтга ҳисоблаганда) идентификацияланган. Шу углеводларнинг ўзи Сургут конининг нефтида ҳам борлиги аниқланган.

Бицикло[4.4.0]деканнинг (декалиннинг XIV) туташган тизимли олти аъзоли ҳалқаларга эга бўлган бициклик углеводородлар нефтнинг муҳим углеводородлари қаторига киради. Қуйида декалиннинг фазовий изомерлари келтирилган:

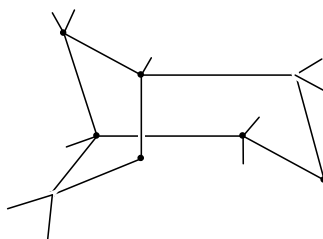


Ҳалқаларнинг кўприкли туташishi билан ҳосил бўлган углеводородларни кўриб чиқамиз. Мисол тариқасида бицикло[2.2.1]-гептан (норборнан)ни структурасини фазовий ифодасини келтирамиз:



Бицикло[2.2.1]гептан (VIII) ни конформацияси якаю-ягона ва қаттиқ бўлади. Ундаги олти аъзоли ҳалқа шакли «бузилмаган ванна» шаклига эга.

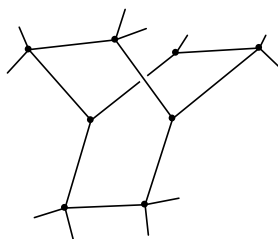
Бицикло[3.2.1]октан (X) беш- ва олти аъзоли ҳалқалардан таркиб топган барқарор бициклик системадир:



Бу бирикмаларда циклогексан ҳалқаси «кресло» конформациясига эга, фақатгина бу конформация кўприкчасидаги углевод атоми  $C = 8$  ёнида бир оз бузилган. Циклопентан ҳалқаси конверт шаклига эга, бунда у

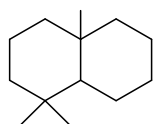
норборнандаги беш аъзоли халқалардан фарқ қилади, бу ерда 1–8 ва 5–8 боғларда байерни валент бурчагидан катта бўлмаган чекиниш мавжуд. 1,5,6 ва 7 углерод атомлари бир текисликда ётади. Циклопентан халқасини ҳосил қилган боғлар (5–6, 1–7) аксиал йўналган, аммо бу энергетик жиҳатдан қулай бўлмаган тузилишга олиб келмайди, чунки бу ҳолда боғланмаган атомларни 1,3–диаксиал ўзаро таъсирлашиши мавжуд эмас.

Бицикло[2.2.2]октан (XI) 1,4 – ҳолатда ўзаро туташган циклогексан халқаларни симметрик системасидан иборатдир. Углеводородларни конформацияси «ванна–ванна» тузилиш «байер» кучланишдан озод, аммо сезиларли даражада “питцер” кучланишга эга.

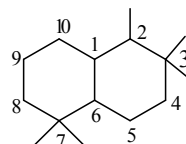


Бицикло[3.3.1]нонан (XII) циклогексан халқалари 1,3 – туташшидан бўлган C=3, C=7 атомларида аксиал водород атомлари кучли трансаннуляр ўзаро таъсири мавжудлигига қарамасдан бу бирикма симметрик «кресло–кресло» конформация шаклида мавжуд.

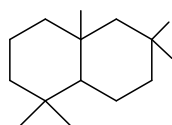
**Сесквитерпан углеводородлар.** C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub> полиметилалмашган декалинлар Анастасиев – Троицк, Сивинск, Лома – Новиа ва бир қатор бошқа нефт конларидан топилган. Бу реликт характерли углеводородлар (XXI–XXVII), халқаларни туташши хамма жойда транс– C=2 ва C=3 атомларидаги метил– ва этил– ўринбосарлари ориентацияси (йўналиши) доим экваториал:



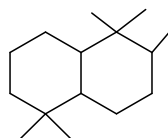
(XX)



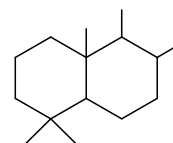
(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

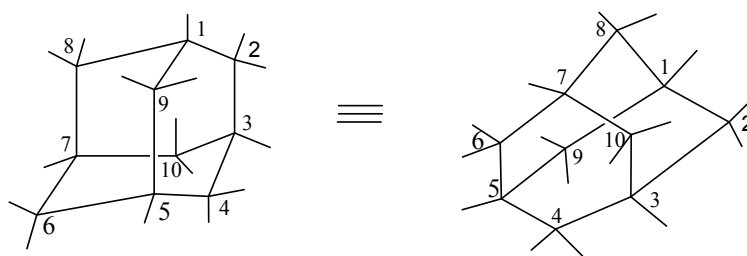


(XXV)

Тузилиш (XXV) га мос сесквитерпан углеводород Лома – Новиа нефтида топилган, XXII ва XXIV тузилишлар (транс–2,3,3,7,7 ва цис–2,2,3,7,7–пентаметилбицикло[4.4.0] деканлар) Анастасиевск–Троицк нефтида идентификацияланган.

Трициклик нафтенлар халқалар жойлашишига қараб уч турда бўлади, булар қуйидагилар кўприкчали туташган халқали система ва аралаш

кўприкчали углеводородларга трицикло[3.3.1.1.3.7] деканада–мантан (XXVIII) киради:



(XXVIII)

Нефтларда адамантандан ташқари  $C_{11}$ – $C_{15}$  таркибли, уни моно–, ди–, триметил– ва этил– гомологлари ҳам мавжуд. Гидрокрекингда адамантан ва унинг гомологлари деструкцияга учрамайди, бу эса уларни тегишли фракцияларда (200–250 °С) таҳлил қилишга имкон беради.

Ўзига хос полиэдрик тузилишга эга бўлган адамантан биринчи марта Годонин (Чехословакия) нефтидан ажратиб олинган, у 1933 йилда ўрганилган. У кристалл модда бўлиб, 269 °С ҳароратда суюқланади (барча маълум бўлган углеводородлар орасида энг юқори суюқланиш ҳарорати). Адамантан молекуласи «кресло» шаклга эга бўлган туташган учта циклогексан ҳалқаларидан тузилган. Адамантан молекуласидаги углерод атомларини фазовий ҳолати худди олмосни кристалл панжараси каби бўлади.

Адамантани ҳосилалари турли соҳаларда кенг қўлланилади (дори–дармон, полимерлар ва бошқалар). Аниқланган нефтларда адамантани миқдори кўп эмас: 0,004–0,01 %. Балахан (Боку) оғир нефтининг 200–225 °С даги фракциясида  $C_{11}$ – $C_{14}$  таркибли метил– ва этилли ўринбосарларни сақлаган 24 та алкиладамантани умумий миқдори 0,02 % ни ташкил қилади, бу миқдор нефтдаги адамантани миқдоридан 20 марта кўпдир.

Ҳозирги вақтда нефтларда адамантан ҳалқасини турли ҳолатларида метил– ва этил– ўринбосарларини сақлаган моно–, ди–, три– ва тетраалмашинган алкиладамантанларни борлиги аниқланган. Адамантан ҳалқасидаги учламчи углерод атомларида (1,3,5 ва 7 ҳолатлар) ўринбосарларни сақлаган барқарорроқ алкиладамантанлар билан бир қаторда нефтларда анча кўп миқдорда иккиламчи углерод атомларида ўринбосарларни (2,4 ва 6 ҳолат) сақлаган алкил–адамантанлари ҳам аниқланган. Демак, нефтларда бўлган алкиладамантан изомерларини нисбати тенг эмас.

Ўсимлик ва ҳайвон организмидан ҳосил бўлган моддалар орасида адамантан ҳалқасини сақлаган бирикмалар аниқланмаган. Тахмин қилишларича адамантан қаторидаги углеводородлар иккиламчи жараёнлар, масалан нефтда мавжуд бўлган бошқа трициклик углеродларни изомерланиши натижасида ҳосил бўлган. Охириги тахмин



трициклоалканларни каталитик изомерланишда ҳосил бўлган мувозанатда бўлмаган аралашмалардаги алкиладамантанлар миқдорини нефтдаги алкиладамантанлар миқдорига мос келиши билан исботланди.

Грезний Сопка (Боку) кони нефтида Ал.А.Петров томонидан диметилбицикло[3.2.1]октанлар ва диметилбицикло[3.3.0]октанлар орасида миқдорий нисбат аниқланган. Метили ўринбосарларни турли ҳолатларига эга бўлган 12 та бирикма идентификацияланган. Қуйидаги Грезний Сопка кони нефтида (125–230 °С даги фракция) бициклик ва трициклик углеводородларни нисбий миқдори ҳамда бу углеводородларда декалин ва «декалин бўлмаган» углеводородларни нисбати тўғрисидаги кўрсаткичлар келтирилган (9.4–жадвал).

#### 9.4–жадвал

*Грезний Сопка нефт конида идентификацияланган адамантан қаторидаги углеводородлар таркиби, %.*

Углеводородлар	нефтга нисбатан ҳисобланган	Углеводородлар йиғиндисига нисбатан ҳисобланган
Адамантан	0,027	9,5
1–Метиладамантан	0,091	32,0
2–Метиладамантан	0,049	17,0
1,3–Диметиладамантан	0,076	26,5
1,3,5–Триметиладамантан	0,043	15,0

Фракцияни молекуляр массаси ошиб бориши билан ундаги би– ва трициклик углеводородларни миқдори ҳам ортади. 125–230 °С ҳароратлар оралиғида ҳайдаладиган би– ва трициклоалканларни умумий миқдори Грезний Сопка кони барча нефтига ҳисобланганда 2,10 % ни ёки текширилган фракцияни 28,5 % ни ташкил қилади. Бицикло–алканлар ва трициклоалканлар орасидаги йиғинди нисбат 87:13 га тенг.

C<sub>11</sub>–C<sub>14</sub> таркибли адамантан бўлмаган трицикланлар трицикланларни умумий миқдоридан 80–90 % ни ташкил қилади. 1–метил–, 1,3–диметил–, 1,3,5–триметиладамантанлар термодинамик барқарордир.

C<sub>11</sub>–C<sub>12</sub> таркибли нефт трициклоалканлари асосан протадамантан углеводородлари (адамантаннинг ўтмишдоши) ҳисобланади. Бу углеводородлар нефт таркибида борлиги аниқланган. Модел реакцияларда улар би– ва трицикланларни изомерлаб осон олинади.

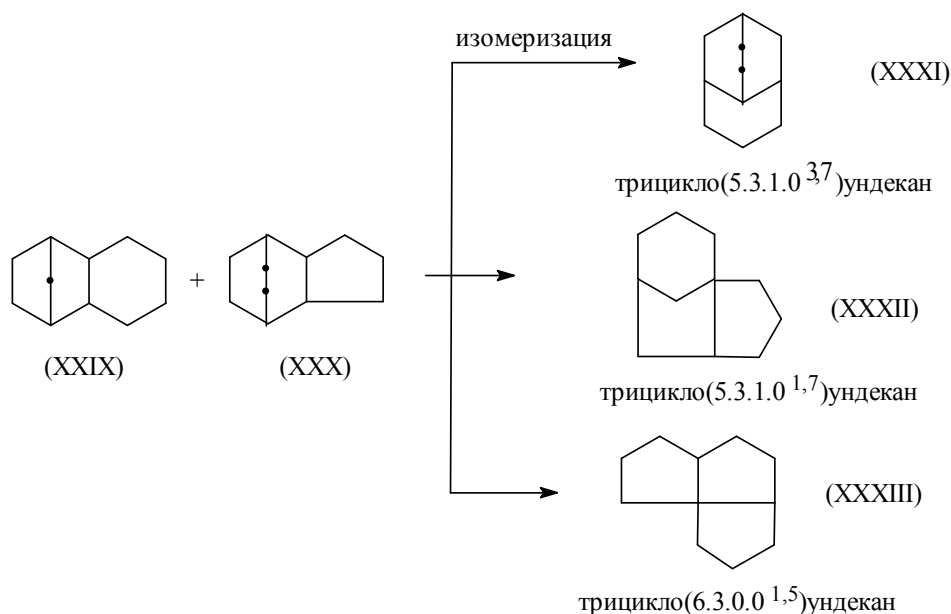
Изомеризатларда асосан (XXXV), (XXXVI), (XXXIX) моддалар кўпчиликни ташкил қилади. Кейинчалик псевдомувозанатли аралашма (XXXIV) – (XXXIX) аста–секинлик билан 1– ва 2–этиладамантанга айланади (9.1–схема).

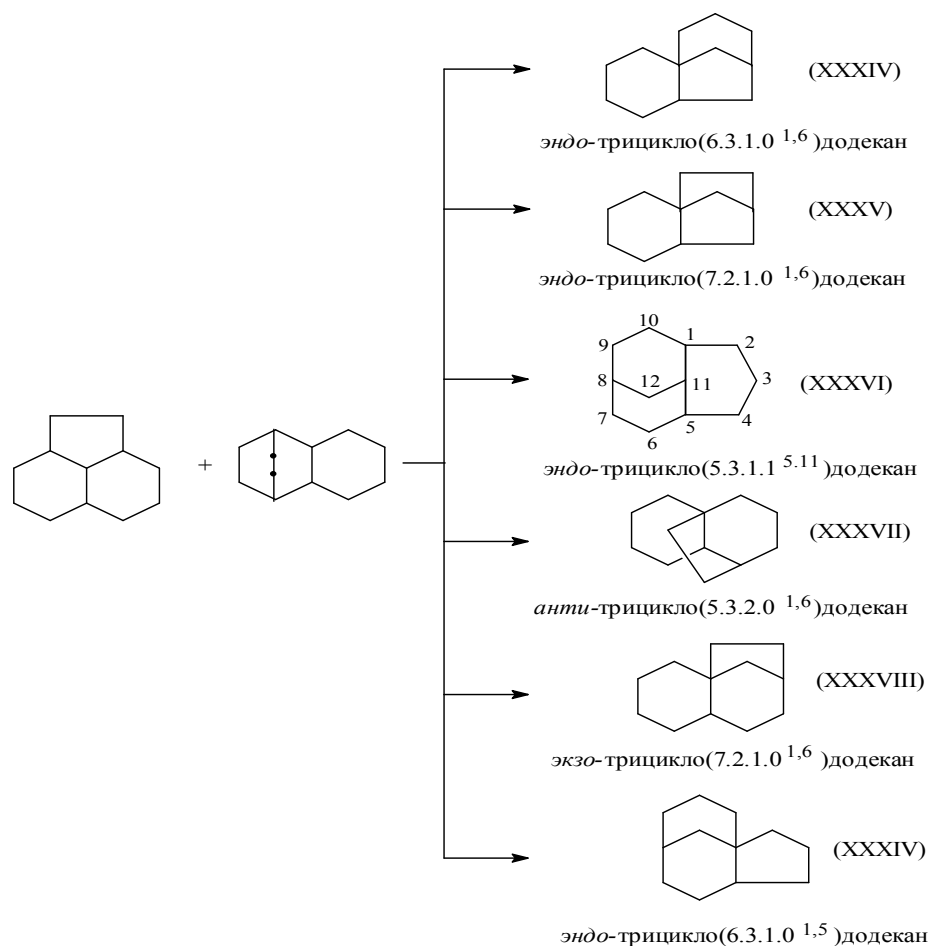
Нефтда (XXXI) – (XXXIX) бирикмалар билан бир каторда адаман–таноид тетрациклик углеводородлар сақланади. Нефтда  $C_{12}$  таркибли трицикланлардан трициклоундекан туридаги (XXXI), (XXXIII) метили ҳосилалар кўп миқдордаги концентрацияда сақланади.

Нефт углеводородлари турли хил усулларда таҳлил қилинган. Масалан, газ хроматографияси ва хромато–масс–спектрометрия усуллари уйғунлаштириб Тотористон нефтларида полициклик реликт углеводородларни таркиби ўрганилди.

Тотористон нефтларидаги  $C_{27}$ – $C_{29}$  стеранлар ва  $C_{27}$ – $C_{33}$  гопанлар бир хил турдаги тақсимланиш характериға эға, бу тақсимланиш нефтни геологик ёшиға, жойлашиш чуқурлигиға ҳамда физик–кимёвий хоссаларға боғлиқ бўлмайди. Бу нефтларда стеранларни концентрацияси кичик, улар гопон турдаги нефтлар ҳисобланади.

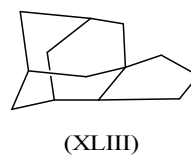
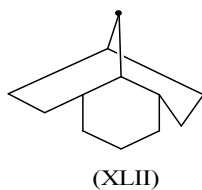
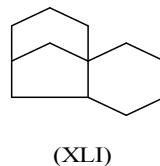
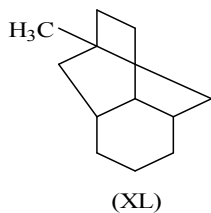
Термодиффузия, тиокарбомид билан комплекс ҳосил қилиш, газ суюқли хроматография ва хромато–масс–спектрометрия усуллари билан нафталан нефтини  $180$ – $250$  °C даги фракциясини трициклик углеводородлари ўрганилган.





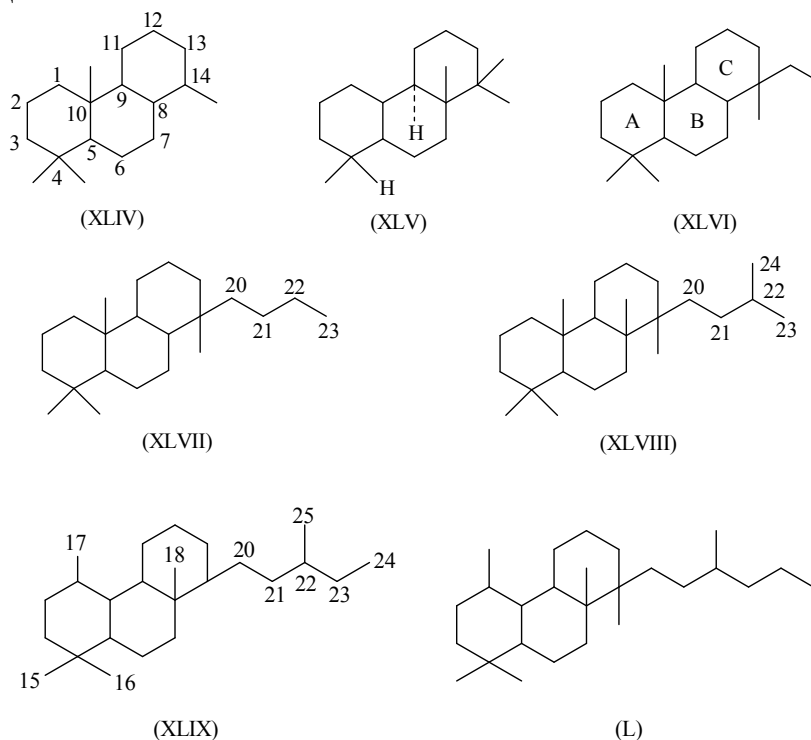
### 9.1-схема. Би- ва трицикланларни изомерланиши

Улардан 15 та углеводород идентификацияланган, булар қуйидагилар: трицикло [6.3.0.0<sup>1,5</sup>] – (XXXIII) ва 1-метилтрицикло [5.3.1.0<sup>3,8</sup>] ундекан (XL), эндотрицикло [7.2.1.0<sup>1,6</sup>] – (XXXV), трицикло [6.3.1.0<sup>1,6</sup>] – (XLI), *экзо*-трицикло [7.2.1.0<sup>1,6</sup>] – (XXXV), трицикло [5.3.1.<sup>4,11</sup>] додеканлар (XLII) – тетрацикло [6.3.1.1<sup>6,10</sup>.0<sup>2,6</sup>] тридекан (XLIII, адамантан (XXVIII), 1-метил-, 2-метил-, *транс*-1,4-диметил-, 1,2-диметил-, 1-этил-, 2-этил-, *транс*-1-этил-4-метиладамантанлардир.



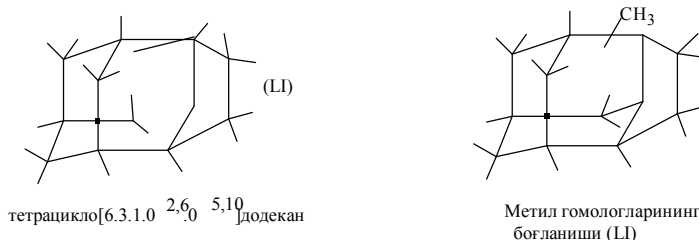
Пергидрофенантрен тузилишли углеводородлари (C<sub>19</sub>–C<sub>26</sub>) Сивин нефти конида кўп миқдорда топилган. Полиметилалкилпериридо-фенантренлар полиметилдекалинлар каби кўпчилик нефтларда мавжуд.

Сивин нефтини 300–420 °С даги фракциясида хромато–масс–спектрометрия усули билан тўлиқ гидрогенланган фенантрен тузилишига эга бўлган C<sub>19</sub>–C<sub>26</sub> таркибибли бир қатор трициклик углеводородлар (XLIV–L) идентификацияланган.



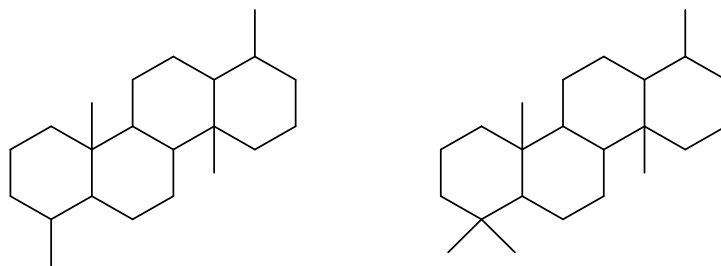
Юқорида кўрсатилган углеводородлардаги А/В ва В/С цикллари туташishi худи муҳим терпеноидники каби транс– ҳолати содир бўлади. Тахмин қилишларича изопреноид туридаги тузилишга эга бўлган би–, три–, тетра– ва пентацикланларни ҳосил бўлиш йўлларида бири бўлиб скваленни ёки тузилиши жиҳатидан яқин бўлган изопреноидни босқичли ҳалқаланиши ҳисобланади (Ал.А.Петров).

Кўприкчали турдаги тетрациклик нафтенлар (адамантаноид) C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub> турли нефтларда (XLIII) моддалардан ташқари адамантаноид туридаги углерод атомлари юқори жойлашиш даражасига эга бўлган тетрациклик углеводородлар (L) борлиги аниқланган.



Эҳтимол, бу углеводородлар нефтларда тетрациклик адамантаноид бўлмаган углеводородлар изомерланиши реакцияси натижасида ҳосил бўлган. Тахмин қилишларича, нефтларда каурен ва гибберелинлар бўлиши мумкин.

Нефтларда пергидрохризен тузилишига эга бўлган тўйинган тетрацикл углеводородлар борлиги аниқланган.



Туркменистон нефтлари ва конденсатлари 300–550 °C даги фракциясида тузилиши жиҳатидан дитерпеноидлар бўлган C<sub>19</sub>H<sub>32</sub> таркибли тўйинган тетрациклик углеводородлар янги гуруҳи аниқланган.

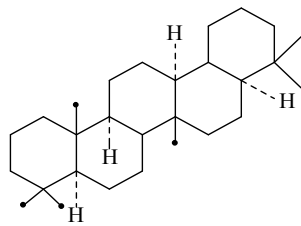
Бу углеводородларни тузилиши ЯМР <sup>1</sup>H ва <sup>13</sup>C ҳамда хромато–масс–спектроскопия усуллари билан исботланган. Бу қаторни асосий углеводородлари бўлиб 4,8–диметилизопропилтетрацикло– [6.6.0.0<sup>1,11</sup>.0<sup>3,7</sup>] ва 5,14–диметил–13–изопропилтетрацикло [6.4.1.1<sup>1,9</sup>.0<sup>4,13</sup>] тетрадеканлар ҳисобланади:



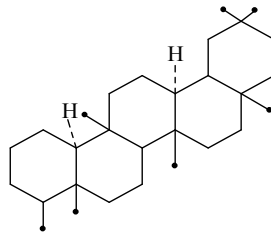
Юқорида келтирилган углеводородларни <sup>13</sup>C ЯМР спектри жуда тавсифлидир. У тўртта метил гуруҳларини сақлаган бўлиб, улардан иккитаси изопропил радикалига мансуб, битта метил – ангуляр кўринишга эга.

Тетрациклик системага 14 та углерод атоми тўғри келади. Изопропил гуруҳини <sup>13</sup>C ядролари кимёвий силжишлари бу гуруҳ вицинал стерик ўзаро таъсирлашишга эга эмаслигини кўрсатади, иккита тўртламчи углерод атомларидан биттасини чизиқлари эса кучсиз майдон томон жуда кучли силжиган – 67,2 м.д. Кимёвий силжишни бундай кўрсатгичи тўртламчи углерод атомида кўпинча β–ўрин–босарларини сақлаган трицикло[6.3.0.0]ундеканни ҳосилаларини тавсифлаши мумкин.

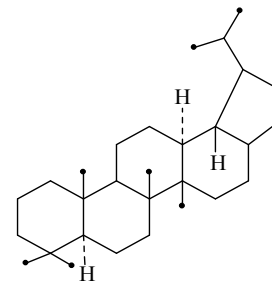
Тетрациклодекандан ташқари нефтларда пентациклотетрадекан (конгрессан) аниқланган. Нефтларда (ва бошқа каустобиолитларда) циклик политерпенларни бир қатор аналоглари аниқланган, булар C<sub>20</sub> дитерпен ва C<sub>30</sub> тритерпенлардир. Пентациклик тритерпенлар орасида қуйидагилар бор:



гаммацеран



фриделан



лупан

Нигерия, Ливия ва Эрон нефтларидан  $C_{27}$ – $C_{30}$  тетра– ва пентациклик углеводородлар гуруҳи ажратиб олинган.

Нефтда тетрациклик ҳалқа асосида циклопентанопергидрофенан–трин системаси ётган бошқа  $C_{19}$ – $C_{23}$  тетрациклик тузилишлар ҳам топилган. Бу бирикмалар стеранларга мансуб. Нефтларни стеран ва гопанлари – нефтларни муҳим реликт углеводородларидир. Табиий биологик бирикмалардан фарқли ўлароқ нефтларни стеранлари стерео – кимёвий ва тузилиш жиҳатидан ўзгарган бўлади.

9.5– жадвал.

*Нефтдаги муҳим стеран ва тритерпанлар*

Углеводородлар	Углерод атоми сони	Стереокимёвий идентификациялаш (водород атомлари ориентацияланиши)
$\beta\alpha$ –Диахолестан I	27	10 $\alpha$ , 13 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 20S
$\beta\alpha$ –Диахолестан II	27	10 $\alpha$ , 13 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 20S
24–Метил– $\beta\alpha$ –Диахолестан I	28	10 $\alpha$ , 13 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 20S
24–Метил– $\beta\alpha$ –Диахолестан II	28	10 $\alpha$ , 13 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 20R
24–Этил– $\beta\alpha$ –Диахолестан I	29	10 $\alpha$ , 13 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 20S
24–Этил– $\beta\alpha$ –Диахолестан II	29	10 $\alpha$ , 13 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 20R
Изохолестан	27	5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ , 20R
Изохолестан	27	5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ , 20S
$\alpha$ –Холестан	27	5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , 20R
24–Метилизохолестан	28	5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ , 20R
24–Метилизохолестан	28	5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ , 20S
24–Метил– $\alpha$ –холестан ( $\alpha$ –эргостан)	28	5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , 20R
	29	5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ , 20R
24–Этилизохолестан	29	5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ , 20S
24–Этилизохолестан	29	5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , 20R
24–Этил– $\alpha$ –холестан ( $\alpha$ –ситостан)	27	18 $\beta$ , 21 $\beta$ ,
	27	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ ,

Трисноргопан	28	17 $\alpha$ , 18 $\alpha$ , 21 $\beta$ ,
Трисноргопан	29	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ ,
Бисноргопан	30	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ ,
Норгопан (адиантан)	30	17 $\alpha$ , 21 $\alpha$ ,
Гопан		
Моретан	31	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22S
Гопан гомологлари: X=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	31	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22S
(гомогопан) I	32	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22R
X=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (гомогопан) II	32	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22R
X=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (бисгомогопан) I	33	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22S
X=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (бисгомогопан) II	33	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22R
X=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (трисгомогопан) I	34	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22S
X=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (трисгомогопан) II	34	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22R
X=C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (тетракисгомогопан) I	35	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22S
X=C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (тетракисгомогопан) II	35	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22R
X=C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (пентакисгомогопан) I		
X=C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (пентакисгомогопан) II		

Диа- ва катагенез шароитида ер қаърида стеранлар бир нечта хирал марказлар конфигурациясини аста-секинлик билан борадиган мураккаб ўзгаришига дучор бўладилар, бу эса маълум регионда нефт қатламлари борлигини олдиндан айтиш имкониятини беради.

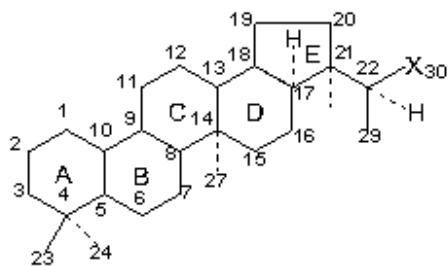
Стероидлар ва тритерпеноидларда углерод қовурғасига эга бўлган C<sub>27</sub> ва ундан юқори тўйинган полициклик углеводородларни тадқиқ қилиш, бу маҳсулотларни биологик ўтмишдоши хемофосфолин билан боғлиқлиги эканлигини такидлайди.

C<sub>27</sub>–C<sub>30</sub> таркибли тетрациклоалканлар стеранларга мансуб, 27 тадан 35 тагача углерод атомларини сақлаган пентациклоалканлар гопан қаторидаги тритерпанларга киради (жадвал 9.5).

Қуйидаги нефт тритерпанлари (LII), стеранлари (LIII), қайта гуруҳлардан стеранлар (LIV)нинг тузилиши формулалари келтирилган:

Номенклатурага кўра молекула текислигини устида жойлашган C–H боғлар яхлит чизик билан, пастида жойлашганлари – штрихли чизик билан, эпимерланиш эҳтимоли бўлган хирал марказларни C–H боғлари тўлқинсимон чизиклар билан белгиланади.

Стеранларни (гидрогенланган стеринлар) келиб чиқиши стероидлар билан боғлиқдир. Стероидлар ўринбосарларини (улар гидроксил, кетон ва бошқа гуруҳларни сақлаши мумкин) тавсифи ҳамда тетрациклик ҳалқаларни тузилиши билан фарқ қилади.



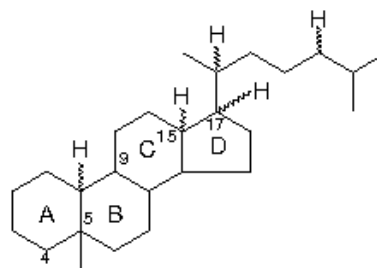
(LII)

X=H; CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> биологик

гопан: 17βH. 21βH

нефт гопан: 17βH. 21βH

моретан: 17βH. 21βH

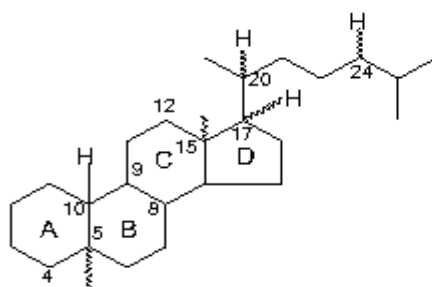


(LIII)

X=H (холестан)

X=CH<sub>3</sub> (24-метилхолестан)

X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (24-этилхолестан)



(LIV)

X=H (β, α-диахолестан )

X=CH<sub>3</sub> (24-метил- β, α- диахолестан )

X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (24-этил- β, α-диахолестан )

Гидрогенланган стеринлар стероидлардан қатор кимёвий ўзгаришлар натижасида ҳосил бўлиши мумкин, бу ўзгаришлар орасида қайтарилиш реакцияси муҳим рол ўйнайди. Бу стеринларни айнан биологик келиб чиқиши, уларни биологик «белги»лар сифатида қарашга, стеринларни тадқиқ қилиш натижаларини нефтнинг келиб чиқиш умумий масалалари билан боғлашга имкон беради.

Стеринлар ва тритерпенлар туташган алициклик халқалардан тузилган, шу сабабли улар учун халқаларни бир–бирига нисбатан цис–ёки транс– ҳолатларига боғлиқ бўлган стереоизомерия хосдир.

Стеринлар стероидлар каби оптик фаолдир, чунки халқаларни тутатиш жойларидаги углерод атомлари асимметрик жойлашган. Асимметрик углерод атомларни борлиги кўп сонли стереоизомери бўлиши керак. Масалан, прегман (стерин C<sub>21</sub>)нинг 128 та стереоизомери бўлиши керак. Ҳалқага ўринбосарларнинг киритилиши ва яна иккита қўшимча асимметрик марказларни пайдо бўлиши билан мумкин бўлган стереоизомерлар сони 512 та бўлиши керак. Ҳақиқатда эса табиий стероидлар орасида энергетик жihatдан қулай бўлган конфигурацияга

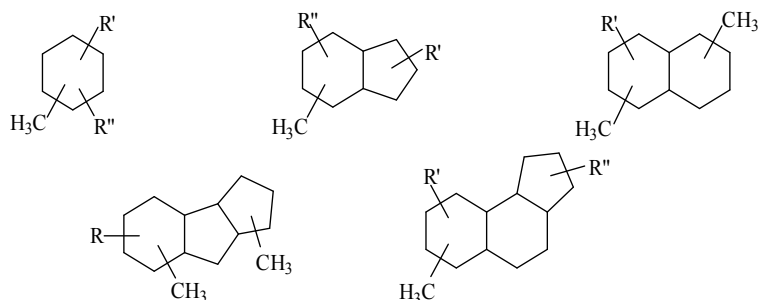


жавоб берадиган скелетни тўртта фазовий шакллари аниқланган. Эҳтимол, нефтни оптик фаоллиги кўпчилик ҳолларда уни таркибида стерин ва тритерпенлар туридаги углеводородлар борлиги билан белгиланади. Ҳозирги вақтда нефт таркибидаги стеринлар ва терпенларни миқдорига баҳо бериш қийин.

Нефтлар юқори фракцияларида занжирида 28 та углерод атомларини сақлаган моноциклик полиметилен углеводородлар бўлиши мумкин. Молекуляр массалари яқин бўлган ва бир хил ҳароратда ҳайдаладиган оғир нефтлар енгил нефтларга қараганда кўп сонли ҳалқаларни сақлаган циклоалканларни борлиги билан тавсифланади. Ф.Д. Россин тадқиқотлари туфайли Понка–Сити (АҚШ) нефтида ён занжирида алканларни сақлаган мураккаб циклоалканлар аниқланган. Икки ва уч ҳалқали углеводородлар кўпчиликни ташкил қилади (хомашё массасига ҳисобланганда 15,7 ва 11,2 % ни ташкил қилади). Экстрактларда ҳалқалари сони 2–5 та бўлган турли гибрид углево–дородлар аниқланган, бу углеводородларни бир қисми циклоалканларга бир қисми эса турли сонли радикалга эга бўлган мураккаб ароматик қаторга таалуқлидир.

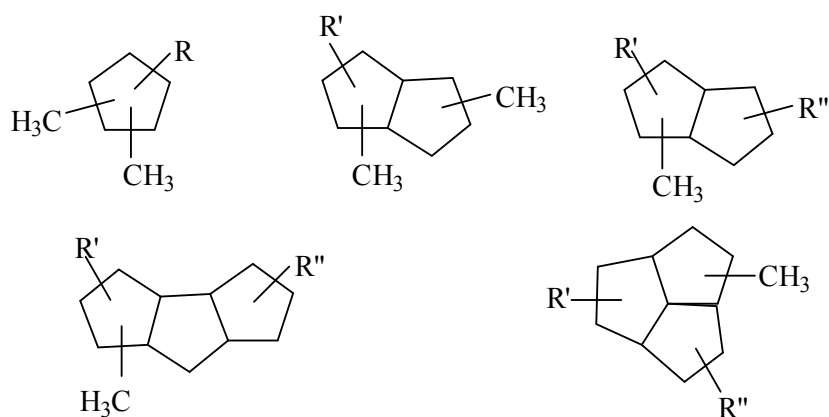
Юқорида таъкидланганидек, нефтни фракцияларида бир ёки бир нечта қисқа занжирларга алмашинган би– ва трициклик углеводородлар бор. Юқори циклоалканларни бундай тузилиши (тузилиши) ИҚ – спектроскопия усули билан ўтказилган тузилишвий – гуруҳли таҳлил маълумотларидан келтириб чиқарилади (9.6– жадвал).

Биринчи гуруҳ циклоалканларни (олти аъзоли ҳалқага эга) тузилиши қуйидаги формулалар билан ифодаланиши мумкин:

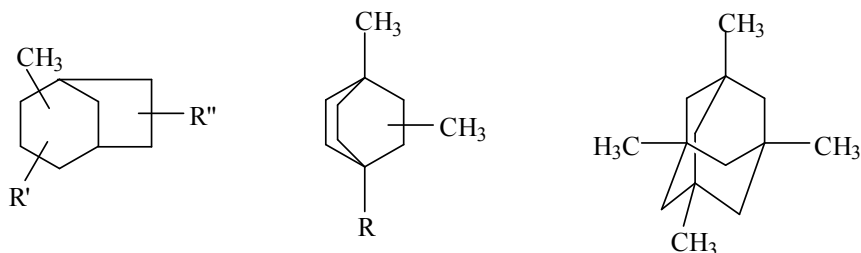


Биринчи турдаги бирикмалар кўпчиликни ташкил қилади.

Беш аъзоли циклоалканлар (иккинчи гуруҳ) учун туташган ҳалқаларни борлиги характерлидир, улар қуйида келтирилган:



Бу ерда ҳам биринчи уч турдаги тузилишлар кўпчиликти ташкил қилади. Кўприкчали юқори молекуляр циклоалканларни (учинчи гуруҳ) тузилиши унчалик аниқ эмас, улар бицикло[3.2.1]октан, бицикло[2.2.2]октан, адамантанларни ҳосилаларидир:



Циклоалканларни таркиби ва тузилиши соҳасидаги олиб борилган тадқиқотларни муваффақиятлари нефтни кимёвий таркиби тўлиқ ўрганилган деган сўз эмас. Айниқса, бу энг қийин соҳа циклоалканлар кимёси ҳисобланади, чунки улар нефт углеводородларини мураккаб ва кўп компонентли синфидир.

9.6– жадвал

*Нефт Камни кони нефтини 350 – 420 °С да ҳайдаладиган циклоалканларни ўртача молекуласига ҳисобланганда элементар тузилишлар сони*

Элементар тузилишлар	Даст-лабки ара-лашма	Термодиффузион фракция									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гуруҳлар CH <sub>3</sub> : – CH <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub>	4,8 2,7	4,2	4,2	4,6	4,9	5,1	5,1	5,1	5,1	5,0	5,2
> CH – CH <sub>3</sub>	2,1	1,7	1,8	2,2	2,4	2,9	2,8	3,2	3,4	3,5	4,0

Алифатик занжир – (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>3</sub> :		
n ≥ 3	2,8	4,2 4,0 3,8 3,8 3,2 3,3 2,6 2,1 1,9 1,5
n ≥ 4	2,0	2,5 2,4 2,4 2,5 2,2 2,3 1,9 1,6 1,5 1,2
Алифатик CH <sub>2</sub> – гурухлар:	0,8	1,7 1,6 1,4 1,3 1,0 1,0 0,7 0,5 0,4 0,3
Углерод атомлар сони:		
Кирувчи алициклик занжир:	6,2	11,1 11,1 10,4 9,3 8,3 7,6 6,6 5,1 4,0 3,1
	12,9	6,7 7,3 7,8 8,4 10,1 10,9 11,6 12,7 14,1 15,3
Алифатик қисмга кирувчи молекулалар:	23,9	
	2,3	22,0 22,6 22,8 22,9 23,5 23,6 23,0 22,9 23,1 23,6
Умумий:		0,9 1,3 1,4 1,5 1,7 2,1 2,7 3,3 3,8 4,1
Цикллар сони:		

Юқорида келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, циклоалкан ва циклоалканоаренли компонентлар нефтни юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияси углеводородларини асосий массасини ташкил қилади.

#### **9.4–§. Юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларда нафтен углеводородлари**

Россиянинг Ғарбий Сибир нефтларни аралашмаси тадқиқ қилинди. У таркиби жиҳатидан Самотлор нефтига яқин бўлиб, куйидагиларни сақлайди, %:

S	1,25
N	0,15
Асфальтенлар	1,24
Қатронли моддалар	11,5
Парафинлар	6,6

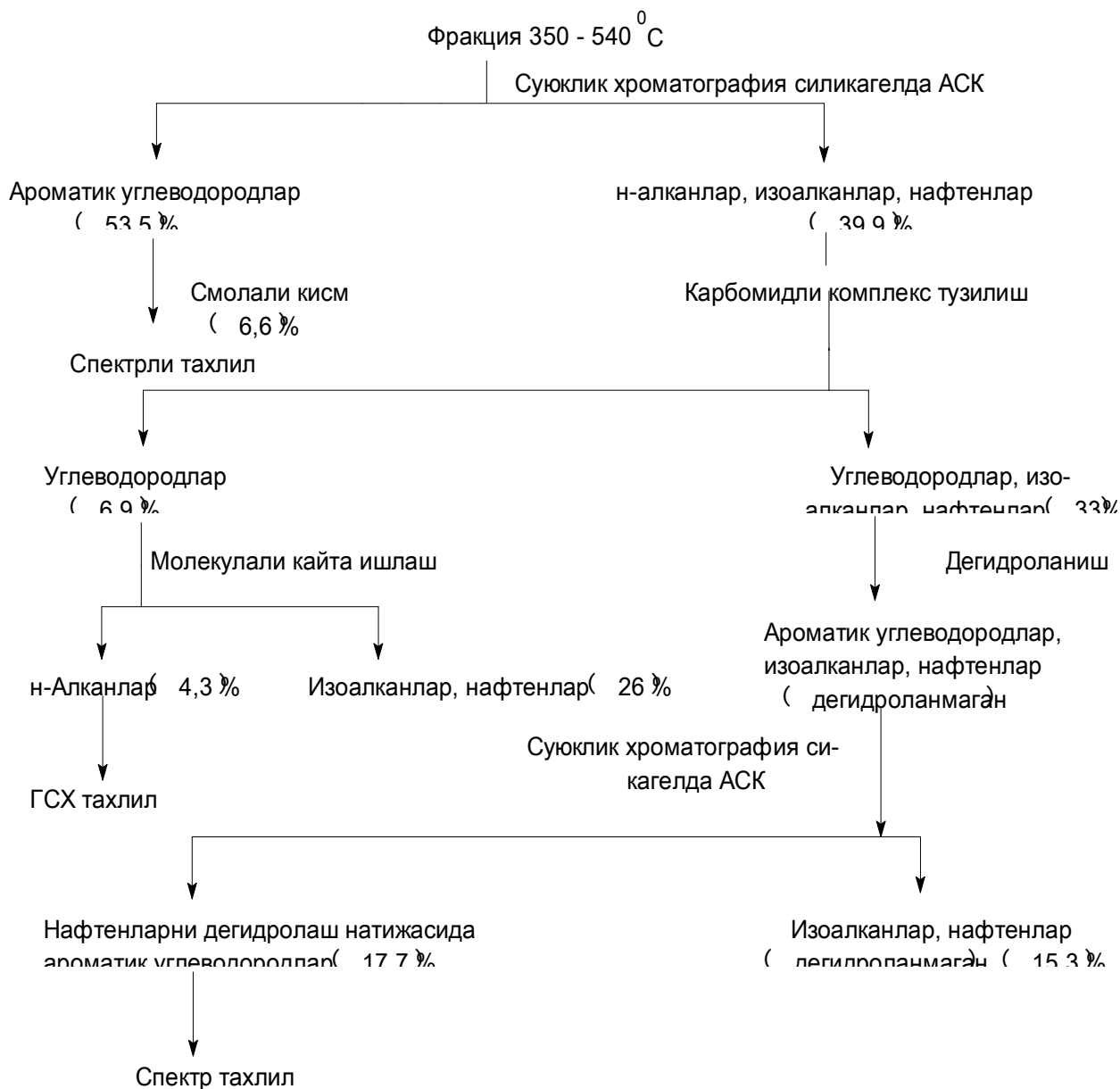
Нефтни ҳайдаш пайтида 350 – 540 °С даги фракция олинди. Нефт массасига ҳисобланганда бу фракцияни чиқими 30,4 % ни ташкил қилди. Ўртача молекуляр массаси 391 бўлганда 350 – 540 °С даги фракцияни зичлиги  $\rho_4^{20}$  0,9164, ундаги олтингугуртни миқдори 2,2, азотники эса 0,17 тенг.

Нефтнинг 350– 540 °С даги фракция углеводородларини ўрганганда асосий эътибор нефтни энг кам ўрганилган қисми нафтенларга қаратилган эди.

Нефт фракциясини ўрганиш тартиби 9.2–схемада келтирилган. Суюқли хроматография ёрдамида ўрганилганда нефтнинг 350 – 540 °С даги фракцияси нафтенли углеводородларга (39,9 %), ароматик углеводородларга (53,5 %) ва смолали қисмга (6,6 %) бўлинди. Элюент сифатида тегишли равишда *n*-гексан, бензол ва бензол–спирт аралашмаси хизмат қилади. Алкан–нафтенли углеводородлардан карбамид билан комплекс ҳосил қилиш усули ёрдамида *n*-алканлар ажратиб олинди. Аммо улар билан бир қаторда бошқа углеводородлар ҳам ажралиб чиққан эди. Шу сабабли *n*-алканлар ажратиб олиш учун ҳосил бўлган концентрат молекуляр элакларда (цеолит, калцийли шакл, ғовакларни ўлчами 0,5 нм) ажратилди. Бунда *n*-алканларни 63 % и (350–540 °С даги фракцияга 4,3 % тўғри келади) ажратиб олинган, концентратларни 37 % тармоқланган тузилишли алканлар ва узун нормал тузилишдаги алкан занжирларни сақлаган цикланларни аралашмасидан иборат.

Ажратиб олинган алканларни таҳлили газ–суюқли хроматография усули ёрдамида ўрганилди. Аланга–ионизацион детекторли «Цвет– 2» хроматография қўлланилди, кичкина устун (колонка) 15 м × 0,25мм, кўзғалмас фаза – апиезон L, газ ташувчи – Н<sub>2</sub>. Тажрибалар ҳароратни 130 дан 315 °С гача программалаш 2<sup>0</sup> С/мин тезлик ҳароратида ўтказилди. Таҳлил натижалари шуни кўрсатдики, *n*-алканлар С<sub>18</sub>–С<sub>40</sub> таркибига эга эканлар. С<sub>18</sub>–С<sub>20</sub> ва С<sub>31</sub>–С<sub>40</sub> *n*-алканларни умумий миқдори *n*-алканларни йиғиндисидан тегишли равишда 6,4 ва 19,7 % ни ташкил қилади. Алканларни асосий қисми С<sub>21</sub>–С<sub>30</sub> алканларга тўғри келади, уларни умумий йиғиндиси 73,9 % ни ташкил қилади.

Шунингдек, 350–540 °С даги фракцияни ароматик углеводородлари масс–спектрометрия усули ёрдамида ўрганилди. Электронларни ионлаш энергияси 70 эВ ва ионлар манбасини ҳарорати 250 °С да МХ 1320–масс–спектри қўлланилган. Намуналар тўғридан–тўғри киритиш системасидан 150 °С да ионли манбага киритилди. Вакуумли газойлни тадқиқ қилиш (350–540 °С) 9.2 – схемада келтирилган.



**9.2 – схема. Вакуумли газойлни тадқиқ қилиш (350–540 °С) ҳароратда келтирилган.**

350–540 °С даги дастлабки фракцияни ароматик углеводородлари (39,9 %) битта, иккита, учта ва тўртта бензол ҳалқалари бўлган углеводородларни сақлайди (9.7 – жадвал), битта бензол ҳалқали углеводородлар кўпчиликти ташкил қилади (60 % га яқин). Иккита ҳалқали углеводородлар алмашинган нафталинлардир.

Полициклик углеводородлар орасида фенантрен, пирен, хризен ва бошқаларни ҳосилалари ҳам бўлиши мумкин. Ароматик углеводородлардаги алкил гуруҳларини тузилиши тўғрисида маълумотлар ЯМР <sup>13</sup>С усули ёрдамида олинган.

## 9.7 – жадвал.

350–540 °C фракцияси нафтен углеводородларини дегидрогенлаб олинган ароматик углеводородларини кимёвий таркиби:

Умумий формула	Занжир сони		Углеводородларнинг моляр миқдори, %	
	бензол	полиметил	Дастлабки фракция	дегидрогенлаб олинган нафтен углеводородлар
$C_nH_{2n-6}$	1	0	21,7	38,2
$C_nH_{2n-8}$		1	17,9	21,3
$C_nH_{2n-10}$		2	18,2	5,7
$C_nH_{2n-12}$	2	0	8,7	7,2
$C_nH_{2n-18}$		1	8,5	2,7
$C_nH_{2n-20}$	3	2	4,3	3,7
$C_nH_{2n-22}$		0	6,4	4,4
$C_nH_{2n-24}$	4	1	7,6	6,0
		0	4,4	6,5
		0	2,3	4,3
		1	–	–

*Гексаметилли ва пентаметилли занжир, бензоллар билан кондесирланган.*

Спектрлар ишчи частотаси 20, 115 МГц бўлган «Брукер» WP-80 спектрометрида қайд этилган. Қайд этиш шароити:  $^1H$  ядроларни тўплаш хотирасини ҳажми 8К, қайта тиклаш ҳажми 8К, машинали 0,46 Гц, импульс давомийлиги 3,2 мкс (25 °C), маълумотларни тўплаш вақти 1,092 с, намуна ҳарорати 35–40 °C. 350–540 °C даги фракцияни ароматик углеводородлари нормал тузилишли таркиби  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  ва  $C_7$  бўлган энг кўп сонли алкил радикалларини сақлайди (9.8. – жадвал, № 1–4); бу усул билан аниқланмайдиган узун алкил гуруҳларини мавжудлиги бундан мустасно эмас. Занжирида метили ўринбосар бўлган тармоқланган алкил гуруҳларни миқдори ҳам анча кўп (№ 5–14). Углеводородларда изопренан тузилишидаги алкил гуруҳлари ҳам анча кўп миқдорда аниқланган (№ 15–18).

9.8. – жадвал.

Ароматик углеводородларни 100 та ўртача молекуласига тўғри келадиган алкил гуруҳларини ўртача сони (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ):

№	Алкил гуруҳи	Ароматик углеводородлар,%	
		Фракция 350–540 °С	Дегидридланган нафтенларни чиқими
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	75	75
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	64	69
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	37	37
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	37	37
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6	6
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,5	3,5
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8	7
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6	7
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4	5
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7	6,5
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	–	5,5
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,5	5,5
13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,5	4
14	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2- \\   \end{array}$	4,5	5,5

	CH <sub>3</sub>		
15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH} \\ \text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	2,5
16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \\ \text{H CH}_2-   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7	10
17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	25,5	36,5
18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3- \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	11	15,5
19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHCH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,5	3

Занжирида этил ўринбосарни сақлаган алкил гуруҳлари ҳам аниқланган. 9.8. – жадвалдан кўриниб турибдики, 350–540 °С даги фракцияни ароматик углеводородлари C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> таркибли қисқа алкил радикалларни асосан метил ҳосилаларни ҳам сақлайди.

Масс–спектрал таҳлил билан аниқланишича, изоалканлар ва нафтенларни концентратлари 33,5 % изоалкан ҳамда молекуласида биттадан олтигагача ҳалқаларни сақлаган 66,5 % нафтенларни сақлайди. 350–540 °С даги фракцияда изоалкан ва нафтенларни моляр миқдори % да қуйида келтирилган:

Изоалканлар 11,1 Трициклик 3,6

Нафтенлар: Тетрациклик 3,5

моноциклик 8,3 Пентациклик 1,2

бициклик 5,1 Гексациклик 0,2

Изоалканлар ва нафтенларни аралашмалари концентратини дегидрогенлаш тадқиқот қилинди. Тахмин қилишларича, циклогексан ҳалқаларини сақлаган нафтенларни бир қисми дегидрогенланади–ю ароматик углеводородларини ҳосил қилади, бу углеводородларни тузилишига қараб дастлабки нафтенларни тузилиш тўғрисида хулоса чиқариш мумкин.

Дегидрогенлаш суюқ фазада 330 °С да 18 % РЕ ва 2 % ни Fe ни сақлаган платиналанган кўмир иштирокида ўтказилди, 10 г концентрат–га



(концентрат массасидан 20 %) 2 г катализатор киритилди. Дегидрогенлашни уч босқичда олиб борилди. Ҳар қайси босқичдан кейин ҳосил қилинган аренларни углеводородларни дегидроген–ланмаган қисмидан силикагелда хроматографиялаб ажратилди. Уч босқичли дегидрогенлаш ва хроматографик ажратиш натижасида ароматик углеводородларни 52,7 % ва изоалканлар ҳамда дегидро–генланмаган нафтенларни сақлаган углеводородларни 46,3 % и олинди.

Дегидрогенлаш билан ҳосил қилинган масс–спектрометрия усули билан аниқланган аренларни гуруҳи таркиби 9.7.– жадвалда кўрсатилган. Жадваллар 9.7 ва 9.8 дан кўриниб турибдики, 350–540 °С даги фракция нафтен углеводородларини дегидрогенлаб олинган ароматик углеводородлар тузилиши жиҳатдан дастлабки 350–540 °С даги фракцияни ароматик углеводородларига яқин. Углеводородларни турлар (битта, иккита, учта ва тўртта бензол ҳалқасини сақлаган) бўйича тақсимланиши деярли бир хил. Иккала ҳолда ҳам битта бензол ҳалқали аренлар кўпчиликини ташкил қилади (57,8 ва 65,2 %).

Фракцияни ароматик углеводородлардаги алкил гуруҳларини тузилиши ва миқдори нафтенларни дегидрогенлаб олинган ароматик углеводородларникига жуда яқин.

350–540 °С даги фракция ароматик углеводородларини турли тузилишвий фрагментларида ва ЯМР <sup>13</sup>С – спектроскопия натижалари бўйича бу фракция нафтенларини дегидрогенлаб олинган ароматик углеводородлардаги углерод атомларини ўртача миқдори 9.9–жадвалда келтирилган.

#### 9.9 – жадвал.

*350–540 °С даги фракцияси ароматик углеводородларидаги турли тузилишвий фрагментларидаги ва бу фракцияни нафтенларини дегидрогенлаб олинган ароматик углеводородларидаги углерод атомларини ўртача миқдори:*

Фрагмент	Ароматик углеводородлар,%	
	350–540 °С даги фракция	нафтенларни дегидрогенлаб олинган
Алкилли гуруҳлар C <sub>1</sub> – C <sub>3</sub> (асосан метил гуруҳли)	8,7	10
C <sub>3</sub> дан катта алкилли гуруҳлар	29,2	34,7
Нафтенли занжир	26,1	25,4
Бензолли занжир	36,0	29,9

Бензол халқаларини аниқлаш учун углеводородларни дейтерохлорформдаги (0,2 мол/л миқдорида хром (III) –ацетилацетонатини қўшиш билан) эритмаларини спектрлари 3 сек тўхташ билан, импульсини давомийлиги 11 мкс (90 °С), кўрсаткичларни йиғиш вақти 0,54 с, тўплаш ва қайтиб кўрсатиш хотирасини ҳажми – 4 К бўлган шароитда олинган.

**9.10 – жадвал.**

*Ғарбий Сибир нефти 350 – 540 °С фракцияси таркибидаги нафтенлар тавсифи*

Нафтенлар	Занжир сони	
	циклогексанли	циклопентанли
Моноциклик	1	0
Бициклик	1	1
	2	0
Трициклик	1	2
	2	1
	3	0
Тетрациклик	2	2
	3	1
	4	0
Пентациклик	4	1

**9.11 – жадвал.**

*Ғарбий Сибир нефтини 230–500 °С (I) ва 210–570 °С (II) даги вакуумли газойлни таркиби:*

Кўрсаткич	I	II
Зичлиги, $\rho^{20}_4$	0,893	0,902
Молекуляр масса	–	400
Қайнаш фракцияси чегараси, °С	230–500	310–570
Олтингугуртни масса миқдори, %	1,27	21,1
Углеводород таркиби, %		
<b>Алканлар</b>	24,2	17,4
изо– тузилишли	18,6	13,2
н– тузилишли	5,6	4,2
<b>Нафтенлар</b>	24,7	21,1

моноциклик	7,6	6,7
бициклик	6,7	5,5
трициклик	4,5	3,6
тетрациклик	4,0	3,4
пентациклик	1,9	1,9
<b>Аренлар</b>	<b>48,6</b>	<b>54,5</b>
моноциклик	21,7	16,9
алкилбензоллар	10,1	8,3
инданлар, тетралинлар	8,5	5,5
динафтенбензоллар	3,1	3,1
бициклик	9,7	13,3
нафталинлар	4,3	4,6
мононафтеннафталинлар	4,2	5,7
динафтеннафталинлар	1,2	3,0
трициклик	10,5	13,8
фенантренлар	5,9	7,1
мононафтенфенантренлар	2,2	4,3
динафтенфенантренлар	2,4	2,4
тетрациклик	0,1	–
пиренлар, хризенлар	0,1	–
гетероциклик	6,6	10,5
бензтиофенлар	4,6	4,7
дибензтиофенлар	0,6	3,4
нафтобензтиофенлар	1,4	2,4
Қатронлар	2,4	7,0

Олинган маълумотлар икки турдаги аренларни тузилиши ўхшашлиги тўғрисида далолат беради, бу эса дастлабки фракциядаги аренларни ва нафтенларни ҳам ўхшашлигини тасдиқлайди.

Шундай қилиб, 350–540 °С даги фракцияда моноциклик углеводородлардан ташқари нормал ва тармоқланган тузилишли алкил ўринбосарларига эга бўлган циклогексан ва циклопентан ҳалқаларидан ҳосил бўлган туташган системаларни ўз ичига олган моно-, би-, три-, тетра- ва пентациклик нафтенлар бор.

Ғарбий Сибир нефтини вакуумли газойлини кенг фракцияларида (I ва II) 1–5 гача ҳалқали нафтенларни миқдори 21,1–24,8 ни, алканларники – 17,4–24,2 ни, аренларники эса 48,6 – 54,5 % ни ташкил қилади.

## 9.5–§. Циклоалканларнинг хоссалари

Циклоалканларнинг қайнаш ҳароратлари молекуласидаги углерод атомларининг сони худди шундай бўлган алкен ва алканларнинг қайнаш

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

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

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

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

$C_5$  ва  $C_6$  циклоалканлар етарли даражада мустаҳкам, аммо алканлар каби алюминий хлорид ва алюминий бромид таъсирида изомерланади, бунда ҳалқанинг кенгайиши ёки торайиши содир бўлади. Масалан, циклогексан  $30-80\text{ }^\circ\text{C}$  да метилциклопентанга айланади. Реакция йўналиши чапдан– ўнгга содир бўлмайди, аралашманинг таркиби 75 % циклогексан ва 25 % метилциклопентандан иборат бўлган захотиёқ реакция тўхтади. Беш– ва олти аъзоли углеродли ҳалқалар кичик ва катта ҳалқаларга қараганда анча осон ҳосил бўлади. Шунинг учун нефтларда циклогексан ва циклопентаннинг кўпчилик ҳосилалари, циклоалканларнинг қолган ҳосилалари аниқланган, циклоалканларнинг қолган ҳосилалари эса жуда кам учрайди.

Тўйинган углерод атомининг ( $sp^3$  гибридланган) иккита валентлиги орасида нормал бурчак  $109^\circ 28'$  га тенг, 1885 йилда Байернинг аниқлашича циклоалканларда углерод валентликлари уларнинг нормал йўналишдан чекланади, бу чекланиш туфайли ҳалқада кучланиш пайдо бўлади, молекуланинг энергияси ошади. Циклопропаннинг уч аъзоли ҳалқасида ҳар қайси валентлик нормал йўналишдан  $24^\circ 44'$  га чекинган, циклобутанда –  $9^\circ 44'$  га, циклопентанда –  $0^\circ 44'$  га, циклогександа –  $5^\circ 16'$  га, аммо циклогексан молекуласи ясси эмас, шу сабабли унда кучланиш йўқ. Турли ҳалқаларнинг барқарорлигини уларнинг ёниш иссиқлигини солиштириш билан кўриш мумкин (9.12 жадвал).

## Циклоалканларнинг ёниш иссиқлиги

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

Масалан, анча барқарор бўлган циклогексаннинг СН<sub>2</sub> гуруҳга ҳисоблаганда ёниш иссиқлиги (659,03 кЖ/мол) алифатик углеводородларнинг СН<sub>2</sub> гуруҳининг ёниш иссиқлиги билан деярли бир хилдир. Циклопентан циклогексанга қараганда бекарорроқдир.

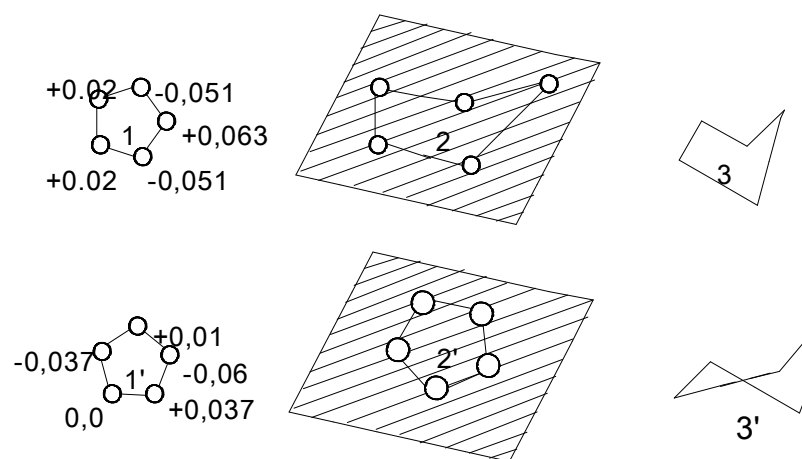
Байер кучланишдан ташқари бир қатор ҳолларда тўсилган (торсион ёки питцер) кучланиш кузатилади, бу кучланиш анча қулай бўлган тоқ конформациядан мажбурий чекланиш билан шартланган ва қуйидагича ифодаланади:

Циклопентаннинг ясси бўлмаган молекуласида «питцер» кучланиши кучли пасаяди. Циклопентан иккита конформация «конверт ва ярим кресло» шаклида мавжуд.

Бу конформациялар учта проекцияда 9.2 – расмда кўрсатилган. 1 ва 1' проекцияларда углерод атомлари халқанинг ўрта текислигидан чиқиш катталиклари (нм да) кўрсатилган; 2,2' ва 3,3' – бу текисликга проекциялари келтирилган.

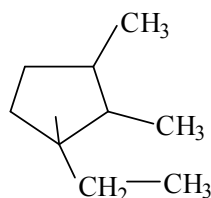
Циклопентаннинг углерод атомлари аниқ қадалган ҳолатни эгалламайди, халқ доимо тўлқинсимон ҳолатда бўлгандай бўлади.

Стереоизомерларда ўринбосарларнинг фазовий жойлашишини белгилаш учун бир қатор муаллифлар ўринбосарларнинг ўрнини одатда цис–йўналишли қандайдир радикалга нисбатан ҳисоблаш тизимини қўллаганлар.



9.2.– расм. Учламчи фазода циклопентан конформациялари.

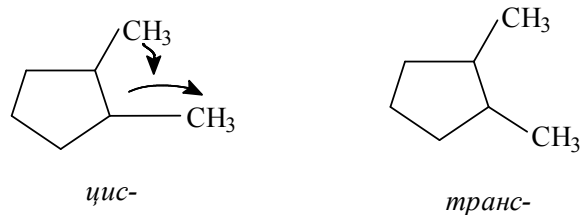
Бу номенклатура бўйича қуйида ифодаланган изомер цис-, транс-1,1-1,1-диметил-3-этилциклопентан деб номланади:



Ал. А. Петров номенклатуранинг бошқа турини қўллайди, бу номенклатура бўйича ўринбосарлари ўзаро жойлашувини санаш олдинги ва кейинги ўринбосарларнинг жуфтини санаш билан амалга оширилади. Бу ҳолда юқорида келтирилган углеводород цис, цис – 1,2-диметил-3-этилциклопентан деб номланади. Бу усул цис-(ёки транс-) вицинал жойлашган ўринбосарлар жуфтини яққол кўришга имкон беради, бу эса фазовий изомерларни физикавий ва бир қатор кимёвий хоссаларининг уйғунлашувини белгилайди.

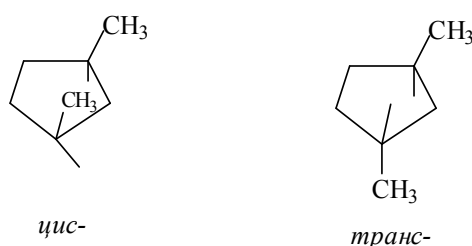
Мавжуд адабиётларда келтирилган 1,2 – диалкилциклопентанлар хоссалари бўйича тажриба натижалар  $C_7$ – $C_{10}$  таркибли углеводородлар орасида стереоизомерларнинг қайнаш ҳароратлари Ауверс–Скит қоида­сига бўйсунди деган хулосани исботлайди, бу қоидага биноан қайнаш ҳароратлари цис- изомерлар учун юқоридир.

Конформацион таҳлилнинг асосий тамойили, яъни боғланмаган атомлар орасидаги ўзаро таъсирининг минимал итариш тамойилига ён занжир ўринбосарларидаги атомларнинг ўзаро таъсир энергияси стереоизомерларнинг нисбий термодинамик барқарорлигини белгиловчи асосий омил бўлиб ҳисобланади:

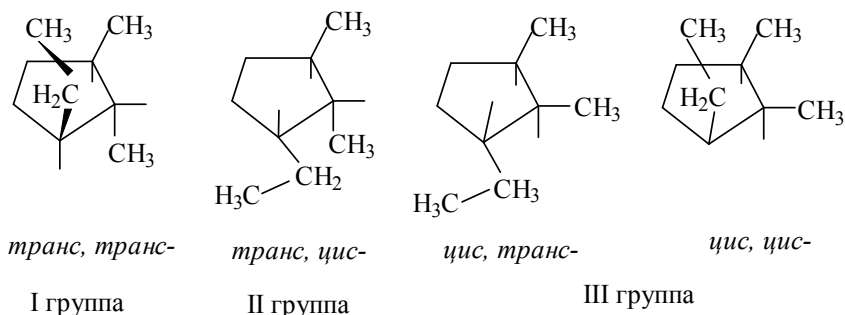


1,2–диметилциклопентаннинг цис – изомерида алкилли ўринбосарларининг Ван–дер–ваальс радиусларининг қопланиши кузатилади, транс–изомерида эса кузатилмайди.

1,3–диалмашган циклопентанда ҳам иккита фазовий изомер цис– ва транс–шаклларида учрайди. Иккала изомерида ҳам ўзаро боғланмаган атомлар орасида ўзаро таъсир мавжуд эмас, шунинг учун бу иккита изомернинг термодинамик барқарорлиги деярли бир хил.

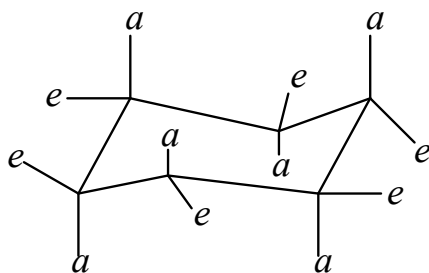


Три– ва тетраалкилциклопентанларда фазовий стереоизомериянинг мавжудлиги яқинда аниқланган. Умумий ҳолда ҳар хил ёки носимметрик жойлашган ўринбосари 1, 2, 3–триалкилалмашган циклопентанларда уч гуруҳни ташкил қиладиган тўртта фазовий изомер бўлиши мумкин:



У ёки бу изомерни маълум гуруҳда мансублиги вицинал ўринбосарларининг ўзаро жойлашуви билан белгиланади. Дастлабки қайнаб чиқадиган изомерлар биринчи гуруҳга мансуб бўлиб, Ауверс–Скит қоидасига биноан вицинал ўринбосарлар транс–ҳолатда бўлиши керак. 1,2,3,4–тетраалкилциклопентанлар саккизта фазовий изомер тарзида бўлади. Ўринбосарлар бир хил бўлган ҳолда бу сон олтига тенг. Барча изомерларни тўртта гуруҳга бўлиш мумкин, бунда кейинги гуруҳ изомерлари олдинги гуруҳ изомерларидан бир жуфт цис– вицинал ўзаро таъсирга эга бўлмаган стереоизомерлар энг барқарордир. Сўнгра барқарорлиги жиҳатидан битта шундай ўзаро таъсирли изомерлар, ундан кейинги иккита, охирида эса учта шундай ўзаро таъсирли изомерлар жойлашади.

Хона ҳароратида циклогексан молекулалар асосан фақат «кресло» шаклида бўлади. ИҚ–спектроскопия усуллари, комбинацион тарқалиш спектрларини ва электронлар дифракциясини таҳлил қилиб моноалмашган циклогексаннинг ҳосилалари амалда фақатгина экваториал конформация *e* га эга (С–Н боғлар халқанинг текислигига яқин йўналган), аксиал стереоизомерлар *a* (С–Н боғлар халқанинг ўқига параллел йўналган) эса мавжуд эмаслиги исботланган.



Циклогексаннинг диалмашган бирикмалари ҳар қайсиси иккита конформация цис– ва транс– да мавжуд. Транс–1,2–диметилгексаннинг *e,e* конформацияси барқарорроқдир. Цис–1,2–диметилгександа эса ягона мумкин бўлган конформацияси *a,e*. Демак, транс–1,2–диметилцикло–гексан цис– изомерга қараганда барқарорроқдир.

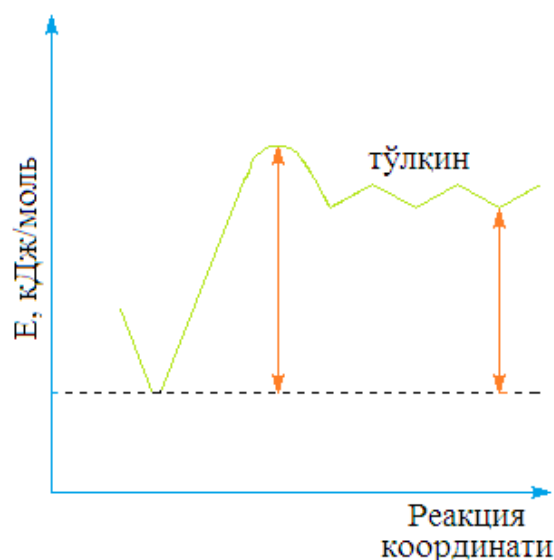
Худди шундай ҳолат 1,4–диметилциклогексаннинг цис, транс изомерларида ҳам кузатилади. Циклогексаннинг 1,3–диалмашган ҳосилалари (*e,e* конформация) ҳолида эса транс – изомер (*a,e*) барқарорроқдир.

Циклогексаннинг полиалмашган ҳосилаларида мураккаброқ конформацион изомерия бўлиши мумкин. Ҳалқанинг инверцияланиши осонлиги туфайли полиалмашган циклогексанлар шундай конформацияга эга бўладики, бунда аксиал йўналган ўринбосарларнинг сони энг кичикдир. Ўринбосарларнинг аксиал ҳолатдан экваториал ҳолатга ўтиши энергетик жиҳатдан барқарорликка олиб келади.

Цис – вицинал ўзаро таъсир сонининг кўпайиши стерео–изомерларнинг термодинамик барқарорлигининг камайишига олиб келади. Шу билан бирга ўринбосарлар умумий сонининг ошиши цис–вицинал ўзаро таъсирга эга бўлмаган углеводородларнинг барқарорлигини пасайтиради.

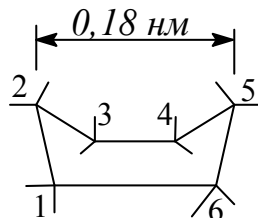
Циклогексан қатори углеводородларидаги стереоизомерларнинг барқарорлигини белгиловчи омил ҳалқада аксиал йўналган ўринбосарларнинг сони ҳисобланади. Аксиал ўринбосарлар сони ортиб бориши билан стереоизомерларнинг барқарорлиги пасаяди. Шу вақтнинг ўзида битта ёки иккита аксиал гуруҳли стереоизомерларнинг барқарорлиги ҳалқадаги ўринбосарларнинг умумий сони ошиб бориши билан анча ошади.





9.3.– расм. Циклогексаннинг конформация энергияси ўзгариши

Циклогексаннинг «кресло» ва «ванна» шакллари ажратиб турувчи потенциал тўсиқ (ЯМР натижалари) 42–46 кЖ/молга тенг. (9.3 – расм). Циклогексан молекуласида ванна асосида турган икки жуфт атомларнинг (C=1 ва C=6, C=3 ва C=4) жойлашиши потенциал энергиянинг ошиши билан амалга ошади. Бундан ташқари, ванна конформацияси қулай эмас, чунки унда ваннанинг юқори қисмида жойлашган водород атомлари жуфтнинг итарилиши содир бўлади:



Аммо ванна шакли эгилувчанлик, ҳаракатчанликка эга ва бузилган ванна конформацияси (твист–шакл) га ўтади, бу конформация энергетик жиҳатдан анча қулайдир, чунки унда тўлиқ тўсилган конформациялар йўқ.

Ўртача ҳалқаларда (8–12 звеноли) бурчакли (Байер) кучланиш йўқ ва улар тоқ конформациялардан тузилган, яъни улардан питцер кучланиши ҳам йўқ. Бу ҳалқаларнинг юқори энергияга эга бўлишига сабаб «ички молекуляр торликдир», бу эса боғланмаган уларнинг Ван–дер–ваальс радиусларининг йиғиндисидан кам бўлган масофада жойлашишига олиб келади.

Ўртача ҳалқаларнинг (циклодекан мисолида) ўзига хос муҳим хусусиятларидан бири углерод атомларининг бир қисми ҳалқа ичига йўналган конформацияларнинг борлиги бўлиб ҳисобланади. Бундай боғлар интрануляр; ҳалқанинг ташқарисида жойлашган боғлар эса экстрануляр дейилади. Циклодекан ўзининг энг қулай конформациясида 6 интрануляр ва 14 экстрануляр водород атомларига эга. Демак,

циклодеканнинг  $\text{CH}_2$  гуруҳлари тенг эмас: улар орасида иккита водород атоми ҳам экстрануляр бўлган гуруҳлар ҳамда битта водород атоми экстрануляр, иккинчиси эса интрануляр бўлган гуруҳлар бор. Бундан ташқари  $\text{CH}_2$  – гуруҳларнинг иккита охирги турининг фарқи шундаки биринчи ҳолда экстрануляр водород экваториал, иккинчи ҳолда аксиал. Шундай қилиб, айнан интрануляр водород атомлари шу «ички молекуляр торлик»ни вужудга келтиради ҳамда циклодекан молекуласи энергиясининг ошишига жавобгардир. Звенлар сони 12 дан кўп ҳалқаларнинг конформацион ҳаракатчанлиги кўпроқдир. Бу ҳолда С–С боғлари атрофида деярли эркин айланиш борлиги туфайли бу ерда цис–, транс– изомерлар бўлиши мумкин эмас, маълум конформацияларни ҳам ҳисобга олиш қийин.

Катта ҳалқалар асосан узунчоқ тўғри бурчаклар ҳолида бўлиб, зиг–заг ҳолидаги конформациялардан тузилган.

Циклоалканлар молекулаларининг барқарорлигини уларнинг ҳосил бўлишида эркин энергия минимумини система томонидан сақлаб қолиниши (Гиббс энергияси)дан келиб чиққан ҳолда кўриб чиқиш мумкин. Циклоалкан занжири узунлинининг битта  $\text{CH}_2$  – гуруҳга ўзгариши билан молекуланинг эркин энергиясининг ўзгариши 300 К да 8,60 кЖга ўзгаради.

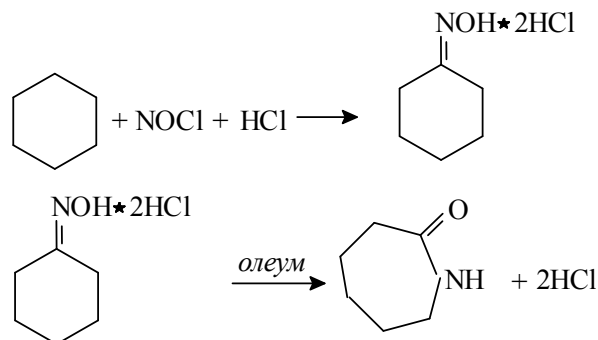
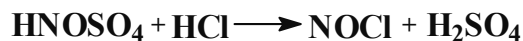
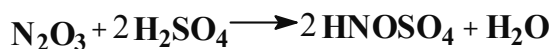
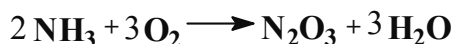
Циклопентан ва ундан ҳосил бўлган ҳосилаларининг эркин ҳосил бўлиш энергияси бу бирикмалар нефтнинг енгил фракцияларидаги ҳақиқий миқдори билан яхши боғланишда бўлади.

## **Циклоалканларнинг асосий реакциялари.**

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

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

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



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

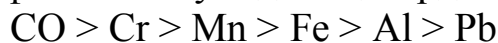
Дастлаб капролактамли ишлаб чиқаришда асосий хом ашё бўлиб фенол қўлланилган. Сўнгра эса хом ашё вазифасини циклогексан эгаллади. Ҳозирги вақтда капролактамли ишлаб чиқаришнинг еттита саноат усули мавжуддир.

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

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

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

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



Саноатда асосан катализатор сифатида кобальт ва марганецнинг нафтенатлари, лауринатлари, стеаратлари қўлланилади ( $\text{CoSt}_2$ ,  $\text{CoSt}_2\text{OH}$ ,  $\text{MnSt}_2$ ). Катализатор бу жараёнда учта функцияни бажаради, улар қуйидагилар: занжирларни инициирлаш, уларни узатиш ва маҳсулот таркибини бошқариш.

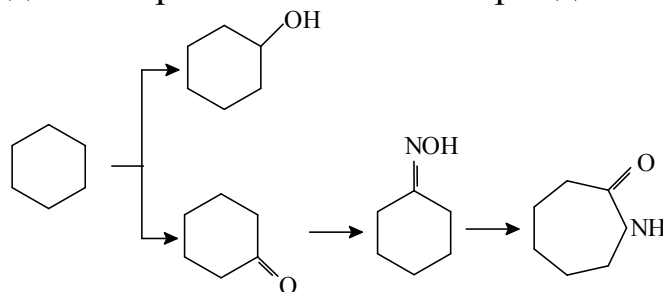




Бу ерда St – стеарин кислотанинг кислота қолдиғи.

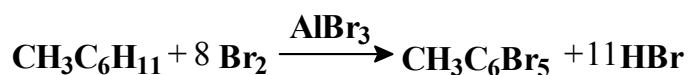
Катализатор сифатида V(IV), Cr(III), Mo(VI) бирикмалари қўлланганда циклогексаннинг циклогексанонгача оксидланишга мойиллиги саноатдаги жараённинг (CoSt<sub>2</sub>) да танланувчанлигига қараганда анча ошади. Бу катализаторлар пероксид радикаллари билан ўзаро таъсирлашмайди, аммо кетоннинг кўп ҳосил бўлиши циклогексил гидропероксидининг асосан молекуляр йўл билан танланган ҳолда парчаланиб циклогексанон (чиқиши 94 % гача) ҳосил қилиши билан боғлиқ.

Циклогексанол ва циклогексанонни реакция аралашмадан ажратиб олинди, сўнгра эса циклогексанолни кетонгача дегидрогенланди. Ҳосил бўлган кетонни оксидлаб капролактамга айлантирилди.



Метилциклопентан, метилциклогексан, изомер диметилциклогексанлар, циклододеканларнинг лаборатория ва саноатда оксидлаш усуллари ишлаб чиқилган. Бунда талайгина қимматли кислород сақлаган бирикмалар ҳосил бўлади, улар қуйидагилар: ҳалқали гидропероксидлар, спиртлар, кетонлар, нормал ва тармоқланган тузилишли моно- ва дикарбон кислоталар, лактонлар ва бир қатор бошқа бирикмалар.

**Қайта бромлаш.** AlBr<sub>3</sub> иштирокида Густавсон–Коновалов усули бўйича қайта бромлаш реакцияси циклоалканларни шу қаторда мураккаб (гибрид) тузилишлиларни ҳам аниқлашда қўлланилади. Дастлаб текшириляётган фракциядан алкенлар ва аренлар сульфолаш реакцияси билан ажратиб чиқарилади, сўнгра циклоалкан ва алканларнинг аралашмасига бром таъсир эттирилади.

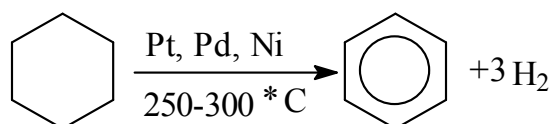


Барча водород атомларининг бромга алмашиниши содир бўлиб бром алмашган ароматик бирикма ҳосил бўлади.

**Ўрин олиш.** C<sub>5</sub> ҳалқадан бошлаб циклоалканлар кучланишдан нисбатан ҳоли бўлганлиги учун улардаги C–C боғларнинг реакция қобилияти жуда паст бўлади. Бу бирикмалар хоссалари жиҳатидан алканларга ўхшайди. Аммо ўрин олиш реакциялари, масалан циклопентан ва ҳалқаси катта бўлган циклоалканларни хлорлаш унча қийин кечмайди.

Масалан, циклогексани хлорлаш фақат мононитро ҳосилга, гексани хлорлаш эса учта изомер моноклор ҳосилаларга олиб келади.

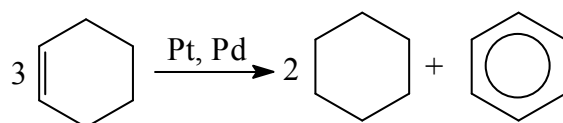
**Термик таъсир.** Циклопарафинларга термик таъсир кўрсатганда ён занжир ва ҳалқада углерод–углерод боғларининг узилиши билан борадиган реакциялар, деструктив гидрогенлаш ва унчалик кўп бўлмаган даражада ароматлаш реакциялари боради. **Циклоалканларнинг каталитик ўзгаришлари.** 1911 йилда Н.Д. Зелинский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



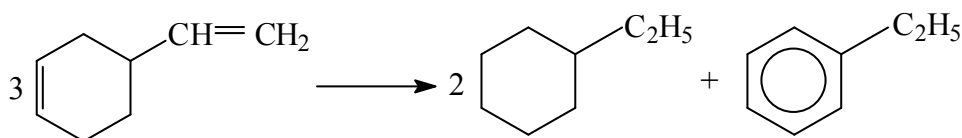
Метилциклогексанинг дегидрогенлашидан толуол, этилциклогександан – этилбензол, диметилциклогександан – ксилол ҳосил бўлади. Метилциклопентан аввал циклогексанга изомерланади. Алкилциклопентанлар ва алкилциклогексанларнинг молекуляр массаси ортиб бориши билан уларни ароматлаш осонлашади.

Шароити ва қўлланиладиган катализаторга қараб қуйидаги реакциялар содир бўлади.

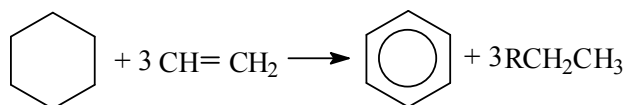
**1. Битта модданинг молекулалари орасида водороднинг қайта тақсимланиши:**



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



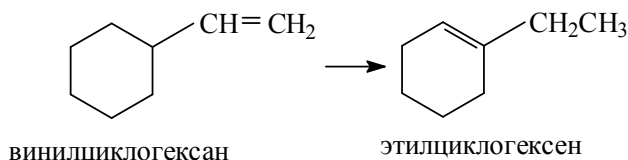
**2. Турли моддаларнинг молекулалари орасида водороднинг тақсимланиши.** Бу реакцияда бир модда молекулалари водороднинг донорлари бўлса, бошқа модда молекулалари эса акцепторларидир. Циклоалкан донор, алкан ва алкенлар эса акцептор:



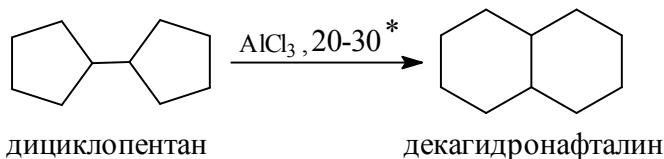
Реакция углерод–углерод боғлари бўйича одатдаги гидрогенлаш катализаторлари бўлган платина, палладий, никель, мис иштирокида

тезлашади. Бу реакциялар алюмосиликатларда каталитик крекинг пайтида содир бўлади.

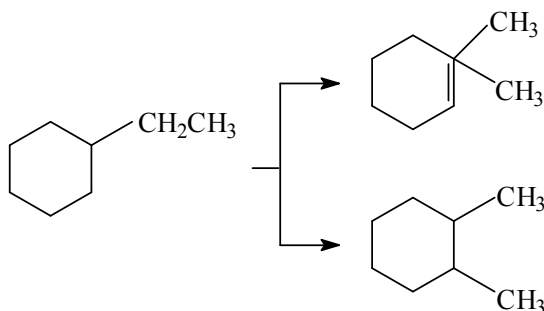
**3. Водороднинг ички молекуляр қайта тақсимланиши.** Бу реакция изомерланиши натижасида содир бўлади, фақатгина кислота туридаги катализаторларда эмас, балки дегидрогенловчи катализаторларда:



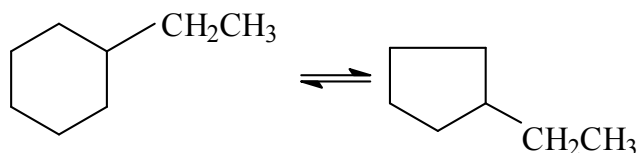
Термокатализда нафтен углеводородларининг изомерланиш реакциялари анча барқарор бўлган изомерларни ҳосил қилиш билан боради:



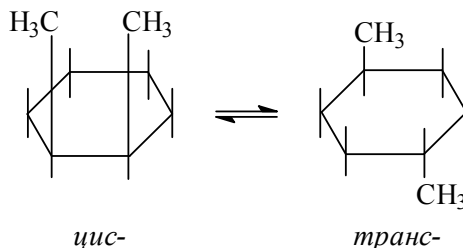
Циклоалканлар изомерланишининг учта тури мавжуд: ҳалқадаги углерод атомларининг сони ўзгармаслиги билан боғлиқ тузилишли:



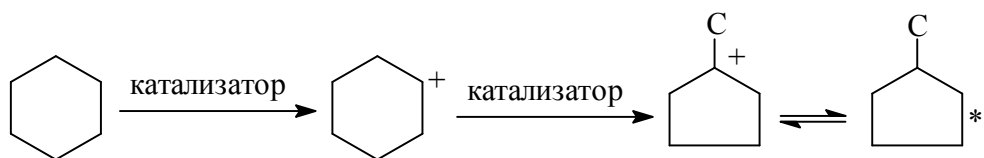
Ҳалқанинг ўзгариши билан боғлиқ тузилишли:



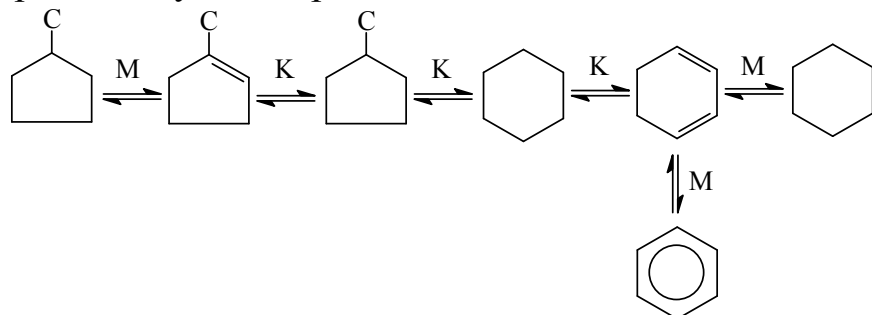
Фазовий геометрик ёки транс–цис– тузилишли:



Кислотали катализаторлар иштирокида 0–140 °С да циклоалканларнинг изомерланиш жараёни карбокатионларнинг ҳосил бўлиши билан амалга ошади:



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

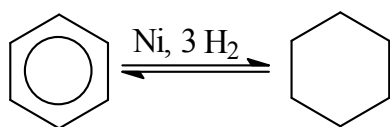


бу ерда М – металл марказлар; К – кислотали марказлар.

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

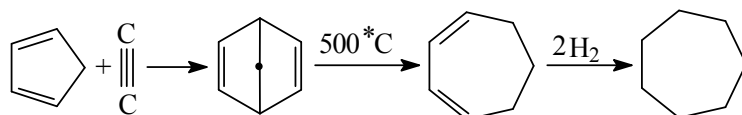
## 9.6–§. Циклоалканларнинг олиниш усуллари

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



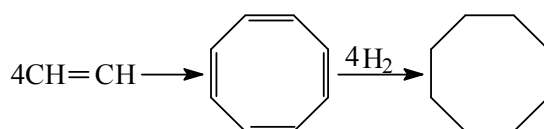
Полиамид толаларини ишлаб чиқариш учун мономерлар синтез қилишда углерод атомларининг сони олтитадан кўп бўлган циклоалканлар (циклопентан, циклооктан, циклододекан) қўлланилади.

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

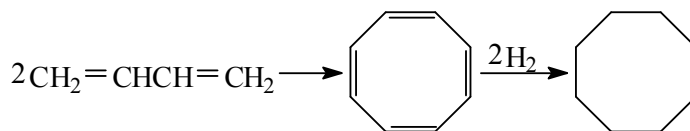


Циклооктанни ацетилендан Реппе усули бўйича циклополемерлаб олиш мумкин:

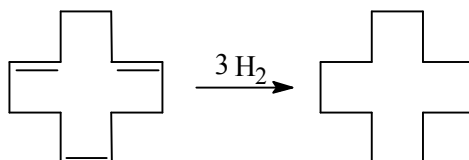




Бу мақсад учун 1,3-бутадиенни қўллаш фойдалироқдир:



Циклододекан бутадиеннинг ҳалқали тримерини гидрогенлаб олинади:



1,5,9-циклододекадиен

Циклоалкенларни никелли катализаторда (ташувчи  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $100^\circ\text{C}$  да гидрогенлаш микдорий чиқим билан амалга ошади.

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

### Таянч сўз ва иборалар

Циклоалкан, стереоизомерия, нафтен паспорти, хроматография, масс-спектрометрия, термодинамика, экваториал ориентацияси, модел углеводородлар, Ковач индекси, ретификацион калонка, Дильс-Альдер реакцияси.

### Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Нефт таркибида қандай циклоалклар мавжуд?
2. Моноциклик циклоалканлар ҳақида тушунча беринг?
3. Нефт фракцияси хроматографиясини изоҳланг?
4. Полициклик циклоалканларга мисол келтиринг?
5. Нефтдаги муҳим стеран ва тритерпанларни кўрсатинг?
6. Вакуумли газоилни қандай ҳароратда тадқиқ қилинади?
7. Циклоалканларнинг хоссаларини айтинг?
8. Байер кучланиш деганда нимани тушунаси?
9. Циклогексаннинг конформация энергияси ўзгаришини тушунтириг?
10. Циклоалканларнинг олиниш усуллари айтинг?

## X– БОБ

### АРЕНЛАР ВА НЕФТНИНГ ГИБРИД УГЛЕВОДОРОДЛАРИ

#### 10.1–§. Аренларнинг турлари, уларнинг нефт ва нефтлар фракцияларидаги миқдори

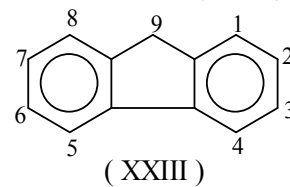
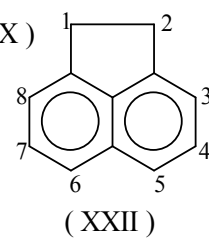
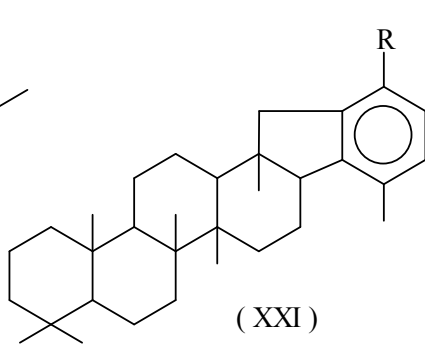
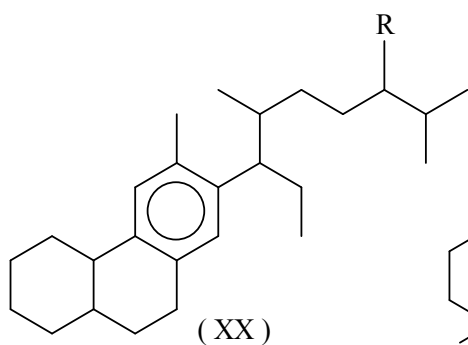
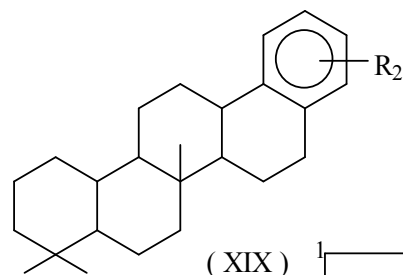
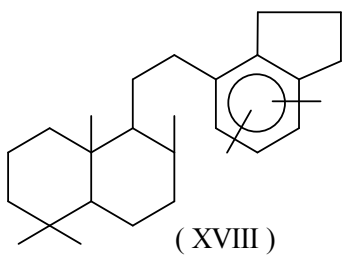
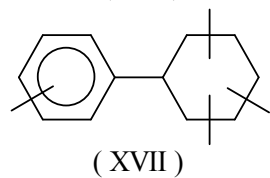
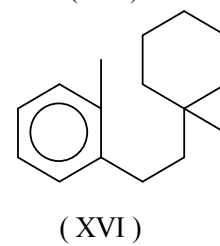
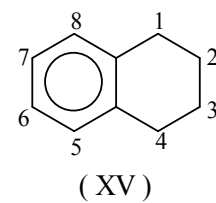
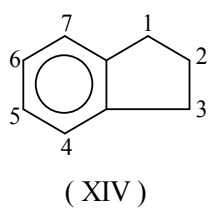
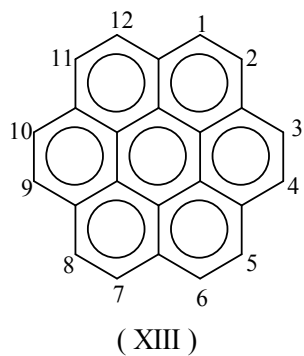
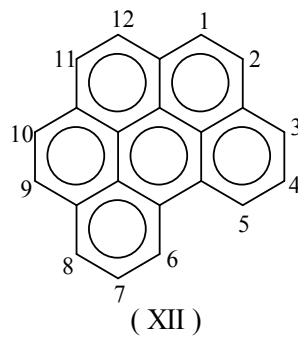
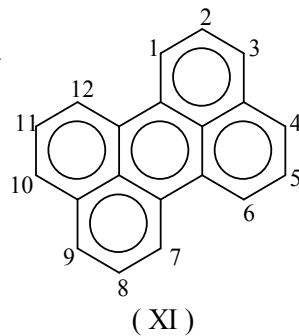
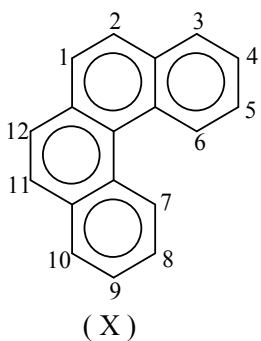
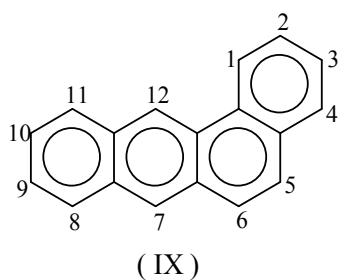
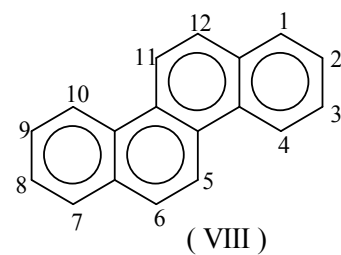
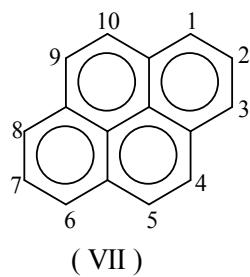
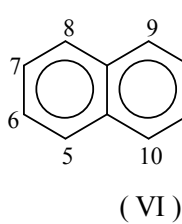
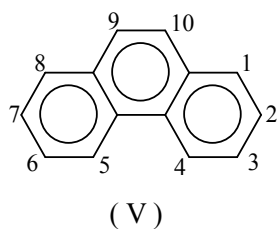
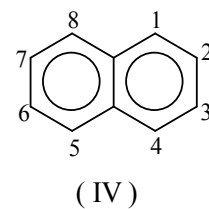
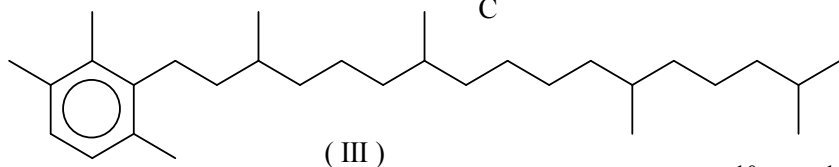
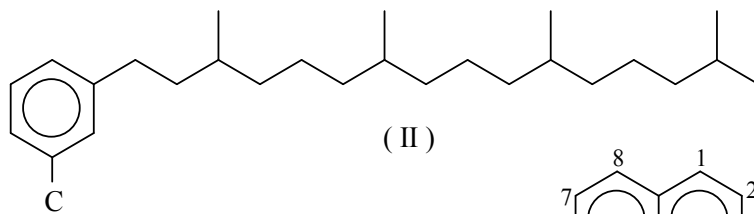
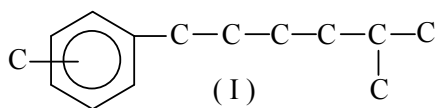
Турли нефтлардаги аренлар миқдори кенг ораликда ўзгаради ва у қоида бўйича 15 дан 50 % ни ташкил этади. Нефтлардан 400 та намунаси таркибини ўрганиш натижасига кўра, аренларнинг ўртача миқдори кам парафинли нефтларда 37,4 % ни, ўртача парафинли нефтларда 30,6 % ни, юқори парафинли нефтларда 20,8 % ни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

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

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

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

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



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

Бензолнинг  $C_{10}$  таркибли гомологлари асосан 180–200 °С ҳароратда ҳайдаладиган фракцияда учрайди. Уларнинг ичида тетраметил- ва диметилэтил- ҳосилалар кўп учрайди. Бензол қатори углеводородлари би- ва полиҳалқали аренларга нисбатан юқори фракцияда қайнайдиган – керосин, газоил ҳатто мой фракцияларда кўп миқдорда учрайди. Ўрта ва юқори ҳароратда қайнайдиган нефт фракцияларида учрайдиган типик тузилишли аренлар молекулалари ва гибрид углеводородлар тузилиши юқорида келтирилган (I–XXIII). Нефтнинг 230 – 275 °С ҳароратда ҳайдаладиган фракциядаги бензол углеводородлари таҳлили шуни кўрсатдики, асосан (I) тур тузилишли икки- ёки уч- алмашинган ҳосилалар битта ёки икки метил гуруҳи сақлаган ва узунлиги (6–8 та углерод атоми бўлган) кучсиз тармоқланган алкил занжирли углеводородларни сақлайди. Ўртача фракцияда ҳатто алкил ўринбосарли изопрен тузилишли II тур бензол ҳосилалари топилди. Бу углеводородлар β-каротин ҳосилалари билан бевосита генетик боғланган.

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

Нефтда кам концентрацияда конденсирланмаган ҳалқали (XVI) ёки (XVII) турдаги фенилциклогексан тузилишли углеводородлар борлиги аниқланди. Нисбатан юқори ҳароратда қайнайдиган нефт фракцияларида учта (XVIII), тўртта (XIX) ёки бешта тўйинмаган ҳалқали (XXI) гибрид моноароматик углеводородлар топилди, улар гопан қатори углеводородлари билан генетик боғлангандир. Стероид тузилишли (XX)  $C_{19}$ – $C_{20}$  моноаренлар ҳам идентификация қилинди. Бу ҳамма углеводородлар изопреноид алкил ўринбосарларни сақлаган бензол ҳосилалари бўлиб *реликт* бирикмаларга киради, улар нефтнинг органик келиб чиқишини тасдиқлайди. Аренларнинг концентрацияси организмда жуда кам, улар табиатда дастлабки биологик моддаларнинг углерод склети сезиларсиз даражада ўзгариши натижасида табиий катализаторлар иштирокида осон ҳосил бўлиши мумкин.

Дастлабки биоорганик молекула тузилишини сақлаган ҳолда нефтнинг биоген табиатини исботлаш, нефт таркибидаги биомаркер – бирикмаларини аниқлаш натижасида амалга оширилди, бу нефт конларини қидиришда катта амалий аҳамиятга эгадир. Ал.А. Петров ва

унинг илмий ходимлари Россиянинг 5 та конидан 500 дан ортиқ нефт намунасини таҳлил қилиб C<sub>19</sub>–C<sub>35</sub> биомаркер таркибли бирикмаларни ўргандилар.

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

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

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

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

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

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

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

- 1) нефт, юқори фракцияда конденсирланадиган полициклик аренлар миқдори юқори;
- 2) нефт, ўртача фракцияда (250–450 °С) аренлар миқдори энг кўп;
- 3) энгил метанли нефт, 300 °С гача фракцияда аренлар конденсирланади.

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

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

Нефтнинг катаген ҳосил бўлиш кўрсаткичи сифатида полициклоаренлар баъзи изомерларининг нисбатидан фойдаланилади.  $\alpha$ -метил(диметил) алмашинган тузилишлар нефт кам ҳосил бўлганда, нефтни катаген нуқтаи назаридан  $\beta$ -метил(диметил) алмашинган углеводородлар нисбатан термодинамик барқарордир.

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

## 10.2–§. Аренларнинг хоссалари

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

Полифторсақлаган алифатик ва алициклик бирикмалар бундан мустасно бўлиб, ароматик углеводородларга нисбатан тўйинган углеводородларда яхши эрийди. Бу гуруҳ эритувчилар бошқа кутбли бирикмалардан фарқ қилиб, нафақат аренлар, балки тўйинган углеводородларга солиштирилганда молекуланинг кичик куч майдони билан тавсифланади. Бирикмаларнинг ўзаро эрувчанлиги, қоида бўйича қанчалик юқори бўлса, улар молекуласининг куч майдони фарқланиши шунчалик кам бўлади.

## Аренларнинг физикавий хоссалари

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

Агар кристалланиш (суюқланиш) ҳарорати қанчалик юқори бўлса, молекулалар шунчалик симметрик бўлади ва кристалл панжарада зич жойлашади. Шундай қилиб, ксилол изомерларидан *n*–ксилол нисбатан симметрик бўлиб, у бошқа изомерларга нисбатан юқори кристалланиш ҳароратига, дурол эса–бошқа ассиметрик тетраметилбензолларга нисбатан юқори суюқланиш ҳароратига эга. Симметрик бензол молекуласига бирта метил гуруҳи киритилса, унинг кристалланиш ҳарорати 100 °C га камади. Антрацен турдаги чизиксимон аннелирланган бензол ҳалқали конденсирланган аренлар фенантрен турдаги ангуляр изомерларга нисбатан сезиларли даражада юқори суюқланиш ҳароратига эга.

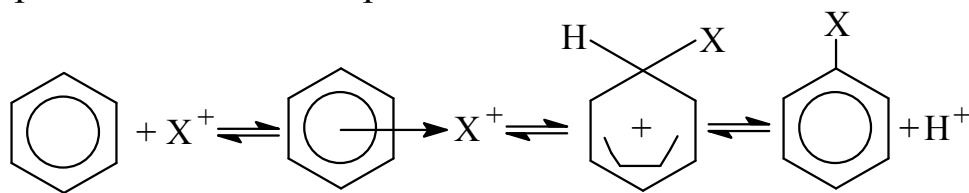
Аренларнинг изомерларида қайнаш ҳарорати сезиларсиз даражада фарқ қилиди. Юқори дипол моментига эга қатор алкил гуруҳли изомерлар

қайнаш ҳарорати қуйидаги қатор бўйича амалга ошади (о-ксилол, гемимеллитол, пренитол).

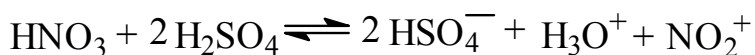
Метил гуруҳлар сони ортиши билан алкилбензоллар қовушқоқлиги ва зичлиги ортади, қовушқоқлик индекси эса камаяди. Бир хил углерод атомларига эга бўлган бензолнинг полиметил ҳосилалари зичлиги алкилбензолларга нисбатан юқоридир, бу уларда молекулалараро таъсир юқорилиги билан тушунтирилади.

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

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

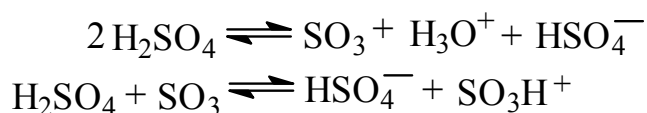


Электрофил алмашиниш кислотали – асосли реакция бўлиб, унда ҳужум қилувчи электрофил заррача  $X^+$  қайта тикланади. Нитролаш реакциясида нитрат ва сульфат кислота таъсирлашувидан ҳосил бўлган нитроний катиони электрофил ҳисобланади:

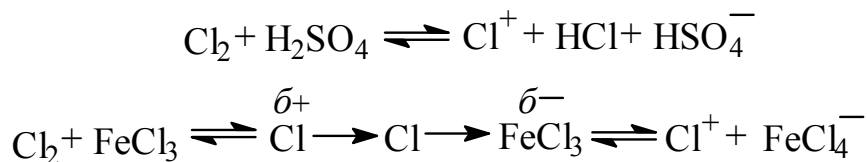


Сульфолашда концентрланган сульфат кислота ионланишидан ҳосил бўлган  $\text{SO}_3$  электрофил реагент, олтингугурт атоми ёки  $\text{SO}_3\text{H}^+$  электрофил ҳисобланади.

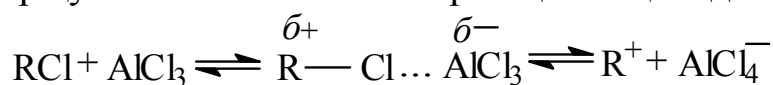




Галогенлашда кучли кислоталар ёки Льюис кислоталари ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  ва х.к.) иштирокида мусбат зарядланган галоген иони ҳосил бўлади:



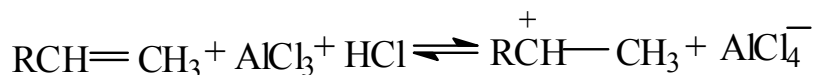
Фридель–Крафтс бўйича алкиллашда Льюис кислоталари катализатор сифатида иштирок этади, карбкатион ионланиши натижасида дастлаб алкилгалогенидлар қутбланган комплексларни ҳосил қилади:



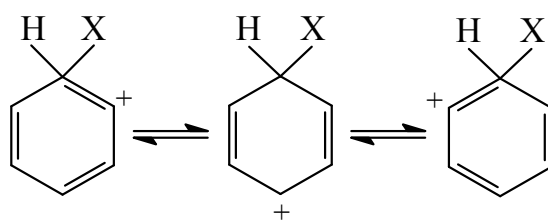
Алкенларни алкиллашда ҳам карбкатион ҳосил бўлади:



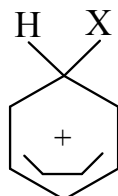
Ёки апротон кислоталар сокатализатор сифатида иштирок этади:



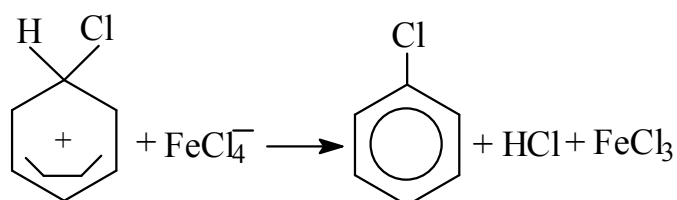
Юқорида кўрсатилган электрофил  $\text{X}^+$  тезда ароматик бирикма молекуласи билан  $\pi$ -комплексни, сўнгра улар изомерланиб бир неча барқарор  $\sigma$ -комплексни ҳосил қилади.  $\sigma$ -комплексда электрофил реагент молекула билан ковалент боғ орқали боғланган. Натижада ароматик ҳалқада тўлиқ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



Бензолон иони тузилишини шартли равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

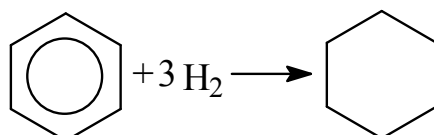


Реакциянинг охириги босқичи  $\sigma$ -комплексдан протон ажралиб чиқиши билан алмашинган арен молекуласи ҳосил бўлади, масалан:



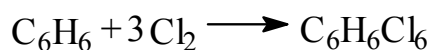
Швед кимёгари Л. Меландер электрофил алмашилиш реакцияси механизмини ўрганишда изотоп усулини қўлади. Нишонланган дейтрий ва третийли бирикмаларда ҳам алмашилиш реакцияси водород сақлаган анологлари билан бир хил тезликда боради, бу кўпчилик реакциялар учун хос бўлиб (сульфоланиш реакциясидан ташқари),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

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

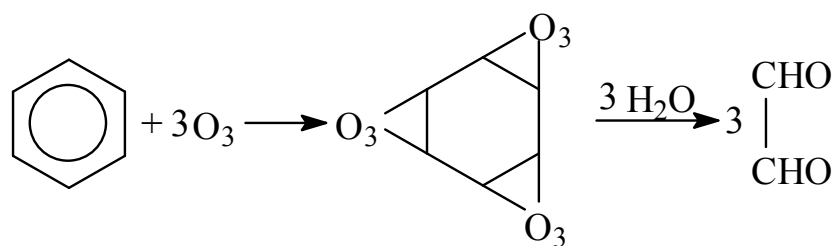


Бензол, циклогексен ва стиролнинг нисбий гидрогенланиш тезлиги тегишлича 1, 150 ва 900 га тенг.

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



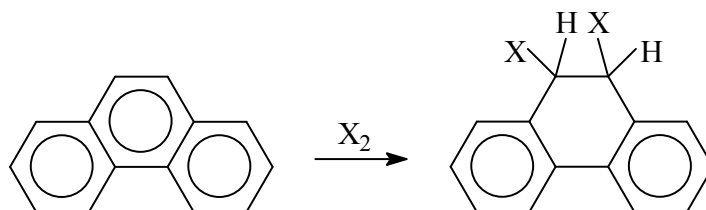
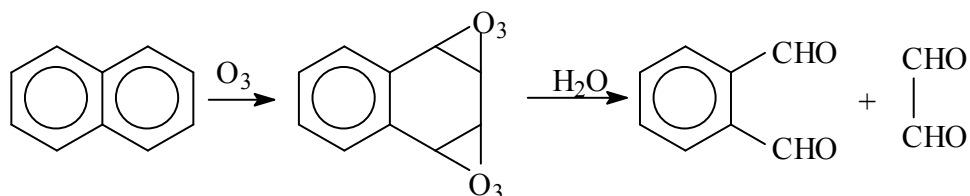
Бензол озонни бириктириш қобилиятига эга бўлиб, ҳосил бўлган триозонит сув таъсирида парчаланганда глиоксаль ҳосил бўлади:



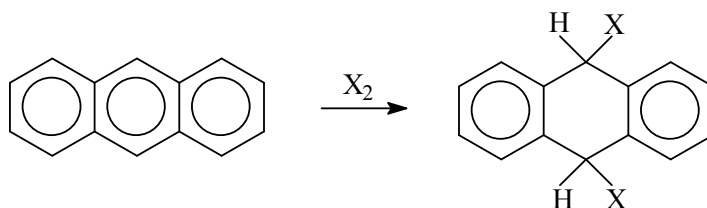
Нафталин ва полиҳалқали углеводородлар – фенантрен, антрацен, хризен, пирен ва бензол Хюккел қоидасига бўйсунди, боғланмаган молекуляр орбиталларда  $(4n+2)\pi$  электронларни сақлайди. Бу углеводородларнинг молекулалари текис бўлиб, улар учун юқори кучланганлик энергия қиймати ва аренларнинг комплекс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

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

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



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



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

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

### 10.3–§. Нефт кимёвий синтезида аренларнинг қўлланилиши

Аренлардан бензол, толуол, ксилоллар айниқса кўп тоннали нефткимёвий маҳсулотларга киради. Аренлар саноатининг жаҳон миқёсидаги динамикаси шундан далолат берадики уларни ишлаб чиқариш доимий ортиб бормоқда (10.2–жадвал).

#### 10.2–жадвал

*Аренларни ишлаб чиқаришининг жаҳон миқёсидаги ҳажми, млн.т.*

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

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

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

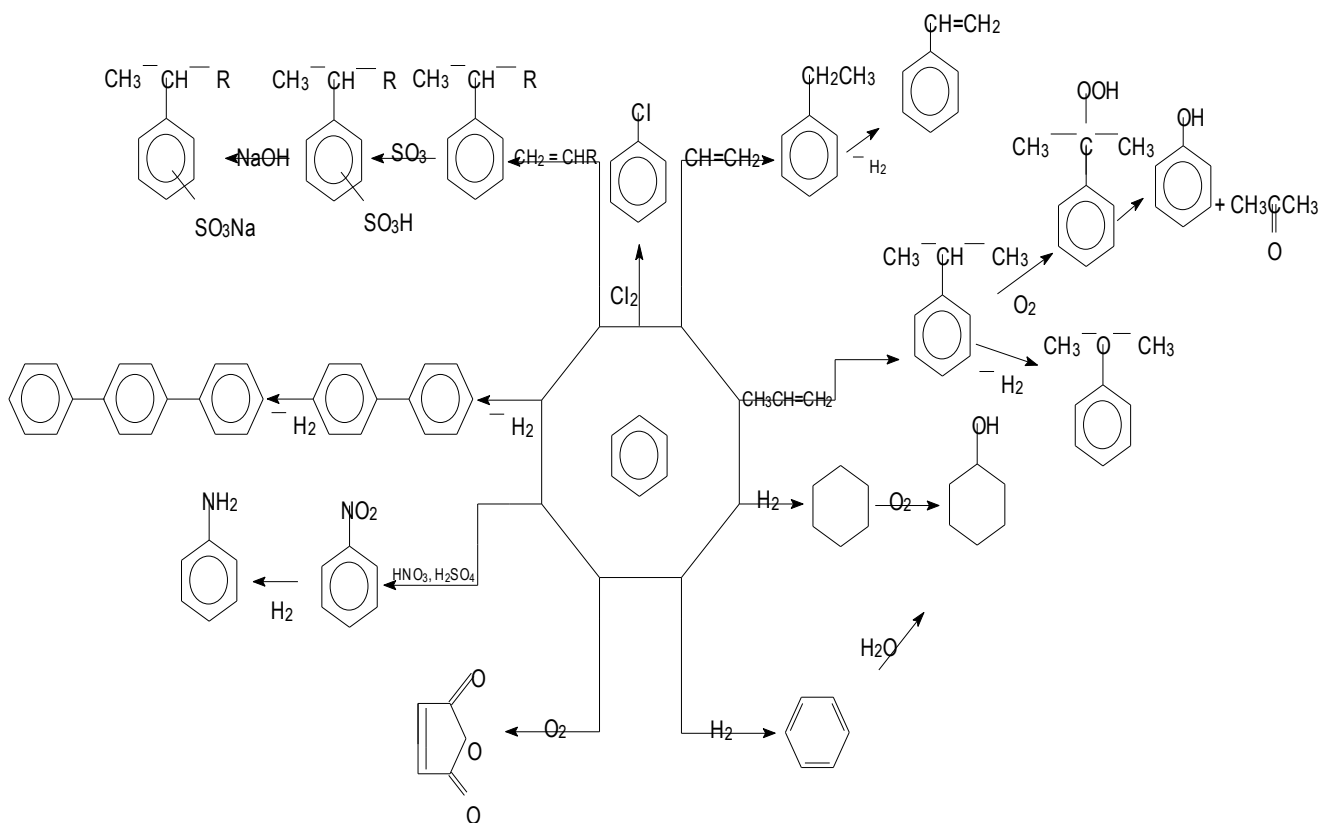
Бензолни ишлатишнинг асосий йўналишлари 10.1– схемада келтирилган. Бензолни йирик истеъмолчиси этилбензолдан стирол олиш саноатидир, этилбензол эса бензолни этилен билан алкиллаб олинади. Бензолнинг 20 % га яқини фенол саноати учун ишлатилади, фенолни олиш кумол усулда амалга оширилади. Тахминан 15 % бензол циклогексан саноати учун сарфланади, ундан капролактама ва адипин кислотаси олинади. Рутений катализаторлари иштирокида бензолни бир босқичда гидрогенлаб олинган циклогексан асосида капролактама саноати истиқболли ҳисобланади.

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

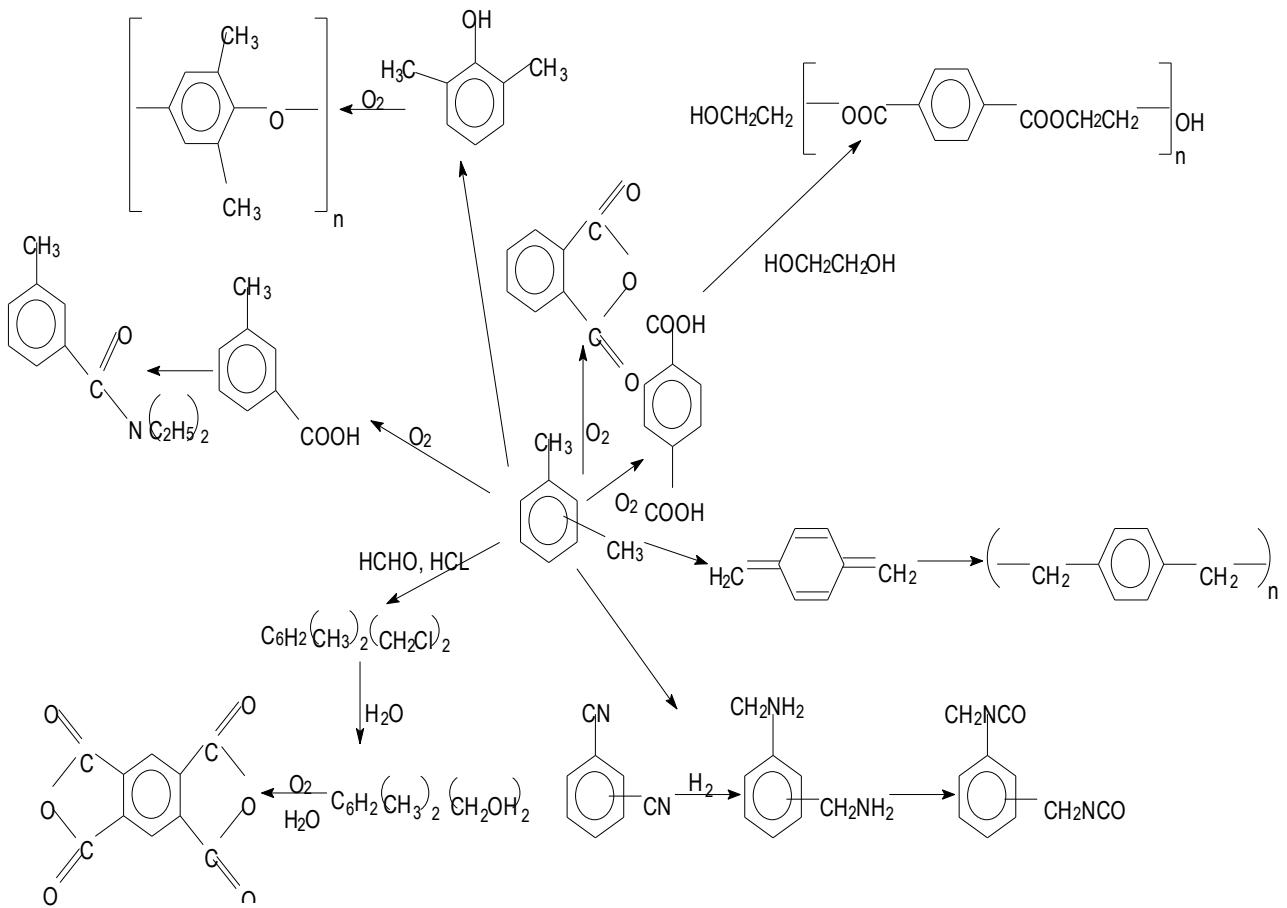
Анилин ҳозирги вақтгача асосан бензолни нитролаб, сўнгра нитрбензолни буғ фазада гидрогенлаб олинади. Анилин фенолни аммолиз қилиб олиниши ҳам мумкин. Анилинга талаб ортиши натижасида уни полиуретан ғовак пластлар саноати учун хом ашё сифатида ишлатишга имкон берди.

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

Нефт кимё саноатида толуолни ишлатишнинг асосий йўналишлари 10.1 – схемада келтирилган. Ишлаб чиқариладиган толуолнинг 15 % га яқини углерод бўлмаган органик бирикмаларни синтези учун хом ашё сифатида ишлатилади. Толуолнинг маълум қисми бензол ва ксилолларни гидродеалкиллаш, метил гуруҳни диспропорционирлаш ёки аренлар C<sub>9</sub> иштирокида трансалкиллашда ишлатилади. Толуол эритувчи ва бензинга юқори октанли қўшимча сифатида кенг қўлланилади.



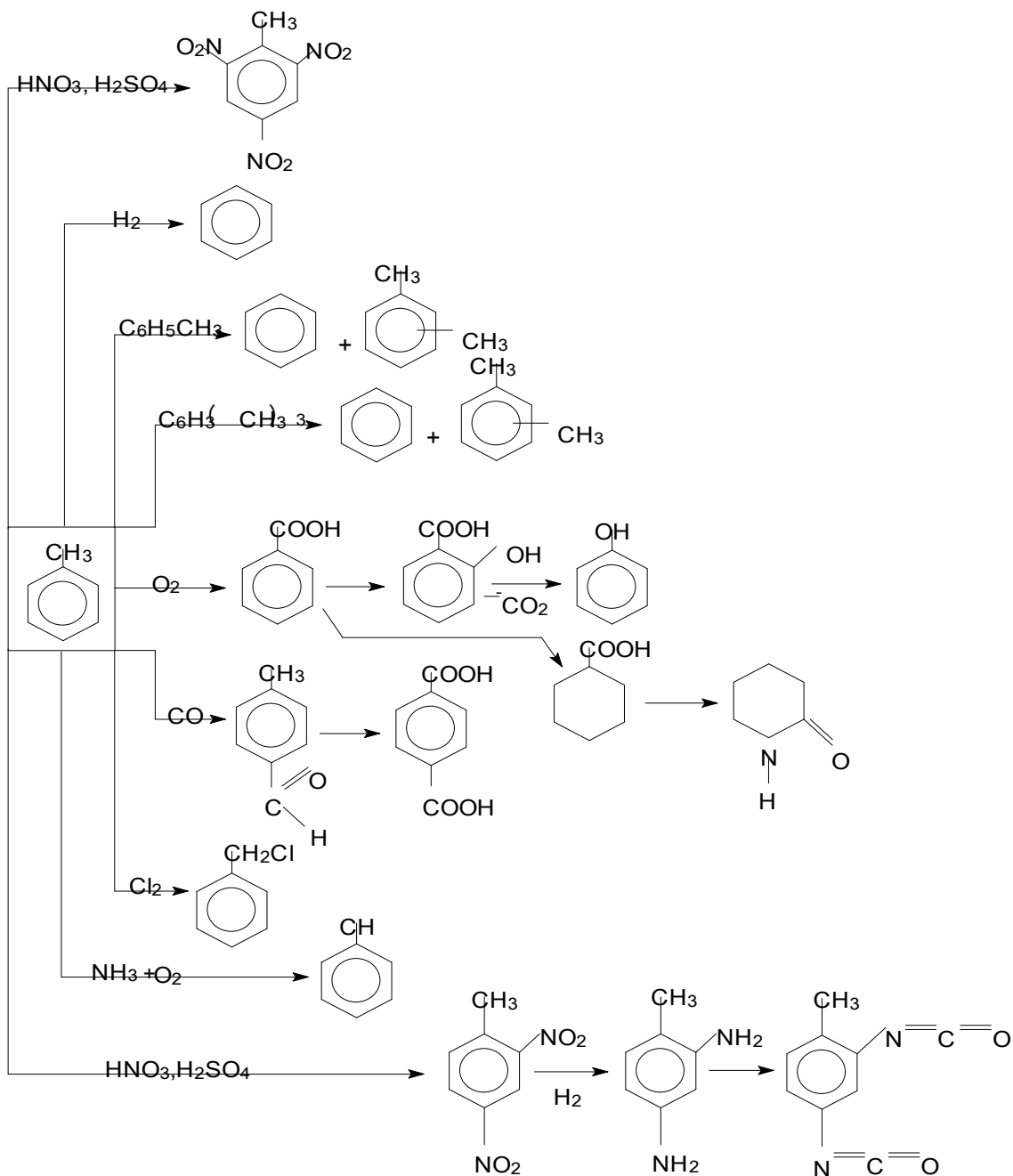
10.1–схема. Нефтикимё саноатида бензолни ишлатилиш соҳалари



10.2–схема. Нефтикимё саноатида ксилолни ишлатилиш соҳалари

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

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



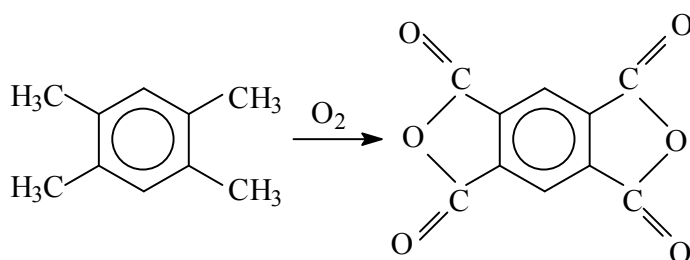
10.3–схема. Нефтикимё саноатида толуолни ишлатилиши соҳалари

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

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

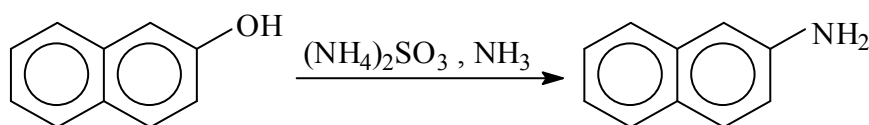
*m*-Ксилол асосан *o*- ва *p*-изомерларга изомерланади. *m*-Ксилолни оксидловчилар иштирокида аммонолиз қилиб изофталонитрил, сўнгра *m*-ксилилендиамин, унинг асосида *m*-ксилилендиизоцианат ва полиуретанлар олинади. *m*-Ксилолни оксидлаб *m*-толуол кислотаси ва ундан репеллент сифатида ишлатиладиган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

Пиромеллит диангидрид асосан бошқа усулда дуролни оксидлаб олинади:



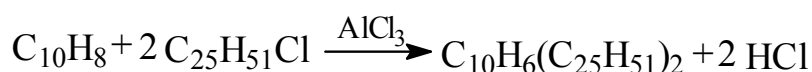
Аренлардан  $C_9$  кенг қўлланилмоқда. Псевдокумолни оксидлаб ҳароратга барқарор пластмасса сааноати учун ишлатиладиган тримелит ангидрид олинади. Шунингдек псевдокумол асосида бўёқлар ва витамин Е синтез қилинади. Мезитиленни оксидлаб тримезин кислотаси ва унинг асосида полимер материаллар ишлаб чиқарилади. Мезитиленни нитролаб, сўнгра нитроҳосилани қайтариб бўёқ сааноати учун ярим маҳсулот мезидин синтез қилинади.

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



Нафтол ва аминосульфоқислоталар азобўёқлар сааноатида қўлланилади.

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



Нафталиннинг 2,6-диалкил ҳосиласини оксидлаб полимер толалар сааноати учун ишлатиладиган нафталин 2,6-дикарбон кислота синтез

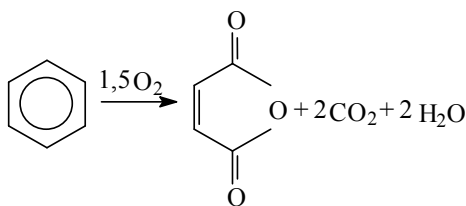


қилинади. Алкил нафталинларга кислотали катализаторлар (масалан, чумоли кислотаси) иштирокида формальдегид таъсир эттириб термопластик қатрон ҳосил қилинади.

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

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

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



Бензол бир бирига боғлиқ бўлмаган икки усулда оксидланади: а) малеин ангидридгача оксидланиши; б)  $\text{CO}_2$  ва  $\text{H}_2\text{O}$  гача тўлиқ оксидланиши. Малеин ангидрид ҳосил бўлиш конверсияси 57–63 % ни ташкил этди. Саноат миқёсида бензолни буғ фазада катализатор иштирокида оксидлаб фенол олиш жараёни ишлаб чиқилди (600 – 800 °С, 0,05–0,02 МПа), бунда фенол чиқими 50,0 % га тенг.

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

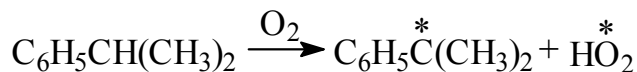
Кумол усулининг асосий босқичлари – кумолни гидропероксид ҳосил қилиб оксидланиши ва гидропероксиднинг кислотали парчаланишидан иборатдир. Оксидланиш икки усулда амалга оширилади:

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

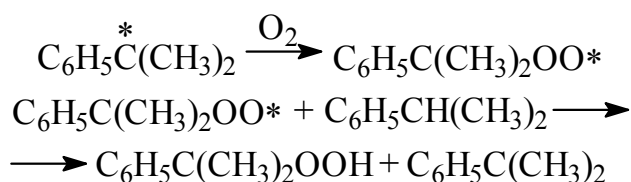
2) оксидланиш ўзгарувчан валентли металлларнинг тузлари (нафтенатлар, резинатлар) ёки мис катализатори (насадка кўринишида) ва ҳаво кислороди иштирокида 120 °С ҳароратда суюқ фазада амалга оширилади. Кумолни суюқ фазада оксидлаш асосан нисбатан мустаҳкам учламчи углерод–водород боғ ҳисобига боради. Бензол ҳалқасининг  $\alpha$ –

ҳолатидаги учламчи боғи сезиларли даражада кучсизланади (тахминан 310 кДж/моль), шунинг учун оксидланиш жараёни гидропероксид бўйича юқори танланган паст ҳароратда боради. Кумол гидропероксида 70–80 °С ҳароратда барқарор бўлиб, углеводороднинг оксидланиш реакцияси қуйидаги схема бўйича тармоқланмаган занжир механизмида амалга ошади:

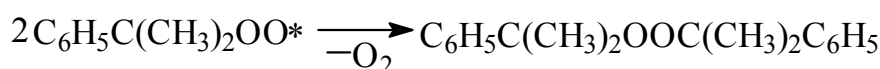
Занжирни иницирлаш



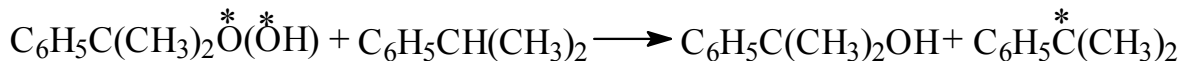
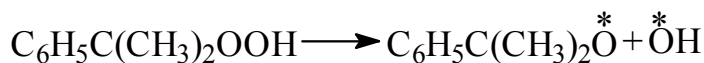
Занжирнинг ўсиши



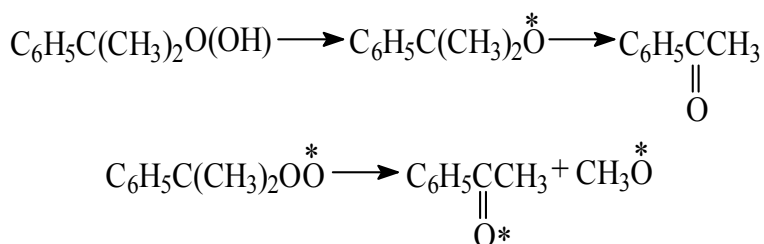
Занжирни узулиши



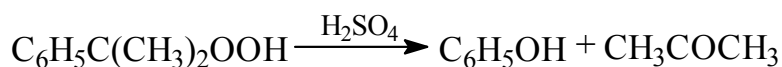
Нисбатан юқори ҳароратда кумолнинг оксидланиш реакцияси тармоқланган занжирли механизм бўйича амалга ошади.



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

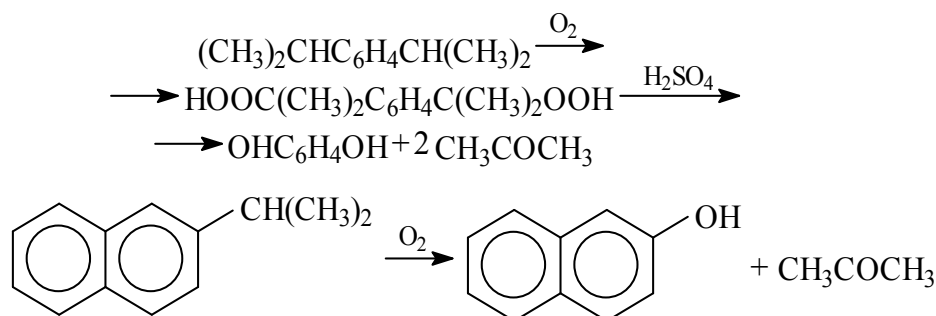


Сувли ишқорли эмульсия муҳитида кумол оксидланиши катта тезликда боради ва гидропероксид бўйича танланувчанлиги юқоридир. Сўнгра кумол гидропероксид кислотали парчаланиб фенол ва ацетонни ҳосил қилади:



Бензолнинг бошқа гомологлари алкилнафталинлар кумолга ўхшаб оксидланиб, гидропероксидларни ҳосил қилади. Масалан, *n* – цимол

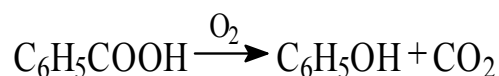
оксидланиши оралик маҳсулот  $n$  – цимол гидропероксиди парчаланиш босқичи орқали  $n$  – крезол олинади.  $n$ –диизопропилбензол оксидланганда гидрохинон,  $\beta$  – изопропил нафталин оксидланганда эса тегишлича  $\beta$  – нафтол ҳосил бўлади.



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

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

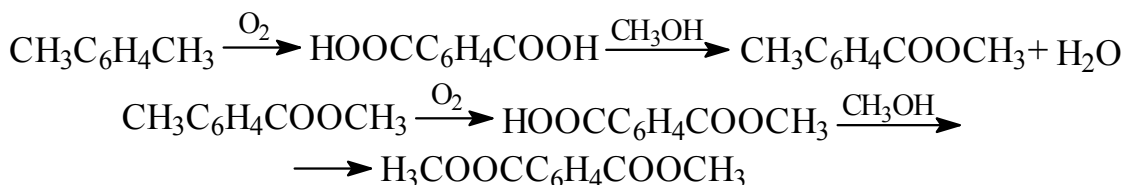
Бензой кислотани  $220\text{--}250^\circ\text{C}$  да декарбоксиллаб фенол олиш усули ишлаб чиқилган: фенол чиқими  $85\%$  га тенг.



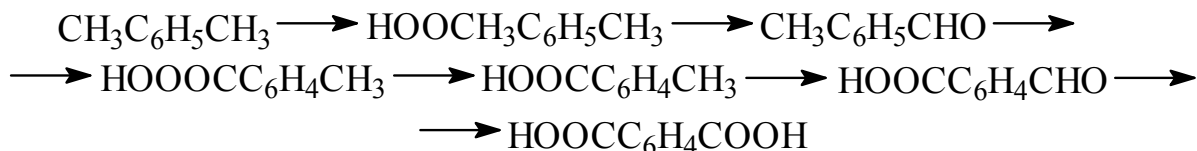
**Этилбензолни оксидлаш.** Этилбензолни суяқ фазада марганец ацетат иштирокида ҳавода оксидлашни юқори чиқимда ацетафенон олиш учун ишлатиш мумкин. Бу стирол олишнинг саноат усулини бир босқичи ҳисобланади.

**Ксилолларнинг оксидланиши.** Ксилол  $n$ –оксидланиши терефтал кислота олиш учун ишлатилади. Бу полиэтилентерефталат саноатида катта қизиқиш уйғотади. Терефтал кислотанинг бир неча олиниш усуллари маълум. Шу усуллардан бири  $n$ –ксилолни кобальт ёки марганец тузлари иштирокида  $140\text{--}150^\circ\text{C}$  ҳароратда ва босим остида каталитик оксидлашга асосланган. Реакция радикалли–занжирли механизмда боради,

ҳосил бўладиган *n*-толуил кислотаси метил спирти билан этерификацияланади ва оксидланади:



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

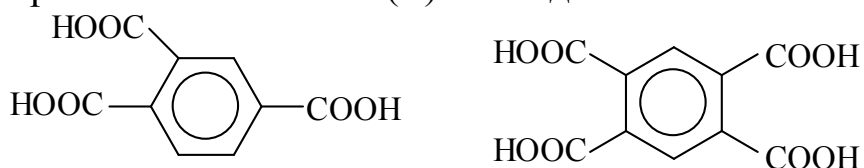


*n*-ксилолни оксидланиш жараёни монокарбон кислота муҳитида катализатор – оралик ўтиш металл тузлари (Co, Mn) иштирокида ва бром сақлаган қўшимча промотор иштирокида олиб борилади. *n*-ксилолнинг оксидланиши сирка кислота муҳитида 195 – 205 °С ва 1,5 МПа гача босимда олиб борилди. Киритилган промотор ва катализатор миқдори 0,45 % масс. га тенг. Терефтал кислотанинг чиқими 94–95 % га етади ва унинг тозалиги 99 % га тенг. *n*-ксилолнинг терефтал кислотасигача оксидланиши бром сақлаган қўшимчалар ишлатилмаган ҳолда кобальт катализаторлари ва фаоллаштирувчилар – ацетальдегид, паральдегид, метилэтилкетон иштирокида олиб бориш модификацияланган усул ҳисобланади. Бунда терефтал кислота чиқими 97–98 % га тенг.

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

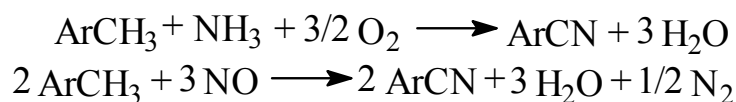
**3- ва 4-метилбензолларнинг оксидланиши.** Псевдокумол, мезитилен, гемимеллитол оксидланганда бензол трикарбон кислота ҳосил бўлади. Дурол, изодурол ва перинитол оксидланганда тетракарбон ароматик кислотани олиш мумкин.

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



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

**Аренларнинг аммиак иштирокида оксидланиши.** Аренларнинг аммиак иштирокида оксидланиши буғ фазада 400–550 °С ҳароратда амалга оширилади, бунда ароматик нитриллар ҳосил бўлади:



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

### Таянч сўз ва иборалар

Гибрид, бензол, толуол, кселол, парафин, аренлар, генетик, нафталин, антрацен, фракция, симметрик, дипол, мета ва пара ҳолат, электрофил, дейтерий, комплекс, радикал, энергия, электрон, қўшбоғ, алкиллаш, боғ.

### Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Аренларнинг қандай турларини биласиз?
2. Аренларнинг хоссаларини изоҳланг?
3. Фридель – Крафтс реакциясини моҳиятини тушунтиринг?
4. Аренларда бирикиш реакцияси қандай боради?
5. Аренларни нефт кимё синтезида ишлатиш соҳасини тушунтиринг?
6. Анилин қандай олинади?
7. Аренларни оксидлаш реакцияларини ёзинг?
8. Кумол олиш реакциясини изоҳланг?
9. Аммиак иштирокида аренлар қандай оксидланади?
10. 3– ва 4–метилбензолларнинг оксидланиши оксидланиши ёзинг?

# XI – БОБ

## НЕФТНИ ҚАЙТА ИШЛАШДА ҲОСИЛ БЎЛГАН ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

### 11.1–§. Нефтдан олинган тўйинмаган углеводородлар хақида умумий маълумотлар

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

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

#### *11.1–жадвал*

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

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

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

11.1 жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, термик жараёнларнинг алкенлари орасида этилен ва пропиленларнинг миқдори кўпроқ, бутадиен ва бутенлар эса камроқ миқдорда. Каталитик крекинг газларида бўлган алкенлар асосан пропилен ва бутенлардан таркиб топган.

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

## 11.2–§. Тўйинмаган углеводородларнинг хоссалари

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

Паст молекулали алкенларнинг баъзи бир хоссалари 11.2 жадвалда келтирилган. Критик ҳароратнинг кўрсаткичларидан кўриниб турибдики, этиленни паст ҳарорат ва юқори босим остидагина суюқликка айлантириш мумкин, бошқа алкенларни суюқликка айлантириш учун юқори ҳарорат таъсир этиб сув билан совутиб туриш керак.

*11.2–жадвал*

*Газ ҳолдаги алкенларнинг физикавий хоссалари*

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

Саноат миқёсида нефтни қайта ишлаш жараёнларида алкенлар–алканлар билан аралашма тарзида ҳосил бўлади. Уларнинг хоссалари сезиларли даражада фарқ қилади, бу эса аралашмаларни ажратишда ҳамда индивидуал моддаларни ажратиш олишда қўлланилади. Нормал

тузилишли 1–алкенлар тегишли алканларга қараганда пастроқ қайнаш ҳамда суюқланиш ҳароратига ва юқорироқ зичлик ҳамда синдириш кўрсаткичига эга. Бу пентан ва 1–пентен мисолида 11.2– жадвалда ифодаланган. Тармоқланган алкенлар бошқа изомерларга қараганда юқорироқ қайнаш ҳамда суюқланиш ҳароратига ва юқорироқ зичликка эгадирлар. Алкенларнинг цис– изомерлари транс– изомерларига қараганда юқорироқ ҳарорат билан характерланади.

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

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

### 11.3–жадвал

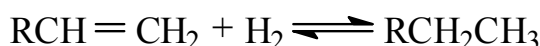
#### Суюқ алкенларнинг физикавий хоссалари

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

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

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

*Водородни бирикиши:*

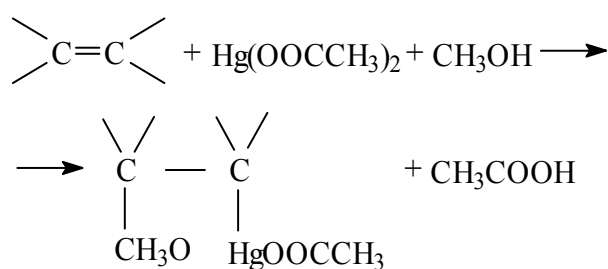


Алкенларга водороднинг бирикиши хона ҳароратида майдаланган платина ёки палладий катализатори иштирокида амалга ошади. Реакция аналитик аҳамиятга эга. Аренлар бу шароитда гидрогенлашга дучор бўлмайдилар ваз у йўл билан масалан, крекинг–бензинларда алкенларнинг борлигини аниқлаш мумкин.

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

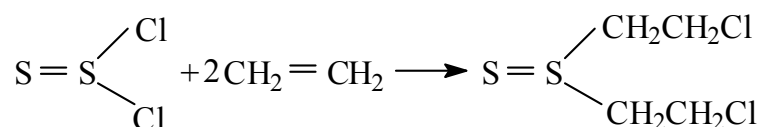
*Симоб ацетат бирикиши:*





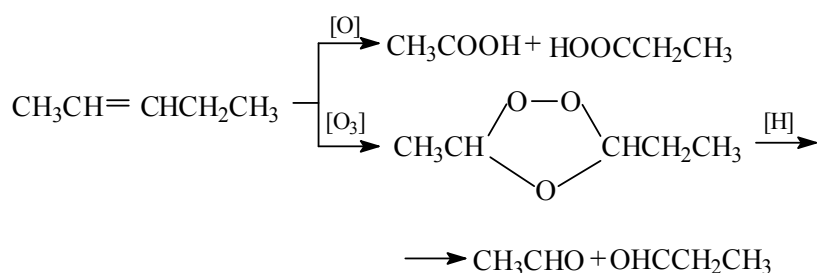
Бу усул алкенларни бошқа углеводородлардан ажратиб тоза ҳолда олишга имкон беради.

*Олтингугут (I) хлоридини бирикиши:*

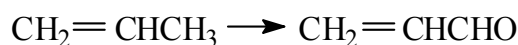
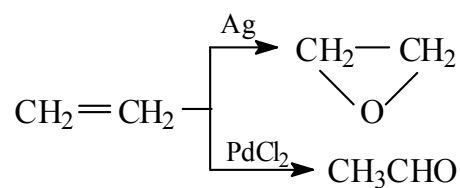


Бу реакция ҳам алкенларни нефт маҳсулотларидан миқдоран ажратиб олишга имкон беради.

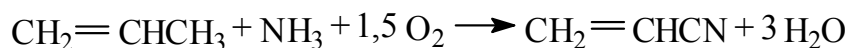
*Алкенларни оксидлаш ва озонлаш.* Бу реакциялар ҳосил бўлаётган маҳсулотларнинг таркибига қараб олефинлардаги қуйи боғнинг ўрнини аниқлашда қўлланилади:



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

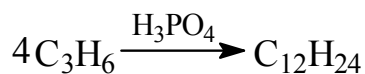


Пропиленнинг аммиак билан аралашмасини оксидлаганда (*оксидловчи аммонолиз*) кимёвий толалар ва синтетик каучук олиш учун муҳим мономер бўлган акрилонитрил ҳосил бўлади:

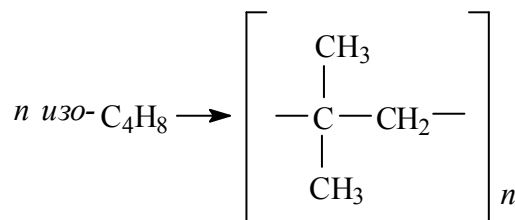
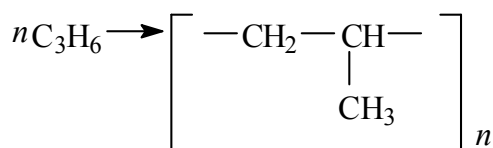
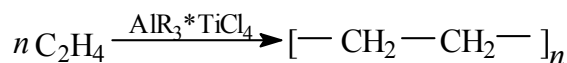


Алкенларни қайта ишлаш саноат жараёнларидан полимерланиш, дегидрогенлаш, хлорлаш ва гидрохлорлаш, гидратациялаш, алкиллаш, сулфоллаш, оксосинтез жараёнларини таъкидлаб ўтиш мумкин.

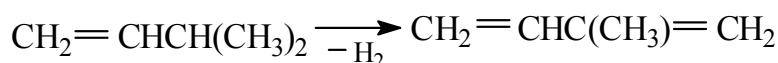
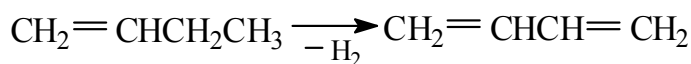
Алкенларни паст молекулали олигомерлар (димер, тример, тетрамерлар)гача полимерлаш реакцияси  $C_6-C_{15}$  алкенларни ҳамда бензиннинг юқори октанли компонентини саноат миқёсида ишлаб чиқариш асосида ётади:



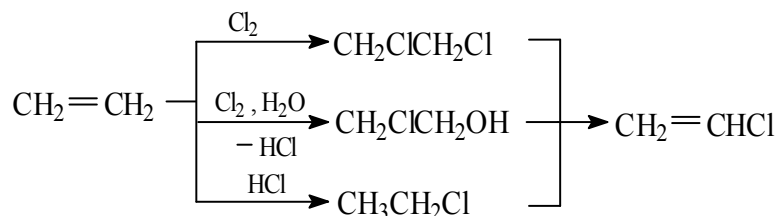
Алкенларни юқори молекуляр полимерларгача полимерланиши муҳим полимер материаллар бўлган полиэтилен, полипропилен ва полиизобутиленларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



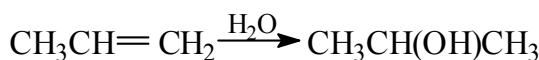
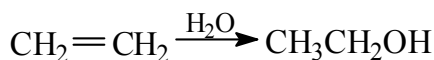
Бутен ва изоамиленларнинг *дегидрогенланишидан* 1,3-бутадиен ва изопрен ҳосил бўлади, бу моддалар эса синтетик каучук ишлаб чиқаришда асосий мономерлардир:



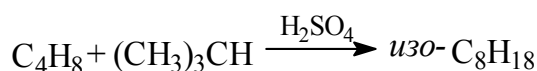
Этилен ва пропиленни *хлорлаш* ва *гидрохлорлаш* баъзи эритувчилар ҳамда оралиқ маҳсулотларнинг муҳим олиниш усуллари бўлиб ҳисобланади:



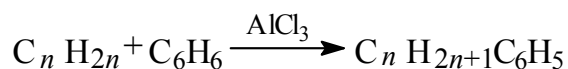
Алкенларни кислотали катализаторлар иштирокида *гидратация* *лаш* реакцияси спиртларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



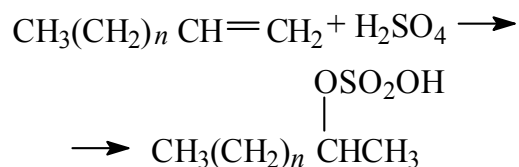
Тармоқланган алканларни алкенлар билан *алкиллаш* натижасида юқори октанли мотор ёқилғиси ҳосил бўлади:



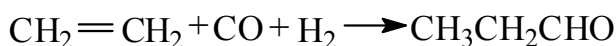
Моноциклик аренларни алкенлар билан алкиллаб алкилбензоллар олинади:



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

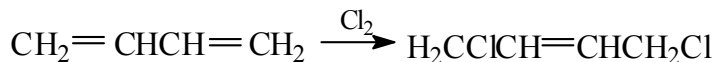


Алкенларни углерод (II) – оксид ва водород билан кобальтли катализатор иштирокида (*оксосинтез*) ўзаро таъсир реакцияси альдегидларни ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга:

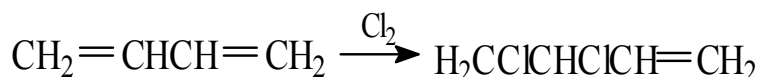


Кейинчалик альдегидлар қайтарилса тегишли бирламчи спиртлар ҳосил бўлади.

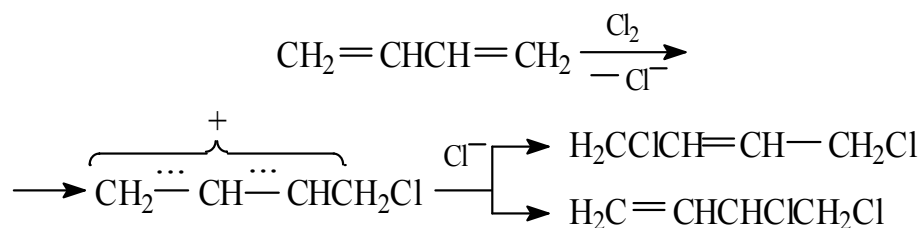
**Алкадиенларнинг кимёвий хоссалари.** Таъсирлашган қўш боғли бирикмаларнинг асосий хусусиятлари бўлиб, уларнинг ажратилган қуйи боғли бирикмаларга қараганда реакция қобилияти кучлилиги ҳисобланади. Иккита таъсирлашган қўшбоғ ўзини худди яхлит тўйинмаган система каби тутди. Масалан, 1,4–бутадиенни хлорлашда бирикиши 1,4–ҳолатга содир бўлади, 2–3 ҳолатда эса янги қўшбоғ ҳосил бўлади:



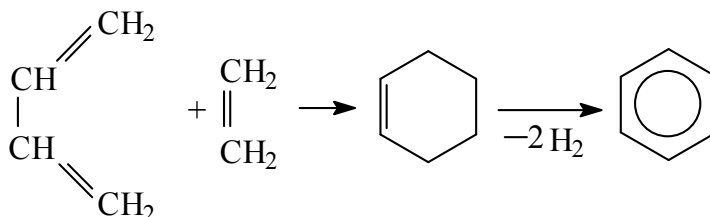
Бутадиеннинг фақатгина кам қисми алкенлар каби реакцияга киришади:



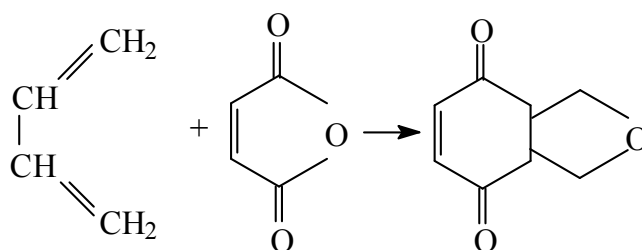
Реакция икки босқичда оралик алил ионининг ҳосил бўлиши билан содир бўлади:



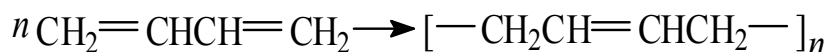
Таъсирлашган қўш боғли алкадиенларнинг махсус реакцияси бўлиб *д и е н с и н т е з и* (Дильс–Альдер реакцияси) ҳисобланади. Бу реакция алкенларни термик қайта ишлаганда аренлар ҳосил бўлиш реакцияси асосида ётади деб қаралади:



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



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



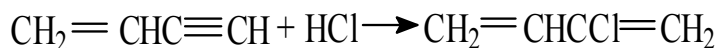
Бу турдаги реакциялар синтетик каучук ишлаб чиқариш асосида ётади. Иккита алкадиен 1,3-бутадиен ва унинг гомологи 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен) кўпроқ саноат аҳамиятига эга.

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

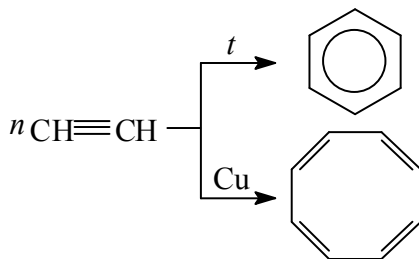
Ацетиленнинг *п о л и м е р л а н и ш и* шароитга қараб турлича кечади. Ацетилен  $\text{CuCl}$  ва  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нинг хлорид кислотадаги эритмасидан  $80^\circ\text{C}$  ҳароратда ўтказилса винилацетилен ҳосил бўлади:



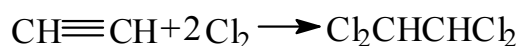
Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга. Виналцетилен HCl ни осон бириктириб олиб хлоропрен (СК мономери)га айланади:



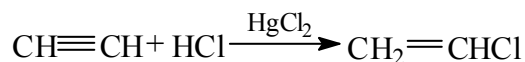
Ацетилен полимерланиб ҳалқали бирикмалар (бензол, циклооктатетраен ва бошқалар)ни ҳосил қилади:



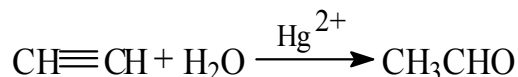
Ацетиленга *галогенни бирикши* реакцияси бир қатор эритувчиларнинг синтез қилишда ишлатилади:



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



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

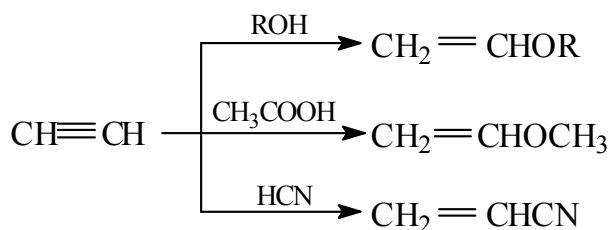
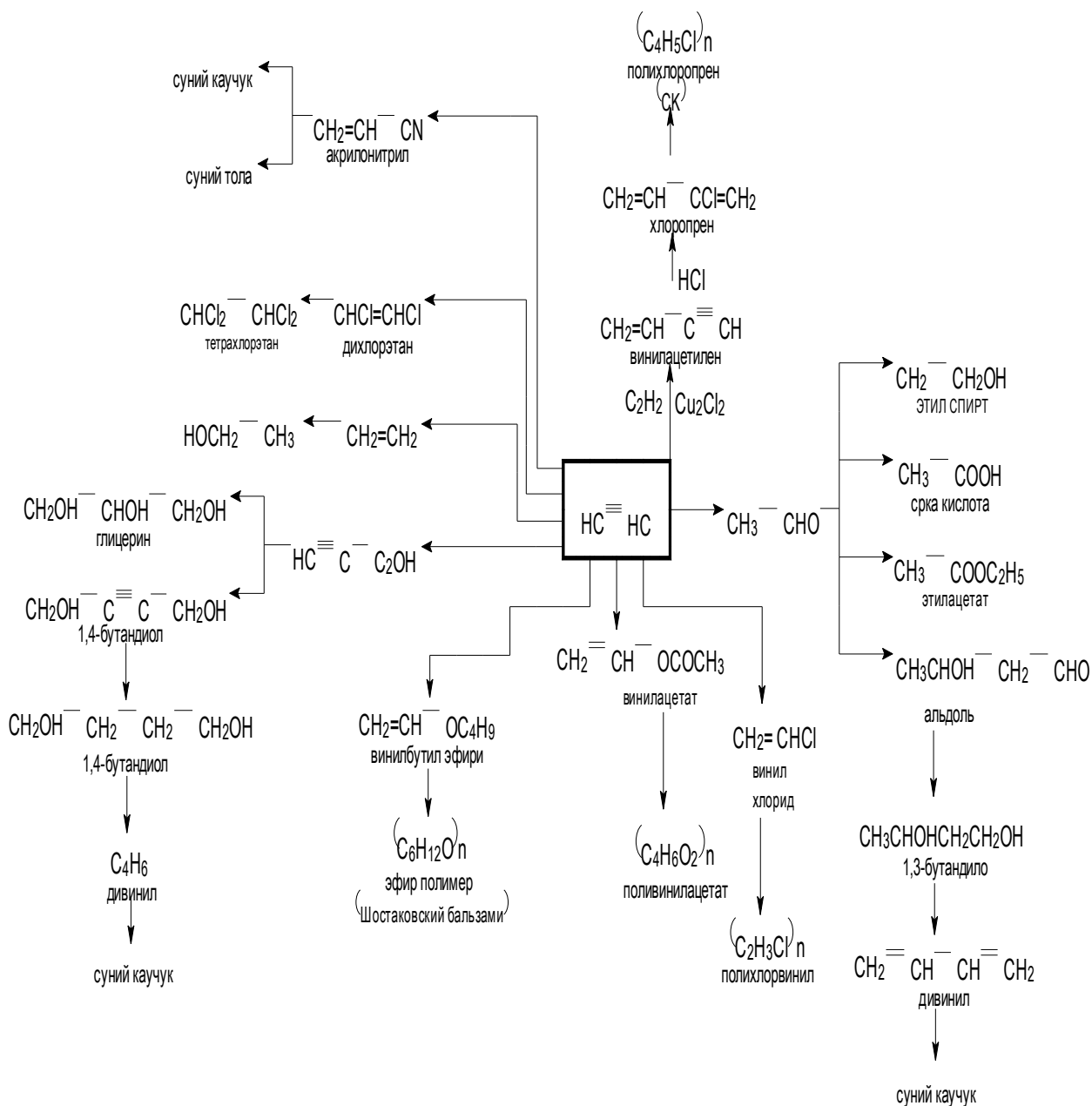


Ацетальдегид сирка кислота, унинг эфирлари ва бошқа қимматли маҳсулотларни олиш учун хом ашё бўлиб ҳисобланади.

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

Реакция маҳсулотларидаги винил гуруҳи уларга полимерланиш хусусиятини бағишлайди, шунинг учун улар пластмассалар ишлаб чиқаришда мономер сифатида қўлланилади. Оддий винил эфирлари  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ , виналцетат  $\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_2\text{H}_5$ , акрилонитрил  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  лар муҳим аҳамиятга эга.

## Ацетиленни нефт кимёси саноати микийёсида ишлатилаши



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



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



### 11.3–§. Тўйинмаган углеводородларнинг нефт кимёвий синтезда ишлатилиши

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

#### 11.4– жадвал

*Этиленни нефт кимё саноатида ишлатилиши*

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

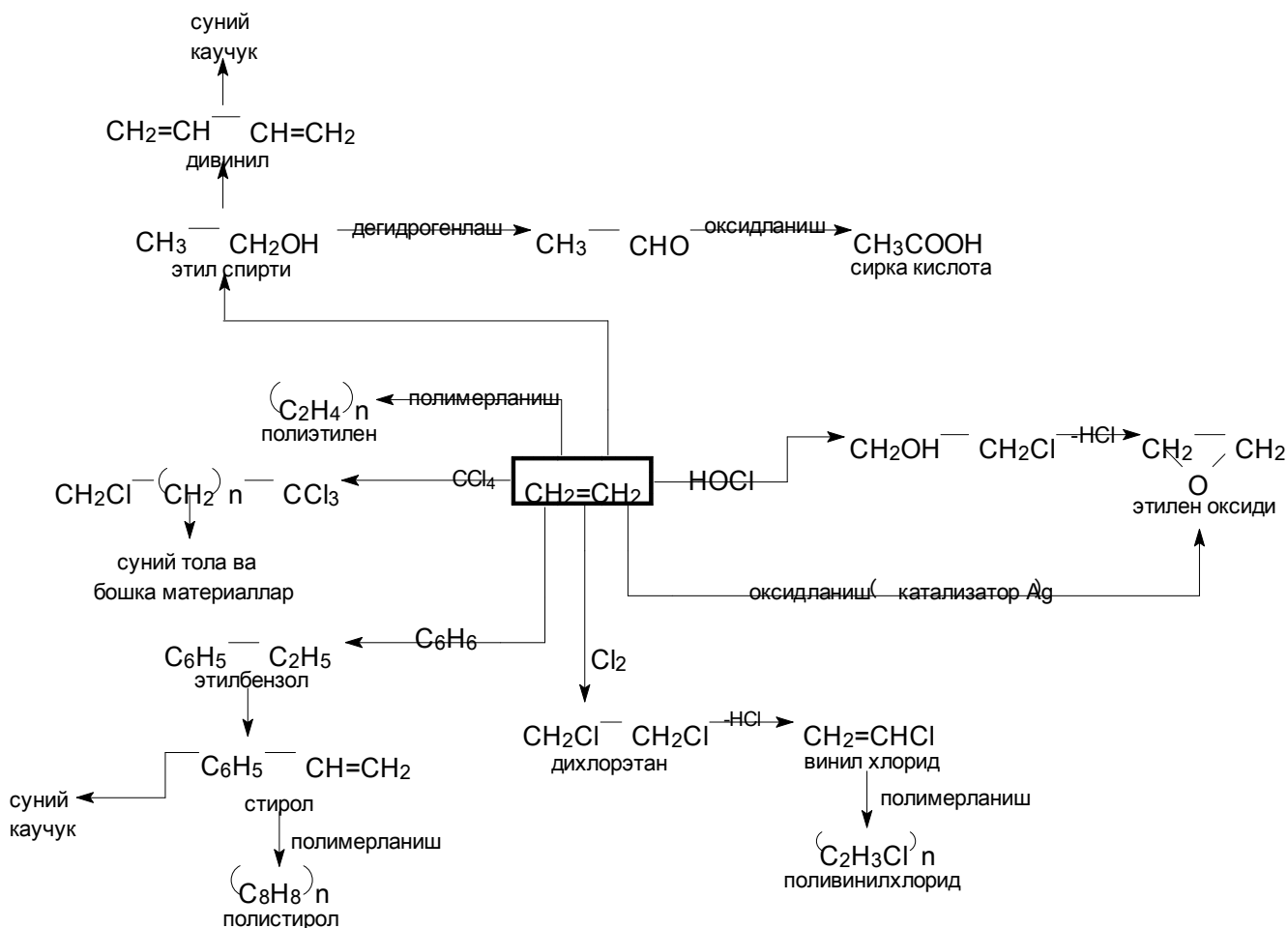
Ишлаб чиқариш ва истеъмол қилиш кўламлари бўйича этилен биринчи ўринни эгаллайди. Этилен ишлаб чиқаришнинг асосий усули – углеводородли хом ашёни пиролизлашдир. 1980 йилда этиленни дунё миқёсида ишлаб чиқариш қуввати йилига 60 млн. тонна, 1995 йилда эса бу кўрсаткич йилига 90 млн. тоннадан юқори бўлди.

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

чиқаришда Циглернинг металлоорганик катализаторларини 75–85 °С ва 0,2–0,5 МПа босимда қўлайдилар.

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

#### Этиленни нефт кимёси саноати миқёсида ишлатилаши





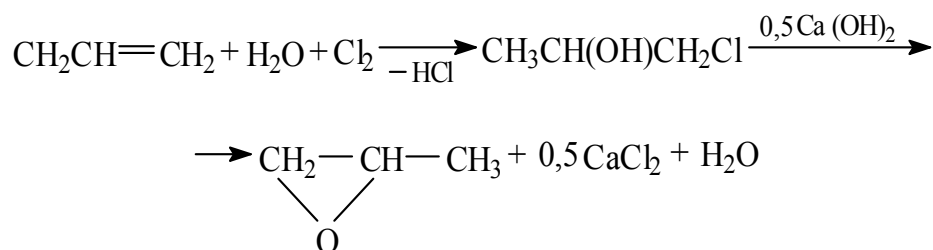
Ҳозирги вақтда пропиленни дунё миқёсида ишлаб чиқариши йилига тахминан 30 млн. тоннани ташкил қилади. Пропиленнинг асосий ишлаб чиқариш усули бу пиролиздир. Пропиленни истеъмол қилиш кўламлари ва ишлатилиш соҳалари тўхтовсиз кенгаяпти. Уни истеъмол қилиш тузилиши 10.5 жадвалда келтирилган.

**11.5– жадвал**

*Пропиленни истеъмол қилиш тузилиши.*

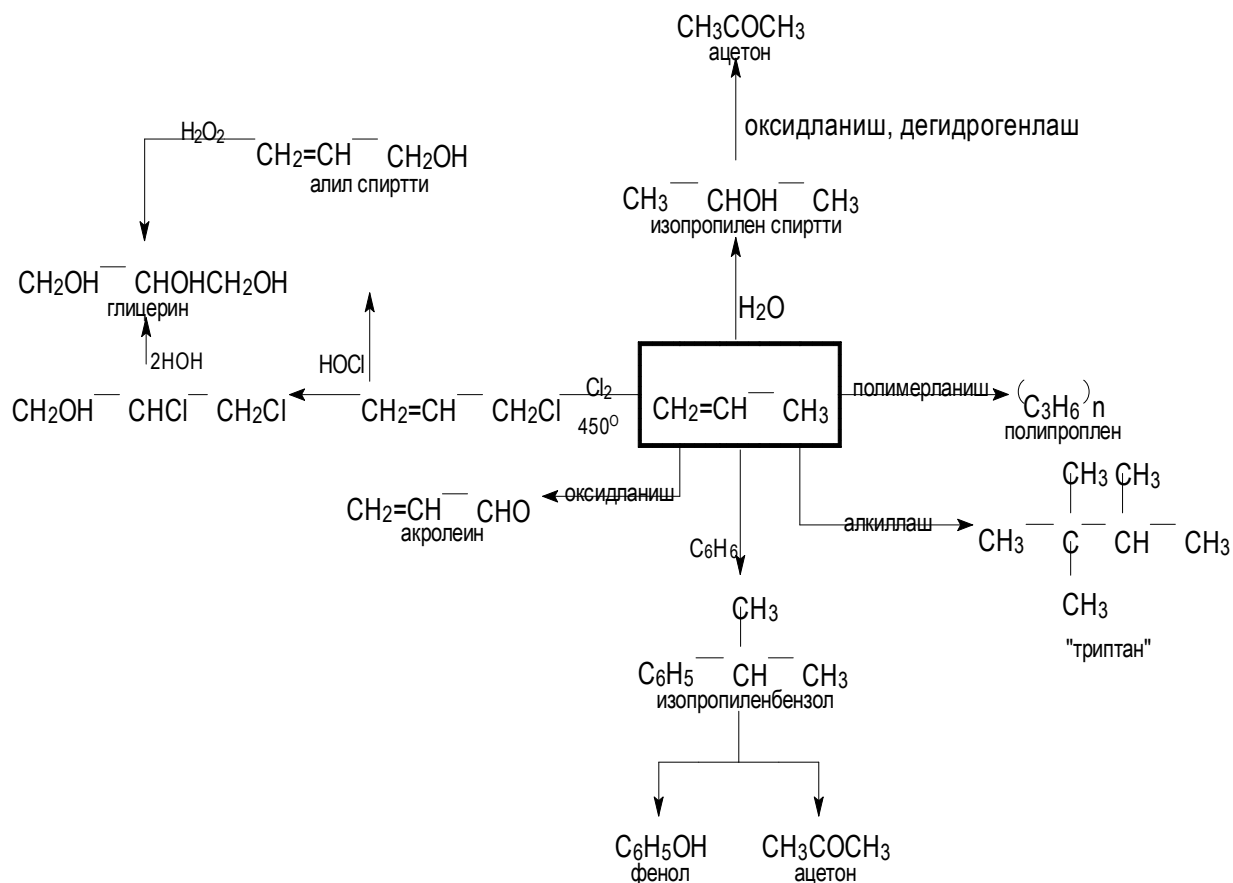
Маҳсулотлар	Истеъмол қилиш, %
Полипропилен	31,3
Акрилонитрил	15,4
Пропиленоксид ва пропиленгликол	11,8
Изопропилбензол (фенол ва ацетон)	8,4
2–Этилгексанол Изопропил спирт Оксо спиртлар Аллилацетат Глицерин Мустаҳкам	33,1

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



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

## Пропиленни нефт кимёси саноати миқёсида ишлатилаши



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

$\text{C}_4\text{--C}_5$  алкенларни пиролизли қурилмаларда алканларни дегидрогенлаб ёки каталитик крекинг газларидан оладилар. Бутенлар асосида бутадиен, метилэтилкетон ва полимерланиш ҳамда сополимерланиш маҳсулотларини ишлаб чиқарадилар. Изобутилендан бутилкаучук, изопрен, метил–учламчи–бутилэфир, полиизобутилен, алкилфенолли қўндирмалар ва бир қатор бошқа маҳсулотлар олинади. Пентенлар изопрен ва амил спиртларини ишлаб чиқаришда қўлланилади.

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

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

Бензинни пиролизлаганда ҳосил бўладиган C<sub>4</sub> фракцияси қуйидаги массали таркибга эга, % :1,3–бутадиен–48; изобутен–22; 1–бутен–14; 2–бутен–11. Пиролиз газларидан ажратиб олинган бутадиеннинг таннархи бутаннинг икки босқичли каталитик дегидрогенлаши билан ҳосил қилинган бутадиеннинг таннархидан 40 % камдир. Россияда пиролизлаш усули ҳам кенг тарқалмаган, чунки бу усул учун хом ашё бўлиб энгил углеводородлар ҳисобланади ҳамда пиролиз маҳсулотларидан олинадиган бутадиеннинг миқдори жуда камдир. Дастлабки углеводородларнинг молекуляр массаси ошиб бориши билан бутадиеннинг чиқиши ошади:

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

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

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

*И з о п р е н* асосан изопентанни икки босқичли дегидрогенлаш, изобутиленни формальдегид билан конденсациялаш (Принс реакцияси), пиролизнинг C<sub>5</sub> фракциясини комплекс қайта ишлаш, этиленни пропилен билан содимерлаш тҳамда ацетон ва ацетилен асосидаги синтез билан олинади. Юқори алкенлар (C<sub>5</sub> дан юқори) бензиннинг юқори октанли компонентлари бўлиб ҳисобланади ҳамда нефткиёвий синтезда бвувчи моддалар синтез қилиш мақсадида бензолни алкиллаш учун, оксосинтезда хом ашё сифатида қўлланилади.

### Таянч сўз ва иборалар

Углеводородлар, термик, кокслаш, пиролиз, ацетилен, этилен, винилацетат, алкен, бирикиш, оксидлаш, озонлаш, аммонолиз, акрилонитрил, полимерланиш, лимер, триммер, олигомер, алкиллаш.

## Мавзунни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

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

## XII – БОБ

### НЕФТНИНГ ГЕТЕРОАТОМЛИ БИРИКМАЛАРИ ВА МАЪДАНЛИ (МИНЕРАЛ) КОМПОНЕНТЛАРИ

#### 12.1–§. Гетероатомли бирикмалари ҳақида умумий маълумотлар

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

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

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

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

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

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

дир, шунинг учун одатда уларда гетероатомли бирикмаларнинг миқдори кўпроқдир.

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

Нефтнинг минерал компонентларига металл ва кислоталар билан ҳосил қилинган тузлар, металл комплекслари ҳамда коллоид–диспергирланган маъданли (минерал) моддалар киради. Бу моддалар таркибига кирувчи элементлар одатда микроэлементлар деб аталади ва уларнинг миқдори  $10^{-8}$  дан  $10^{-2}$  % ўзгаради.

## 12.2–§. Нефтнинг кислород сақлаган бирикмалари

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

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

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

нафтол ҳамда бошқа мураккаброқ тузилишли бирикмалардан иборат феноллар мавжуддир.

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

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

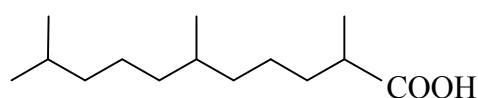
Кислота ва фенолларни аналитик йўл билан ажратиш қийинлиги боис ҳозирги вақтгача нефтларда уларнинг нисбати тўғрисида аниқ бир нарса дейиш қийин. Агар илгари кислоталарнинг миқдори фенолларникидан кўпроқ бўлади деган фикр тўғри дейилган бўлган ҳозирги вақтда эса бу фикр фақат палеозой (эски) нефтлари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

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

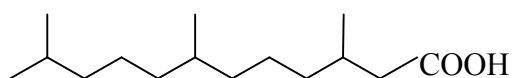
Нейтрал кислородли бирикмаларнинг миқдори айниқса, нефтнинг (қолдиқли) оғир қисми, тўғрисидаги маълумотлар ҳам аниқ эмас, чунки уларнинг ажратишнинг аниқ усуллари ҳали мукамал топилмаган.

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

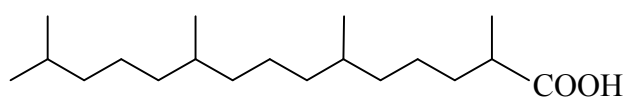
сақлаган) тузилишга эга. Алифатик кислоталар юкори ҳароратда қайнайдиган фракцияларда ҳам аниқланган. Ҳозирги вақтда нефтлардан занжирида 25 та углерод атомигача бўлган нормал тузилишли барча кислоталар ажратиб олинган. Нефт фракцияларининг қайнаш ҳарорати ошиши билан уларда асосий занжирида иккита ва ундан ортиқ метил гуруҳларини сақлаган тармоқланган тузилишли алифатик кислоталар пайдо бўлади. Изопреноид тузилишли кислоталар полиметилалмашган алифатик кислоталарнинг энг диққатга сазовор гуруҳларидан бўлиб ҳисобланади. Ҳозирги вақтда тузилиши аниқланган 2,6,10 – триметилундекан; 3,7,11 – триметилдодекан; 2,6,10,14 – тетраметилпентадекан (тристан) ва 3,7,11,15 – тетраметилгексадекан (фитан) кислоталар ажратиб олинган:



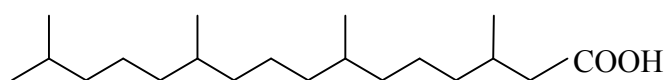
2,6,10-триметилундекан кислота



3,7,11-триметилдодекан кислота



2,6,10,14-тетраметилпентан кислота



3,7,11,15-тетраметилгексадекан кислота

Шундай қилиб, алифатик кислоталарнинг тузилиши худди ўша фракциялардаги алифатик углеводородларнинг тузилиши билан чамбарчас боғлиқ бўлиб, ва ўхшаш қонунлар билан ўзгаради.

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

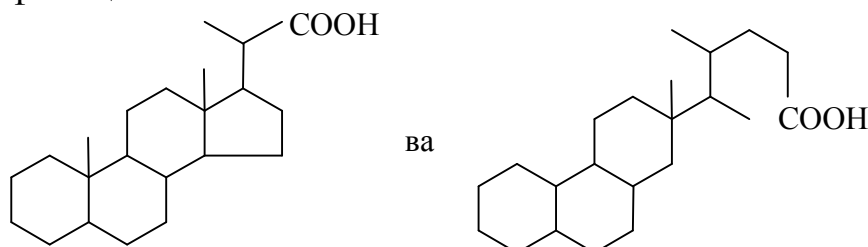
Нафтен кислоталар 1874 йилда керосинли фракцияларнинг ишқор билан тозаланганда Эйхлер томонидан аниқланган. Узоқ вақт давомида «нафтен кислоталар» атамаси «нефт кислоталари» атамасига тенглаштирилар эди. Буни маълум даражада қуйидагича тушунтириш мумкин: илгари нефтни унча чуқур бўлмаган жойлардан қазиб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

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

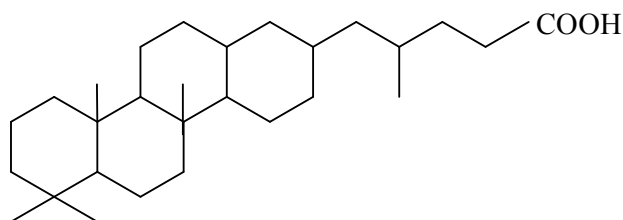


кислоталар асосан циклопентан ва циклогексан ҳалқаларидан тузилган. Карбоксил гуруҳи бевосита ҳалқанинг углерод атомида жойлашган ёки ундан бир ёки бир нечта метилен гуруҳлари билан ажратилган бўлиши мумкин. Полиметилен ҳалқаси биртадан ўртача метил ўринбосарларига эга бўлиши мумкин, бунда кўп ҳолларда ҳалқанинг бирта углерод атоми иккита метил ўринбосарлари сақлаши мумкин (*гем*–алмашилиш).

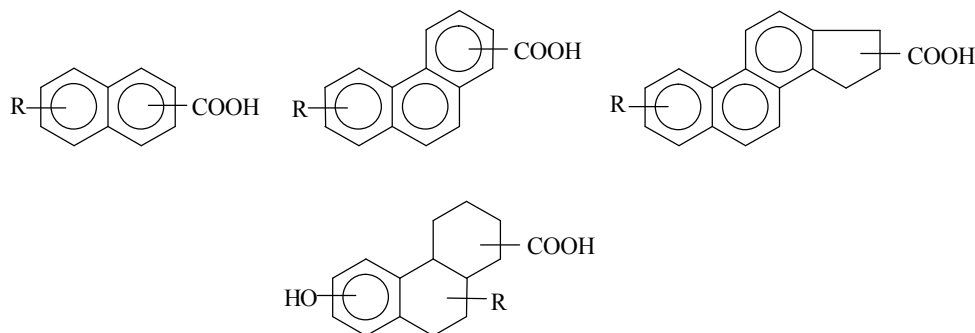
Полициклонафтен кислоталарда барча ҳалқалар яхлит системага туташган ҳамда ҳалқалар асосан олти аъзоли деб ҳисобланади. Туташмаган полиметил ҳалқали кислоталар тўғрисида маълумотлар мавжуд эмас. Трициклик нафтен кислоталар нефтдаги миқдори жиҳатидан моно ва бицикликларга қараганда анча кам бўлиб, нефтга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



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



Алифатик ва нафтен кислоталардан ташқари нефтлар таркибида турли хил ароматик кислоталар ва аралаш нафтен–ароматик тузилишли молекулалари қуйидаги тузилишга эга бўлган кислоталар мавжуд:

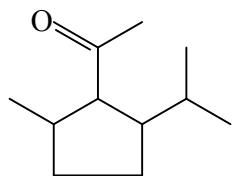


Бундан ташқари нефтнинг асфальт–смолали қисми алфальтоген кислоталарни сақлайди, бу бирикмалар таркибида кислороддан ташқари олтингугурт ва (ёки) азот атомлари бор. Бу молекулаларнинг тузилиши ҳали тўлиқ аниқланмаган.

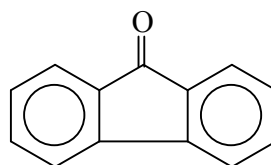
**Нефт феноллари.** Нефт фенолларининг миқдори нефтда анча кўп бўлишига қарамасдан улар жуда кам ўрганилган. Асосан паст молекулали ( $C_6$ – $C_9$ ) феноллар маълумдир. Масалан, Фарбий Сибир нефтларида фенол, крезол ва ксиленоллар тарқалишининг қуйидаги қонунияти кузатилади: фенолларнинг концентрацияси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

Нефтнинг юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларида молекуласида 6 гача туташган ҳалқаларни сақлаган феноллар мавжуд, аммо уларнинг тузилиши ҳали аниқланмаган. Фараз қилишларича полициклик феноллар алкил ўринбосарли тўйинган ҳалқаларни сақлайдилар. Феноллар молекуласида ароматик ҳалқалар сонининг ошиши билан алкил ўринбосарларнинг сони камаяди.

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

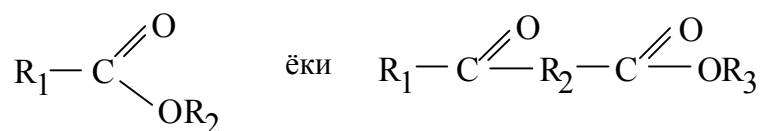


ацетилизопропил-  
метилциклопентан

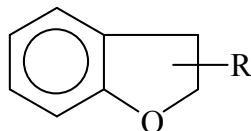


флуоренон

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



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



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

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

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

### 12.3–§. Нефт ва нефт маҳсулотларини олтингугурт сақлаган бирикмалари

Олтингугурт нефт ва нефт маҳсулотларида энг кўп тарқалган гетероэлементдир. Унинг нефтдаги микдори 0,01 % дан 14 % гача бўлган ораликда ўзгаради. Охирги ҳолда нефтнинг деярли ҳамма бирикмалари олтингугуртли бўлади. Карбонатли жинсларга тўғри келадиган нефтлар олтингугурт сақлаган бирикмаларга анча бойдир. Терриген (қумли)

қатламларнинг нефтларида олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг миқдори 2–3 марта камдир, 1500–2000 м чуқурликда, яъни асосий нефт ҳосил бўлиш зонаси («нефтли дераза»)да жойлашган нефтларда уларнинг миқдори максимумни ташкил қилади.

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

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

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

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

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

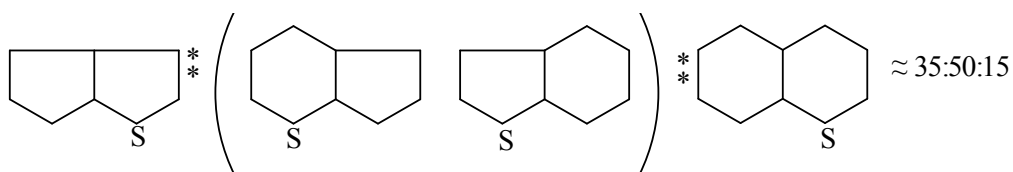
**Меркаптанларнинг** (тиоллар, тиоспиртлар) борлигига қараб нефтлар меркаптанли ва меркаптансизларга бўлинади. Дастлабки нефтлар метанли нефтлар бўлиб, оҳактошли коллекторлар билан боғланган, иккинчилари эса терриген коллекторларда жойлашган. Меркаптанлар асосан нефтнинг енгил фракцияларида тўпланган, у ерда уларнинг миқдори фракциянинг барча олтингугурт сақлаган бирикмаларининг умумий миқдоридан 40–50 % дан 70–75 % гача бўлган миқдорни ташкил этади. Фракциянинг қайнаш ҳарорати ошиши билан уларнинг миқдори кескин камади, 300 °С дан юқори бўлган ҳароратда қайнайдиган фракцияда эса улар деярли йўқ. Ҳозирги вақтда молекуласида 1 дан 8 тагача углерод атомларини сақлаган 50 тадан ортиқ турли меркаптанлар ажратиб олинган. Улардан 40 дан ортиқ алкилтиоллар, 6 циклоалкил-

тиоллар ва тиофенолдир. Алкилтиоллар тузилишининг қизик хусусияти шундан иборатки, кўпгина ҳолларда SH– гуруҳ иккиламчи ва учламчи углерод атомида ва жуда кам ҳолларда молекуланинг бирламчи углерод атомида жойлашган бўлади. Барча меркаптанлар, айниқса куйи гомологлари, ўткир ёқимсиз ҳидга эга.

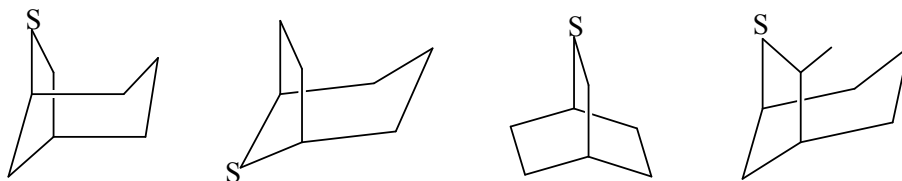
**С у л ь ф и д л а р** (тиоэфирлар) нефтнинг ўрта дистиллятли фракцияларда кенг тарқалган, у ерда улар барча олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг деярли ярмидан кўпини ташкил этади. Оғир газойлли фракцияларда уларнинг миқдори ароматик олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг пайдо бўлиши сабабли анча камаяди. Нефт сульфидлари икки гуруҳга бўлинади: очик занжирда олтингугурт атомини сақлаган бирикмалар (диалкилсульфид ёки тиаалканлар) ва полиметилен ҳалқада олтингугурт атомини сақлаган ҳалқали сульфидлар (тиоцикланлар). Диалкилсульфидлар одатда метан асосли нефтларда, ҳалқалилари эса–нафтен асосли ва нафтен–ароматик турдаги нефтларда учрайди. Диалкилсульфидлар ( $R_1-S-R_2$ ) нефтнинг бензинли ва керосинли фракцияларида аниқланган, у ерда улар сульфидларнинг асосий массасини ташкил қилиши мумкин. Фракциянинг қайнаш ҳарорати ошиши билан уларнинг миқдори камаяди,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  дан юқори бўлган ҳароратда улар деярли йўқ. Г.Д.Гальпернинг аниқлашича, углерод атомининг сони учтадан кўп бўлган углеводород фрагментларида бирламчи углеродга қараганда иккиламчи углерод атоми билан олтингугурт атомининг боғланиши кўпроқ кузатилади. Шунинг учун тиаалканларда олтингугурт атомига нисбатан  $\alpha$ -ҳолатда бўлган ўринбосарли изомерлар кўпчиликни ташкил қилади. 50 дан ортиқ тиаалканлар ажратиб олинган, шу жумладан барча мумкин бўлган  $C_2-C_6$  изомерлари ҳам.

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

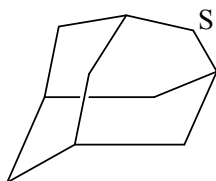
Кўпчилик нефтларда тиацикланлар ўртача фракциялар сульфидларининг асосий қисмини ташкил қилади. Олтингугурт атомини сақлаган ҳалқа ўзида еттитагача ҳалқани ўз ичига олган туташган ҳалқали углеводород системаси таркибига кириши мумкин. Олтингугурт сақлаган ҳалқалар 60–70 % га тиациклопентанлар ва 30–40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



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

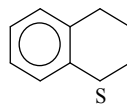
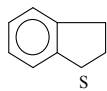


Аммо нефтнинг ўрта фракцияларида кўп тарқалган бициклик бирикмалар куйидаги турдаги алкилалмашган тузилишлар тарзида бўлади:



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

Нефтларда камроқ миқдорда ароматик ҳалқани ўз ичига олган би- ва полициклик бирикмалар бўлади.

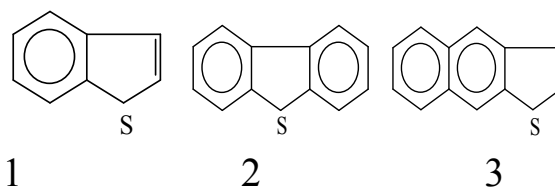


Бу тиаиндан ва тиатетралин нинг ҳосилаларидир. Уларнинг улушига тиацикланларнинг 10 % дан кам миқдори тўғри келади.

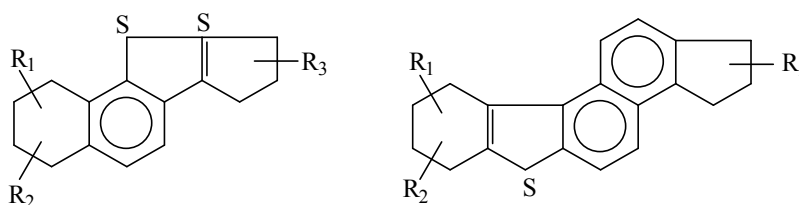
**Д и с у л ь ф и д л а р** меркаптансиз нефтларнинг енгил ва ўрта фракцияларида учрайди, у ерда уларнинг миқдори бу фракциядаги бўлган барча олтингугуртли бирикмаларнинг умумий миқдоридан 7–15 % ни ташкил қилади. Хоссалари жихатидан улар сульфидларга ўхшайди.

**Т и о ф е н** ва унинг ҳосилалари нефтнинг ўртача ва юқори ҳароратда қайнайдиған фракцияларида бўлади, бу фракцияларда уларнинг миқдори барча олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг 45–84 % ни ташкил қилади. Ҳозирги вақтда асосан ҳар хил алкилтиофенлар, бинобарин 2-, 3-метил, 2-, 3-этил ва онда-сонда 2-н- ва 2-изопропилтиофенлар идентификацияланган. Диалмашганларидан 2,3-, 2,4-, 2,5- ва 3,4-диметилтиофенлар

учрайди. Три ва тетра алмашинган тиофенлар турли хил метил–этил ҳосилалар ҳолида бўлади. Циклоалкилтиофенлар анча кам учрайди. Одатда улар тиофен билан туташган бирта баъзида иккита полиметилен ҳалқасини ўз таркибда сақлайди. Уларга қараганда арилтиофенлар: бензотиофен (1), дибензотиофен (2), баъзида нафтотиофен (3) кўпроқ тарқалган.

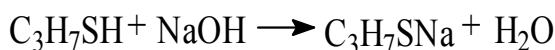
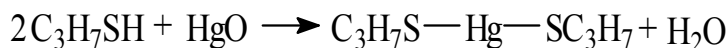


Тиофен ҳалқасини ўз ичига олган тетра– ва пентациклик системалар нефтнинг оғир ва қолдиқли фракциялари учун хосдир. Бу системалар ароматик ҳалқадан ташқари нафтенли ҳалқалар ва алкилли ўринбосарларни сақлайди. Аммо буларнинг биронтаси индивидуал ҳолда ажратиб олинмаган, шунинг учун уларнинг фақат қуйидаги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



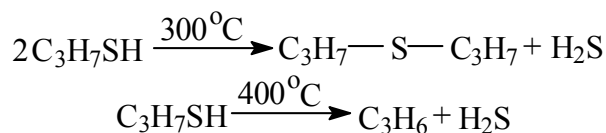
Бу ерда:  $R_1$  ва  $R_2$  —  $H_2$  ёки  $CH_3$   $R_3$  — алкил  $C_4 - C_{12}$

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

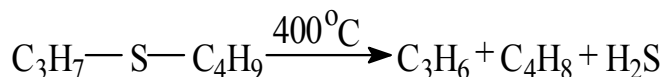


Шу хоссасига асосланиб меркаптанлар нефт фракцияларидан ажратиб олинади. Меркаптанларнинг молекуляр массаси ошиши билан меркаптидларнинг гидролизга мойиллиги ошади ва меркаптанларни ажратиб олиш қийинлашади. Фараз қилишларича нефтларда юқори молекуляр меркаптанларнинг йўқлигини уларни ажратиб олишнинг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

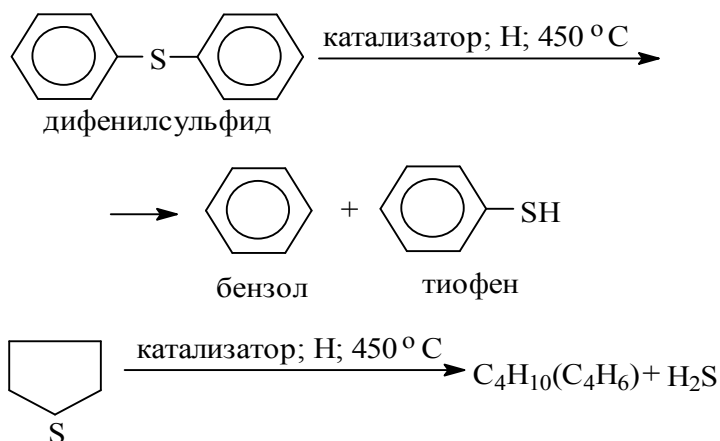
Меркаптанлар термик жихатдан беқарордир, айникса юқори молекуляр гомололари. Улар  $100^\circ C$  дан паст бўлган ҳароратда парчаланиши мумкин. Қуйи меркаптанлар  $300^\circ C$  гача қиздирилганда сульфид ва водород сульфидга парчланади, ундан юқори ҳароратда эса тегишли алкен ва водород сульфид ҳосил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



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

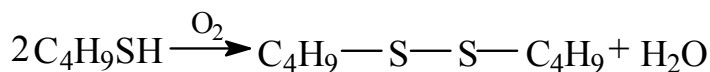


Ҳалқали ва ароматик сульфидлар термик жиҳатдан барқарор–роқдир.  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  гача қиздирилганда улар парчаланadi. Бундай сульфидлар алюмосиликатлар– каталитик крекинг катализаторлари иштирокида қиздирилса, улар парчаланиб водород сульфид, меркаптанлар ва тегишли углеводородларни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

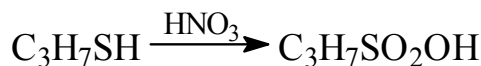


Тиофенлар кимёвий жиҳатдан унча фаол эмас ва термик жиҳатдан барқарор, бу ҳолни эҳтимол, пиролизли смолаларда ва ҳатто нефт коксида олтингугуртнинг борлиги билан тушунтириш мумкин.

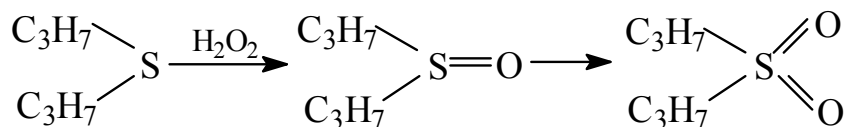
Меркаптанлар ва сульфидлар оддий шароитда оксидланади. Оксидланишда шароитида меркаптанларда дисульфидлар ҳосил бўлади:



Кучли оксидловчи ( $\text{HNO}_3$ ) билан оксидлаш сульфокислоталарнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



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





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

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

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

## **12.4–§. Нефтларда азот сақлаган бирикмалар**

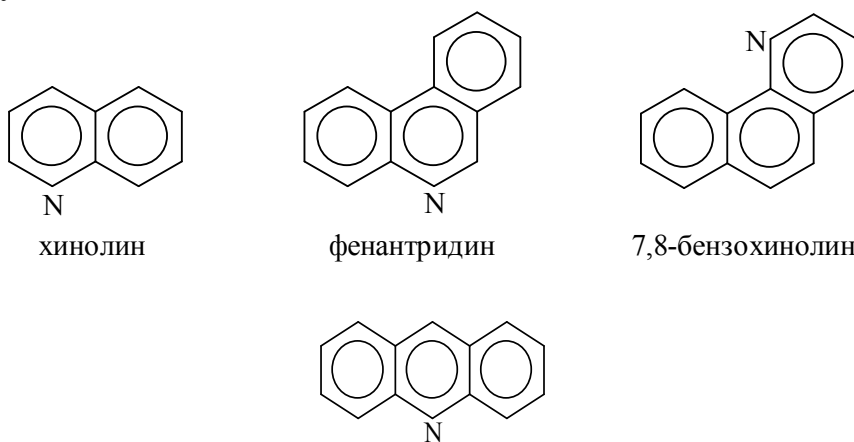
Нефтларда азотнинг миқдори камдан–кам ҳолларда 1 % дан ошади. Нефтлар қанча чуқур жойлашган бўлса, шунча унинг миқдори кам бўлади ва бу нефтларни ўз ичига олган жинсларнинг характериға жуда кам боғлиқ бўлади. Азотли бирикмалар юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларда ва айниқса оғир қолдиқларда мужассам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

Азотли асослар минерал кислоталар билан жуда осон ажратиб олинади, шу сабабли улар анча ўрганилган. Ҳозирги вақтда нефтлар ва

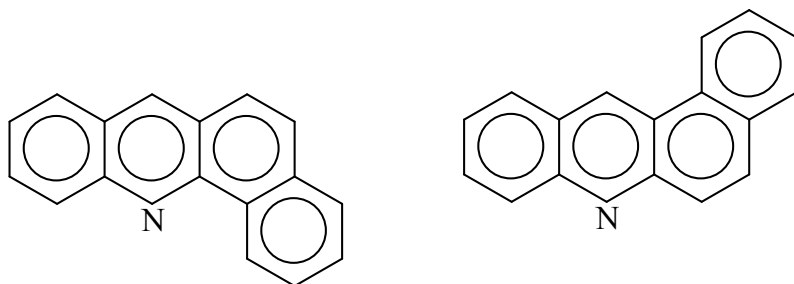
уларнинг фракцияларидан 50 дан ортиқ индивидуал азотли асослар ажратиб олинган. Булар моно-, ди- ва триметилпиридинлар ёки метилхинолинлар ҳамда уларнинг ҳосилалари бўлиб уларда метил ўринбосари билан бир қаторда этил-, пропил-, бутил-, циклопентил- ва бошқа ўринбосарлар бор. Қизиғи шундаки, барча аниқланган ди-, три- ва тетраалкилхинолинларда ўринбосарлар 2-, 3-, 4- ва 8-ҳолатларда жойлашган, аммо 2- ва 3- ҳолатларда фақат метил ўринбосарлари учрайди.

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

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

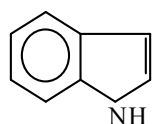


Акридин туридаги тузилиш жуда кам учрайди. Калифорния нефтида аниқланган пиридиннинг тетрациклик ҳосилалари асосан 1,2- ва 3,4-бензакридинлардир:

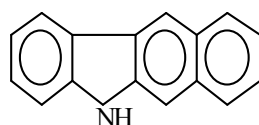


Сахалин нефтида пиридиннинг соф гомологларида ташқари циклопентан ҳалқаси билан туташган пиридин ва хинолиннинг ҳосилалари аниқланган. Одатда нафтенли ҳалқа бир ёки иккита метил ва бирта узун алкил ( $C_4-C_{10}$  атоми) ўринбосарларни сақлайди.

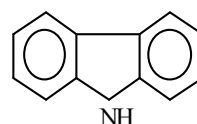
Нефтнинг нейтрал азот сақлаган бирикмалари пирролнинг арил ҳосилалари ва кислота амидлари ҳолида бўлади. Аниқлашларича нефтнинг дистиллятли фракцияларидаги нейтрал азот сақлаган бирикмаларнинг асосий қисми индолнинг алкил ҳосилаларидан карбазол ва бензкарбазолдан таркиб топган.



индол



бензкарбазол



карбазол

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

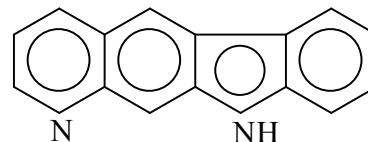
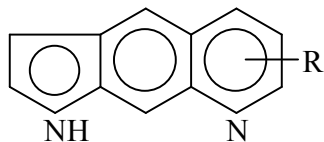
Нефт фракцияларининг қайнаш ҳарорати ошиши билан улардаги нейтрал азот сақлаган бирикмаларнинг миқдори ошади, асослиларники эса камаяди. М.А.Бестужев маълумотиға кўра баъзи нефт фракциялари бўйича азот сақлаган бирикмаларнинг тақсимланиши келтирилган.

**12.1–жадвал**

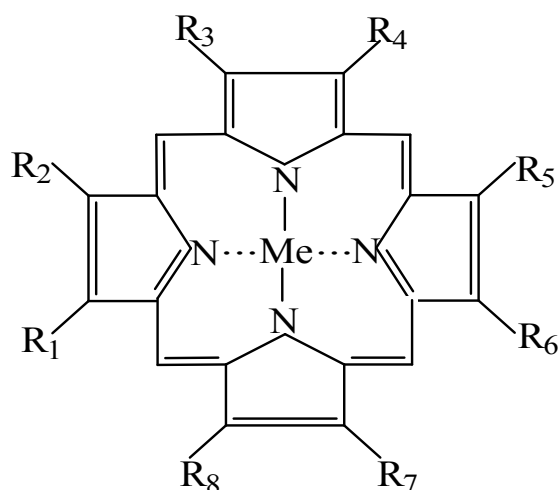
*Нефт фракцияларида азот сақлаган бирикмаларнинг тақсимланиши*

Фракциялар	Азотнинг миқдори, %	Фракциялар бўйича ҳисобланган азотнинг умумий миқдори, %			
		Пиридин ва хинолин асосидаги	амидлар	пиррол-лар	карбо-золлар
Хом нефт	0,64	31	5	9	55
300–350 °С	0,04	100	0	0	0
300–350 °С	0,15	53	7	13	27
300–350 °С	0,49	33	4	12	51
Қолдиқ юқори 500 °С	1,03	34	2	8	56

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



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



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

Молекуласининг тузилишига қараб порфиринлар хлорофиллинга ўхшайди. Хлорофиллин порфиринли комплекс бўлиб, хлорофилл таркибига киради, бу эса уни реликт тузилиш деб ҳисоблашга имкон беради.

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

Нефтдан порфиринлар ацетонитрил, пиридин, диметильформаид ва шунга ўхшаш кутбли эритувчилар билан экстракциялаб осон олинади.

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

## 12.5–§. Нефтнинг смолали – асфальтенли моддалари

Смолали–асфальтенли моддалар нефтнинг оғир қолдиқлари гудрон ва битумларда тўпланади. Дистиллятли фракцияларнинг олиниш чуқурлиги ва нефтнинг табиати қараб смолали–асфальтенли моддалар оғир нефт қолдиғининг 40 дан 60–70 % гача бўлган миқдорни ташкил қилади.

Нафтен–ароматик ёки ароматик асосли, айниқса смолали (50 % гача) ёш нефтлар смола ва асфальтенларга бойдир. Бу Қозоғистон, Ўрта Осиё, Россия ва бошқа нефтлардир. Эски метан асосли парафинли нефтлар одатда жуда кам миқдорда смолаларни сақлайди. 0,1 % дан (Марков нефти) 2–4 % гача (Доссорск, Сурахан, Бибиайбатск нефтлари). Уларнинг таркибида умуман асфальтенлар йўқ. Метан асосли бошқа нефтларда уларнинг миқдори бир неча фоиздан ошмайди.

450–500 °С гача бўлган дистиллятли фракцияларни чуқурроқ олиш гудрон таркибга кирувчи моддаларнинг минимал молекуляр массаси 400 а.б.м.га ва молекуласида камида ўттизта углерод атоми бўлишига олиб келди. Нефтнинг қолдиқли фракцияларидан индивидуал моддаларни ажратиш олиш қийин.

Шунинг учун оғир нефт қолдиқлари таркибининг кимёвий характеристикаси бўлиб, улардаги гуруҳли компонентларнинг миқдори ҳисобланади. Гудронлар (битумлар)ни компонентларга бўлишни ХХ асрнинг бошида И.Ричардсон таклиф қилган, сўнгра бу И.Маркуссон томонидан такомиллаштирилган ва бир оз ўзгаришлар билан ҳозирги кунда ишлатиляпти. Бунда асфальтенлар *n*-алканлар (C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>) билан чўктирилиб уларда эрийдиган, малтенлардан ажратиш олинади. Малтенларни силикагел ёки алюминий оксиди адсорбцион хроматография ёрдамида яна қуйидаги 5 та компонентга: парафин–нафтенли, моно– ва бициклоароматик бирикмалар, толуолли ва спирт толуолли смолаларга бўладилар. Парафин–нафтенли бирикмаларни баъзида карбамид ва тиокарбамид билан комплекс ҳосил қилиш ёрдамида *n*-алкан, изоалкан ва полициклоалканлар (полицикло–нафтенлар)га ажратилади.

Биринчи учта компонент қолдиқли мойлар бўлиб ҳисобланади. Булар молекуляр массаси 400–600 а.б.м., зичлиги 1дан кичик, ранги оч сариқ рангдан тўқ жигарранггача бўлган қовушқоқ суюқликлардир.

**Смолалар** – зичлиги бирга яқин ёки бир оз катта, ранги тўқ жигар рангдан тўқ қўнғир ранггача бўлган қовушқоқ кам ҳаракатчан суюқлик ёки аморф қаттиқ жисмлардир. Смолаларнинг молекуляр массаси ўртача 700 дан 1000 а.б.м. Смолалар барқарор эмас, нефт ва унинг оғир қолдиқларидан ажратилганлари асфальтенларга айланиши мумкин, яъни *n*-алканлар C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> да эрима қолади.

Асфальтенлар тўқ қўнғир ёки қора рангли аморф қаттиқ моддалардир. Қиздирилганда суюқланмай балки 300 °С ҳароратда қовушқоқ ҳолатга ўтади, ундан юқори бўлган ҳароратларда эса парчаланиб газ ҳолдаги ва суюқ моддаларни қаттиқ қолдиқ–коксни ҳосил қилади. Асфальтенларнинг зичлиги бирдан бир оз юқорирокдир. Асфальтенлар ассоциланишга мойил, шунинг учун уларнинг молекуляр массаси аниқланиш усулига қараб кенг чегарада ўзгариши мумкин (2000 дан 140.000 гача а.б.м.).

Ҳозирги вақтда асфальтенлар молекуляр массасини аниқлашнинг барча тан олган усуллари бу нафталинда криоскопия ёки кучли суюлтирилган эритмаларнинг осмометрияси. Бу усуллар билан аниқланган асфальтенларнинг молекуляр массаси 2000 а.б.м. атрофида бўлади.

Физик–кимёвий таҳлил усулларининг комплексини қўллаш туфайли гудрон ва битумлар таркибига кирувчи моддаларнинг кимёвий тузилиши тамойил (принцип)лари тўғрисидаги тушунчаларни анча кенгайтиришга эришилди. Таҳлилнинг хроматографик ва хромасс–спектроскопик усулларини уйғунлаштириб нефтнинг газойли қисмига кирувчи углеводородлардаги углерод қовурғасининг тузилишига мос бўлган углеводородлар оғир қолдиқларидан ( $>550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ажратиб олинди. Булар углерод атомларининг сони 30 дан 40–45 гача бўлган *n*-алкан ва изоалканлар ҳамда стеран туридаги (тетрациклик) ва гопан туридаги (пентациклик) полициклик бирикмалардир.

Полициклик бирикмалар тўлиқ тўйинган (полициклонафтенлар) бўлиши бирта ёки иккита ароматик ҳалқани сақлаши мумкин. Бундай углеводородлар молекулалари полициклик қисмида бир қатор метил ўринбосарлари ва бирта узун анча тармоқланган алкил ўринбосари ( $\text{C}_4\text{--C}_{12}$ ) бўлади. Индивидуал ажратиб олинган углеводородларнинг тузилиши исботланишидан ташқари нисбатан тор бўлган (хроматографик) фракцияларга кирувчи бирикмаларнинг характерли структур параметрларининг тадқиқоти ўтказилди. Тузилишвий параметрлар ҳақидаги тажриба маълумотлар асосида ҳисоблаш йўли билан (интеграл тузилишвий таҳлил) берилган фракцияни ташкил қилувчи моддаларнинг ўртача статистик гипотетик формулалари тузилди. Маълумки, нефтларнинг турли–туманлигига қарамасдан, ҳатто смолалар ва асфальтенларда асосий тузилиш ҳосил қилувчи элементлар–углерод ва водородларнинг миқдоридаги ўзгаришлар унча катта эмас, уларнинг атом нисбатлари эса жуда ҳам яқин, буни 12.2 ва 12.3 жадвалларда кўриш мумкин. Таҳлил натижалари шуни кўрсатдики, оғир нефт қолдиқлари таркибга кирувчи барча компонентларининг молекулалари (*n*- ва изоалканлардан ташқари) ягона тамойил асосида тузилган.

Углеводородлар ва уларнинг гетероҳосилалари молекулалари гибрид бирикмалардир.

Бундай молекулаларнинг асосида 4–6 тагача олти аъзоли ҳалқалардан тузилган полициклик ҳалқа ётади. Бу полициклик системада бир нечта метил ўринбосарлари ва бирта узун ( $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ ) алкил ўринбосари бор.

### 12.2–жадвал

#### Смола ва асфальтенларнинг айрим нефтлардаги миқдори

Нефт конлари	Асфальтенлар	Смолалар	Жами
Беной (Грозний)	0	2,0	2,0
Сурахан (Боку)	0	4,0	4,0
Туймазин (Бошқирдистон)	2,8	16,8	19,6
Небитдоғ (Туркменистон)	1,3	17,7	19,0
Уч қизил (Ўзбекистон)	3,9	34,8	38,7
Хау–доғ (Ўзбекистон)	8,2	33,0	41,2
Қизил тумшук (Ўзбекистон)	5,7	38,7	44,4

Молекуланинг ҳалқали қисмига олтингугурт ёки азотни сақлаган ҳалқалар кириши мумкин, кислород сақлаган функционалли гуруҳлар молекуланинг чеккасида жойлашган.

### 12.3–жадвал

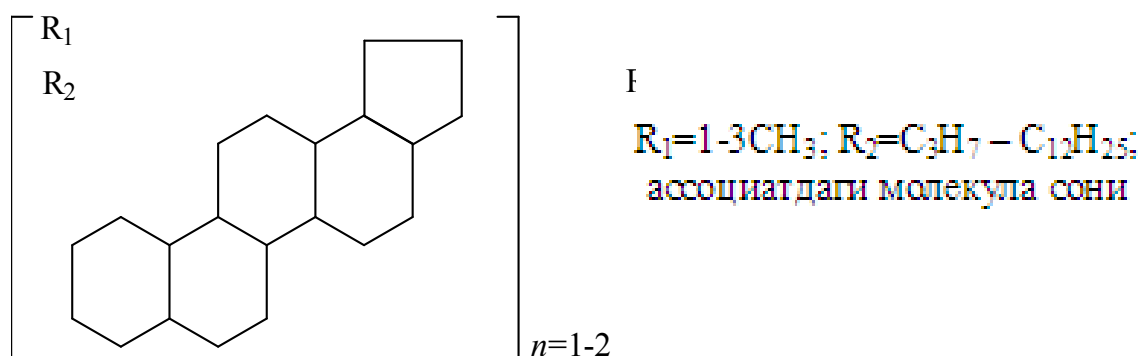
#### Смолаларнинг физик–кимёвий характеристикалари

Нефт	M	P <sup>20</sup> <sub>4</sub>	Элементлар таркиби, %:					Н:С (атомлик)
			С	Н	S	N	O	
Бавлин	594	1,042	84,52	9,48	2,6	0,69	2,76	1,3
Ромашкин	816	1,055	81,91	9,38		8,7		1,4
Туймазин	725	1,042	84,10	9,80	4,00	2,1		1,4
Битков	501	1,021	84,30	10,38	2,79	2,55		1,4
Сагайдак	769	1,033	86,40	10,01	1,80	2,31		1,4
Сурахан (Боку)	770	1,014	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	1,5
Небид–даг	644	–	84,99	9,98	0,82	4,21		1,4
Уч қизил (Ўзбекистон)	585	1,024	86,12	10,09	1,40	0,94		1,4
Хау–доғ (Ўзбекистон)	1055	–	80,82	10,48	1,41	1,24	6,05	1,5
Қизил тумшук (Ўзбекистон)	1367	–	83,54	9,68	2,02	1,60	3,16	1,4

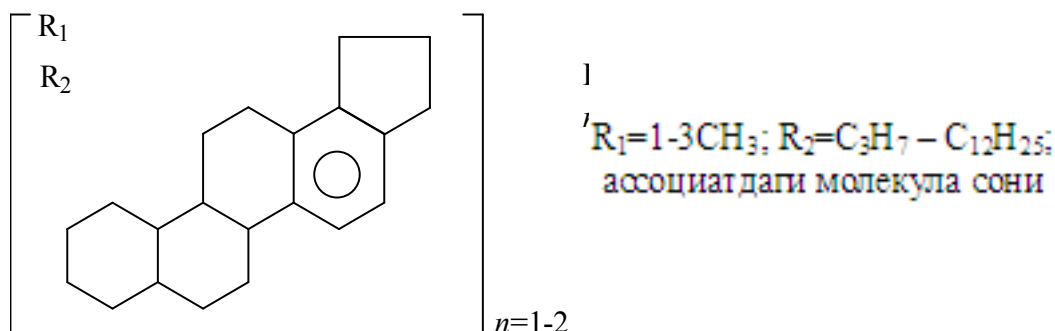
Молекулалар тузилишидаги фарқ компонент тури ва нефтларнинг хусусиятларига қараб метил ўринбосарларининг ҳолати ва сони узун алкил радикалининг узунлиги ва тармоқланиши, ароматик (гетероароматик) ҳалқаларининг сони ҳамда кислород сақлаган функционал гуруҳларнинг тури ва сони билан боғлиқ бўлади.

Интеграл тузилишвий таҳлил усули билан ҳисоблаб чиқилган оғир нефт қолдиқлари компонентлари молекулаларининг мумкин бўлган ўртача статистик тузилиш формулалари қуйида келтирилган:

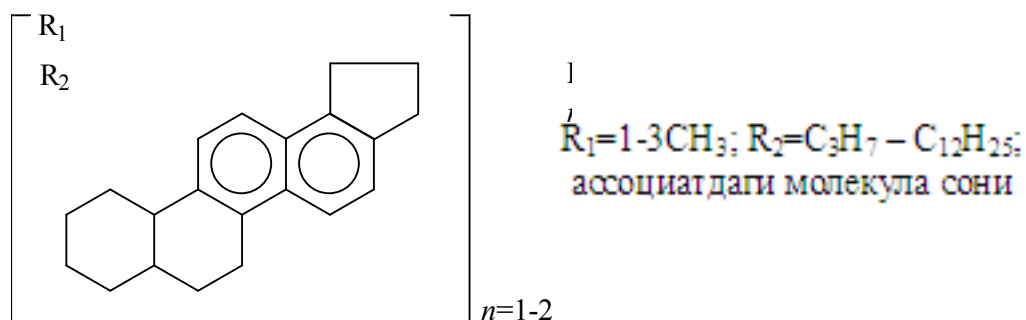
### Полицикликнафтенли бирикма (ПЦНБ)



### Моноциклоароматик бирикма (МЦАБ)



### Бицикликроматик бирикма (БЦАБ)

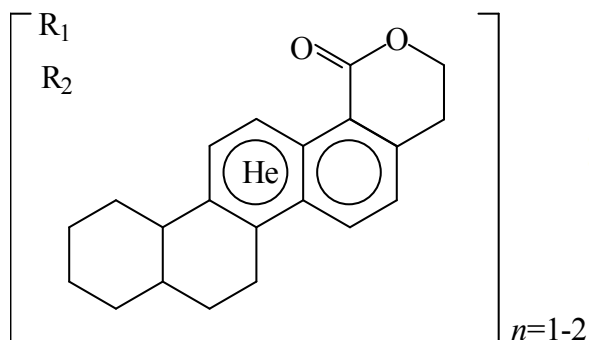


### Толуолли катронлар (ТК)



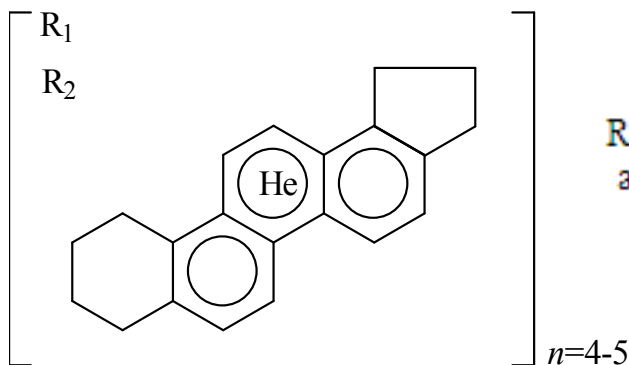


$R_1=1-3CH_3$ ;  $R_2=C_3H_7 - C_{12}H_{25}$ ;  
ассоциатдаги молекула сони



$R_1=1-3CH_3$ ;  $R_2=C_3H_7 - C_{12}H_{25}$ ;  
ассоциатдаги молекула сони

#### асфальтенлар



$R_1=1-3CH_3$ ;  $R_2=C_3H_7 - C_{12}H_{25}$ ;  
ассоциатдаги молекула сони

Молекулаларнинг ассоциацияланишга мойиллиги ароматиклик даражаси ва гетероатомларнинг, айниқса кислород сақлаган функционал гуруҳларнинг ошиши билан ошади. Шунинг учун нефтнинг оғир қолдиқларида полициклонафтенли бирикмалар ва моноциклоароматик бирикмалар асосан молекуляр даражада бўлиб, фақатгина уларнинг 15–20 % ни иккита молекуласидан таркиб топган ассоциатларни ҳосил қилади. Бициклоароматик бирикмалар молекулаларининг ассоциацияланиш улуши бир оз каттароқ бўлади. Ассоциатлар таркибига турли хил турдаги молекулалар кириши мумкин. Ассоциацияланиш энергияси анча катта ва нафталинда криоскопик усул билан молекуляр массани аниқлаш пайтида молекулаларнинг бир қисми ассоциацияланган ҳолда бўлади, шунинг

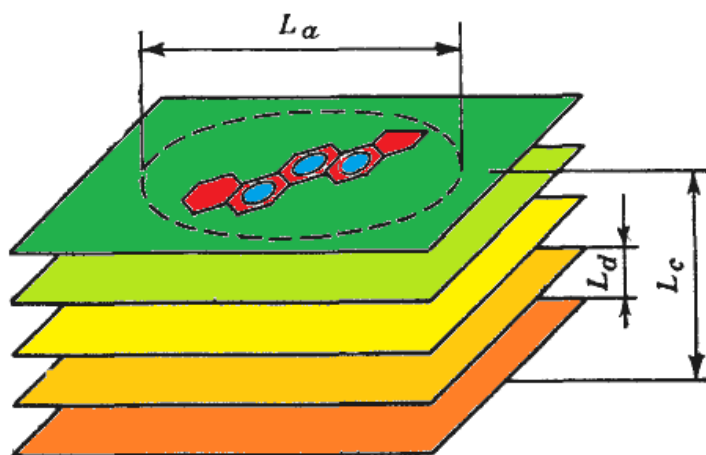
учун бу фракцияларнинг молекуляр массаси 400 м.а.б.дан 600 гача бўлади.

Смолаларнинг характерли фарқи молекулада гетероатомнинг албатта мавжудлигидадир. Смолаларда олтингугурт ва азот атомлари тиофен, пиррол ёки пиридин туридаги ҳалқали ароматик тузилиш бирлигига кирганлиги сабабли молекулалар ароматик ҳалқаларининг бир қисми гетероароматик бўлади. Смолаларнинг молекулалари иккита туташган ароматик (гетероароматик) ҳалқани сақлайди.

Спирт толуолли смолалар ўз навбатида чека кислород сақлаган гуруҳлар борлиги билан фарқ қилади. Кислород сақлаган гуруҳлар туфайли спирт толуолли смолалар ассоциациянишга жуда мойил бўлади, бу мойиллик туфайли улар ўз-ўзидан асфальтенларга ўтади. Смолалардан бир қатор металллар билан комплекс ҳосил қиладиган моддалар ажратиб олинган.

Асфальтенларнинг қолган компонентлардан кескин фарқи шундаки, уларнинг молекуласида учта ароматик ёки гетероароматик ҳалқа бўлади. Шу туфайли асфальтенларнинг молекулалари деярли ясси фазовий тузилишга эга. Эҳтимол, асфальтенли молекулалари  $\pi$ -электрон булутлари ва гетероатомларининг қутбли гуруҳлари ҳисобига параллел жойлашган ясси молекулалар ҳолида ассоциатларни ҳосил қилса керак.

Рентгеноструктур таҳлил билан 4–5 параллел қатламлардан ушбу текисликларга перпендикуляр бўлган ўққа нисбатан тартибсиз жойлашган.

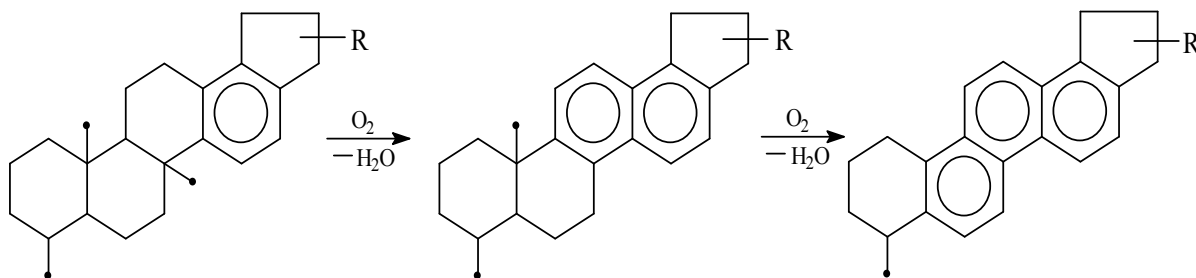


*12.1–расм– Асфальтенли моддалар бир бўлагининг тузилиши  
1– қатлам диаметри, 2– қаватлар қалинлиги, қатламлар орасидаги  
масофалар*

Қатламларнинг диаметри ( $L_a$ ) ва қаватнинг қалинлиги ( $L_c$ ) тенг бўлиб, қатламлар орасидаги масофа ( $L_d$ ) 0,35–0,37 нм бўлганда тахминан 1,2–1,8 нм.ни ташкил этади. Бундай псевдосферик заррача коллоид ўлчамли қаттиқ фазанинг бошланғич босқичи бўлиб ҳисобланади.

Сольватли қобик туфайли асфальтенларнинг заррачалари ҳатто оксидланган битумларда уларнинг миқдори кўп бўлишига қарамасдан бир–бири билан ёпишиб дағал дисперсли қаттиқ фазани ҳосил қилмайди. Нефт қолдиқларини нормал алканлар  $C_5$ – $C_8$  ларда эритганда асфальтен ассоциатларнинг сольват қобиғи бузилади ва улар дағал дисперсли кукун ҳолида чўкади. Ароматик углеводородларда асфальтенлар ҳатто юқори ҳароратларда ҳам ассоциатлар даражасида бўлади. Шунинг учун уларнинг молекуляр массасини нафталинда криоскопик аниқланганда 2000 м.а.б. атрофидаги ассоциатнинг массаси аниқланади. Яқинда асфальтенларнинг ҳақиқий молекуляр массаси 400–500 м.а.б. эканлиги исботланди, яъни уларнинг молекуляр массаси бошқа компонентларники каби экан.

Асфальтенлар гудрон ёки битумлар таркибида мавжуд бўлиб, улар кимёвий жиҳатдан фаоллиги кам ва термик барқарордир. Асфальтенлар гудронни ҳаво кислороди билан 180–280 °С да оксидлаганда осон ҳосил бўлади. Бундай шароитда мой ва смолаларнинг оксидловчи дегидрогенланиши асосий реакция бўлиб ҳисобланади. Ароматик ҳалқага туташган тўйинган ҳалқа оксидловчи дегидрогенланишга дучор бўлади ва ҳалқали система бирта ароматик ҳалқага ошади:



Агар ароматик ҳалқаларнинг сони учтага етса, молекулалар қаватларга тўпланиб асфальтен заррачаларини ҳосил қилади. Мой ва смолалардан тузилган сольват қобиғи уларни кейинги оксидланишдан сақлайди ва асфальтенлар оксидланишнинг охириги маҳсулоти сифатида тўпланади.

Оксидланаётган гудронда асфальтенлар миқдорининг ошиши унинг қовушқоқлигини оширади ва у аста–секин битумга айланади.

Нефт ёки унинг қолдиқларидан *n*-алканлар ёрдамида ажратилган фракцияларда кўриб чиқилган асфальтенлардан ташқари нисбатан молекуляр массаси кичик бўлган бошқа моддалар ҳам учрайди. Бу моддаларнинг молекулаларида учта ароматик ҳалқа йўқ, аммо улар гетероатом ва қутбли гуруҳлар, масалан асфальтоген кислоталарнинг, миқдори кўплиги билан характерланади. Улар қатламли–блок тузилишга эга эмас, аммо унинг барқарорланишига ёрдам беради.

Нефздан ажратиб олинган асфальтенлар анча юқори реакцион қобилиятга эга. Улар осон оксидланади, галогенланади, хлорметилланади, фосфор (III)–хлориди билан реакцияга киришади, формальдегид билан

конденсацияланади, смола ва мойларгача гидрогенланади ва бошқа кўрсатилган реакциялар асосида асфальтенлардан сорбентлар, ион алмаштирувчи моддалар ва бошқа махсулотларни олиш мумкин, лекин асфальтенларнинг бу хоссалари саноатда қўлланилмаяпти. Аммо оғир нефт қолдиқларининг оксидланиши жараёнида битум олиш мақсадида асфальтенларнинг ҳосил бўлиши кўп тоннали саноат жараёни бўлиб ҳисобланади. Бу саноат жараёни барча қайта ишланадиган нефтнинг тахминан 3–6 % ни истеъмол қилади, бу миқдор эса органик кимё учун хомашёни ишлаб чиқаришга сарфланадиган нефтнинг миқдorigа тенгдир.

Битумлар қуйидаги кўрсаткичлар билан характерланади: юмшаш ҳарорати, пенетрация (стандарт шароитларда игнанинг санчилиши) билан, мўртлик ҳарорати, дуктилик (ип бўлиб чўзилиши) ва бошқалар. Бу кўрсаткичларнинг тўпламларига қараб улар йўл учун, қурилиш учун ва махсус битумларга бўланади. Буларнинг ҳаммаси халқ хўжалигининг тегишли соҳаларида кенг қўлланилади. Асфальтенлар асосан ҳозирги кунда йўлларни қоплашда, қурилишда изоляция қилишда ҳамда тўл ишлаб чиқаришда кенг қўлланилмоқда.

## 12.6–§. Нефтнинг минерал компонентлари

Нефт таркибида Д.И.Менделеев даврий системасидаги кўпгина металллар мавжуд бўлиб, улар жумласига ишқорий ва ишқорий–ер металлари (Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg), мис гуруҳи (Cu, Ag, Au), рух гуруҳи (Zn, Cd, Hg), бор гуруҳи (B, Al, Ga, In, Tl), ваннадий гуруҳи (V, Nb, Ta) металлари, ўзгарувчан валентли кўпгина металллар (Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn, ва бошқалар) ҳамда типик металлмаслар (Si, P, As, Cl, Br, J, бошқалар) киради. 12.4–жадвалда нефтлардаги баъзи элементларнинг миқдори келтирилган.

### 12.4–жадвал

*Нефт кулида турли элементларнинг миқдори фоизларда*

Элемент	Миқдори %	Элемент	Миқдори %
Na	$5,3 \cdot 10^{-3}$	Co	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Sr	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Pb	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Ca	$2,6 \cdot 10^{-3}$	Sn	$1,5 \cdot 10^{-6}$
V	$4,8 \cdot 10^{-6}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$3,2 \cdot 10^{-5}$	Cu	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Si	$2,9 \cdot 10^{-3}$	Ti	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Al	$7,9 \cdot 10^{-4}$	Cr	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-4}$		

Бу элементлар концентрациясининг миқдори ниҳоятда кичик бўлганлиги сабабли аналитик техниканинг ҳозирги ҳолати бу элементларнинг сақлаган бирикмаларни ажратиб олиб идентификациялашга қодир эмас.

Ҳисоблашларича, нефтда микромиқдорларда бўлган элементлар тузларнинг майда дисперсли сувли эритмалари, минерал жисмларнинг майин дисперсли суспензиялари ҳамда органик моддалар билан кимёвий боғланган комплекс ёки молекуляр бирикмалар ҳолида бўлади. Охириги кўрсатилган бирикмалар Камьяновнинг маълумотларга кўра қуйидагича бўлинади:

1) элементорганик бирикмалар, яъни углерод–элемент боғини сақлаганлар;

2) кислотали функционал гуруҳларда протоннинг ўрнини алмашувчи металл тузлари;

3) хелатлар, яъни металлларнинг ички молекуляр комплекслари;

4) бир нечта бир жинсли ёки аралаш лигандларнинг комплекслари;

5) гетероатомлар ёки полиароматик асфальтен тузилишларнинг  $\pi$ -системаси билан комплекслар.

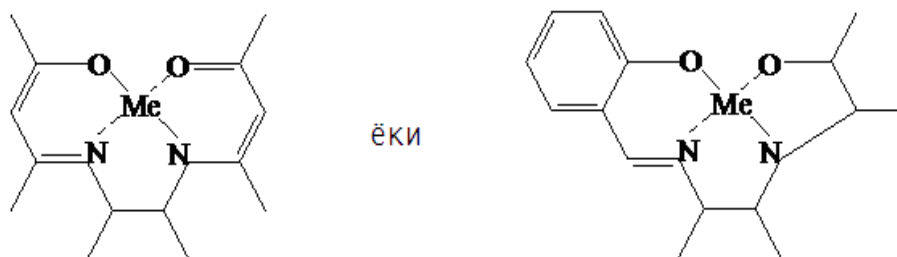
Нефтда элементорганик бирикмаларнинг борлиги аниқ исботланмаган, аммо нефтларда кўрғошин, қалай, мишьяк, сурьма, симоб, германий, таллий ҳамда кремний, фосфор, селен, теллур ва галогенларнинг бирикмалари борлиги тўғрисида билвосита маълумотлар ҳам мавжуд. Бу бирикмалар дистиллятти фракцияларда ҳамда оғир қолдиқларда учрайди.

Металл тузларининг борлиги ҳам айниқса индивидуал бирикмалар ҳолида борлиги ҳам аниқ исботланмаган. Қатлам сувларида кўпроқ миқдорда сақланадиган ишқорий ва ишқорий–ер металлари тузларининг ҳосил бўлиши эҳтимоли кўпроқ деб ҳисоблайдилар. Бу металллар минерал кислоталари ва нефт кислоталари катионлари орасида алмашиниши ҳам мумкин. Тахмин қилишларича нефт смолали – асфальтен қисмининг мураккаброқ бўлган полифункционалли кислоталари билан темир, молибден, марганец ва бошқа тузларни ҳосил қилиши мумкин. Аммо нефтнинг кислотали функцияси ва металлларнинг концентрацияси орасида боғланиш йўқлиги учун тузларнинг ҳосил бўлиш механизмини тушунтириб бўлмайди.

Ички молекуляр комплекслар никель ва ванадий ( $VO^{2+}$ )нинг порфиринли комплекслари мисолида нисбатан яхши ўрганилган. Нима сабабдан нефтларда фақат ванадий ва никель порфиринлар учраши ҳали аниқланмаган. Порфиринлардан ташқари нефтларда сохта порфиринлар ва бошқа мураккаброқ ички молекуляр комплекслар ҳам аниқланган.

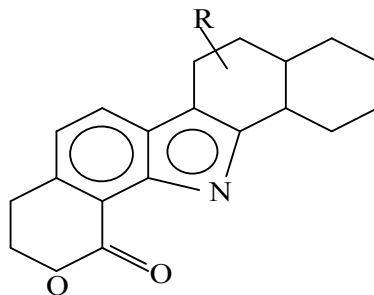
Порфирилли тузилиш таркибига кирувчи халқаларнинг қисман гидрогенланиши ёки тескариси порфирилли тузилишнинг қўшимча ароматик халқа билан конденсацияланиши туфайли порфирилли тузилишнинг бузилиши псевдопорфинлар деб аталувчи моддаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Бундан ҳам мураккаброқ ички молекуляр комплекслар, смолалар ва асфальтенларда учрайди, уларда комплекс ҳосил қилишда азот атомидан ташқари кислород ва олтингугурт атомлари ҳар хил нисбатларда қатнашади ( $4N$ ,  $2N_2O$ ,  $1S_3O$ ,  $4S$ ,  $3S_1N$ ,  $2S_2N$ ), масалан



Бу тузилишлар фаразий бўлиб, уларнинг борлиги тўғрисида энгил кислотали деметаллаш ва ЭПРнинг характерли спектрлари далолат беради. Ванадий ва никелдан ташқари бундай комплексларни мис, қўрғошин, молибден ва бошқа металллар ҳосил қилиши мумкин.

Охирги вақтларда смолалардан деметильформаид ёрдамида экстракция қилиб темир, марганец, кобальт, мис ва бошқалар билан комплекслар ҳосил қиладиган фракциялар ажратиб олинган. Уларга қуйидаги формулани мос деб ҳисоблайдилар:



Пиррол халқасида азот атомининг ва лактон гуруҳининг карбонилли кислород атомининг бундай жойлашиши туфайли бу бирикмаларнинг молекулалари хелатлар хоссаларига эга.

Полимегандли комплекслар кўп ҳолларда хелатли бирикмалардай бўлади. Улар кислотали гидролизга чидамли ва нефтнинг асосан смолали қисмида бўлади. Аммо бу бирикмаларнинг ҳаммаси молекуланинг нисбатан катта ва мураккаб тузилишга эгадирлар, шунинг учун фазовий қийинчиликлар туфайли полилиганд комплексларнинг ҳосил бўлиши эҳтимоли жуда ҳам камдир.

Металларнинг асфальтенлар билан ҳосил қилган комплекслари кўпчилик жиҳатдан смолалар билан ҳосил қилинган комплексларга

ўхшайди. Асфальтенларнинг тузилиши ҳақидаги тўлиқ бўлмаган маълумотлар ва асфальтенларнинг хилма-хиллиги ҳозирча бу комплексларнинг тузилиши тўғрисидаги ишонч билан гапиришга имкон бермайди. Шунинг учун қабул қилинган умумий қонуниятларни тасдиқлаш билан чегараланадилар:

– кўпчилик микроэлементлар билан концентрацияси асфальтенларнинг молекуляр массаси ошиши билан ошади;

– микроэлементлар билан бойитилган асфальтенларнинг фракциялари азот, олтингугурт ва кислороднинг ортиқча миқдorigа эга;

– ароматиклик даражаси кўпроқ бўлган асфальтенларнинг фракциялари микроэлементларга бойроқдир.

Фараз қилишларича, барча металлларнинг атомлари асфальтенларнинг гетероатомлари билан донор–акцептор боғланиш туфайли комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Бу ҳолда комплекслар асфальтенли қатламли–блок тузилишси фрагментининг устки томони бўйлаб ҳосил бўлиши мумкин. Аммо бу тузилишларнинг қатламлари орасига ҳам металл атомларининг кириб қолиш мумкинлиги инкор этилмайди (ўта мустаҳкам комплексларнинг ҳосил бўлиши). Гел – хроматографик тадқиқотлар асосида Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Hgлар асфальтенларнинг қатламли–блок заррачалари қатламлари орасидаги бўшлиқларга жойлашиб қолган деб ҳисоблайдилар. Шу нарса қизиқки, ҳеч қачон микроэлементлар комплекс ҳосил қилишга қобилияти бўлган асфальтенларнинг марказлари тўлиқ тўйинтирмайдилар. Кўпгина тадқиқотларнинг аниқлашича, асфальтенлар сувли ҳамда органик муҳитлардан металлларнинг кўшимча миқдорини ажратиб олиш қобилиятига эгадирлар.

Нефтдаги смолали–асфальтенли компонентларининг комплекс ҳосил қилувчи ҳоссаларининг тўлиқ сарфланмаслик ҳамда нефт кислоталари томонидан катионли алмашилиш сабабларини ҳозирча тушунтириб бўлмайди ва бу соҳада тадқиқотлар давом эттирилиши керак.

Яқин вақтларгача нефт микроэлементларининг миқдори ва таркиби фақатгина кулнинг спектрал таҳлили билан аниқланар эди. Бу усул айниқса қўлланиш пайтида учувчан бирикмалар ҳосил бўлган ҳолда нотўғри натижаларни кўрсатиши мумкин. Масалан, илгари борнинг миқдори кулга ҳисоблаганда 0,3 % дан ошмайди деб ҳисоблар эдилар, аммо кулланиши герметик идишларда олиб борилганда унинг миқдори анча юқори, нефтга ҳисобланганда тахминан  $10^{-3}$  га тенг, яъни бошқа элементларнинг миқдоридай экан.

Одатда олтингугуртли нефтларда (азотнинг миқдори кўп бўлганларда) эса никель устунлик қилади. Бу металлларнинг энг кўп ўрганилган бирикмалари порфиринли комплекслардир. Порфиринли

комплексларнинг учувчанлигига қараб бу металллар дистиллятли фракцияларда аниқланиши мумкин, аммо одатда улар нефтнинг смолали (никельпорфиринлар) ва асфальтенли (ванадилпорфиринлар) фракцияларда тўпланади. Шунини таъкидлаш жоизки, порфиринли комплексларда нефтда бўлган ванадий ва никельнинг 4 дан 20 % ни боғланган бўлади, бу элементларнинг қолган қисми эса ҳозирча идентификацияланмаган мурракаброқ комплекс бирикмаларда аниқланган.

Нефтда микроэлементларнинг миқдори кам бўлишига қарамадан улар нефтни қайта ишлаш жараёнларига ва нефт маҳсулотларини кейинчалик ишлатилишига анча таъсир кўрсатади. Нефтда микромиқдорларда бўлган кўпчилик элементлар катализатор заҳарлари бўлиб ҳисобланади, яъни нефтни қайта ишлашда қўлланиладиган саноат катализаторларининг фаоллигини тезда йўқотишига сабабчи бўлади.

Нефтнинг характерли хусусияти шундан иборатки, ундаги ванадий ва никеллар бошқа элементларга қараганда кўпроқ концентрацияда учрайди.

#### *12.5–жадвал*

*Баъзи нефтларда ванадий ва никель миқдори (нефтга нисбатан % да)*

Нефт	Ванадий	Никель
Уст–балик (аралашма)	0,01200	–
Ғарбий Сургут	0,01700	0,00230
Самотлор	0,00180	–
Долин	0,00035	–
Битков	0,00023	–
Арлан (маҳсулоти)	0,01500	0,00490
Туймазин (маҳсулоти)	0,00180	0,00070
Шкапов	0,00440	0,00300
Утейбаш	0,01100	–
Ножов	0,00670	–
Тажигалин	0,000005	0,000032
Караарнин	0,00320	0,00016
Узен	0,00016	0,00250
Ато	0,00380	0,00080
Белозер	0,00200	0,00050

Шунинг учун технологик жараённи тўғри ташкил қилиш ва катализатор турини танлаш учун микроэлементларнинг таркиби ва миқдорини билиш шартдир. Уларнинг энг кўп қисми нефтнинг смолали – асфальтенли қисмида тўпланади, шунинг учун мазут ёндирилганда ҳосил бўладиган ванадий оксиди ёқилғи қурилмасини коррозиялайди ва атроф–



муҳитни захарлайди. Олтингугуртли мазутда ишлайдиган ҳозирги замон электростанциялари тутун билан бир суткада минг кг гача  $V_2O_5$  атмосферага чиқариб юборадилар. Бошқа томондан бу электростанцияларнинг куллари кўпгина саноат рудаларига қараганда ванадийга анча бойдир. Ҳозирги вақтда электростанция кулидан  $V_2O_5$  ни ажратиб олиш учун курилмалар ишлаб турибди.

Нефтнинг микроэлементлари таркиби ва миқдори тўғрисидаги маълумотлар геологларга нефтнинг келиб чиқиши масалаларини ечиш, унинг жойлашган регионларини чегаралаш, нефтни кўчиши ва тўпланиши масалаларини ўрганиш учун зарурдир.

### **Таянч сўз ва иборалар**

Гетероҳалқа, смола, асфальт, нефт кислоталари, *гем*-алмашилиш, фенол, орто-изомер, нейтрал, меркаптан, тиоллар, полициклик, бициклик, тиофен, ароматик, сирт-фол моддалар, пиридин, анилин.

### **Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Гетероҳалқали бирикмалар ҳақида тушунча беринг?
2. Нефт фракциялари бўйича гетероатомларнинг тақсимланиши қандай?
3. Нефтнинг минерал компонентларига нималар киради?
4. Нефтлардаги кислород сақлаган бирикмаларни изоҳланг?
5. Нефт кислоталарига қандай бирикмалар киради?
6. Нефт таркибидаги фенолларининг тузилиши қандай бўлади?
7. Нефтни олтингугурт сақлаган бирикмалари кўрсатинг?
8. Меркаптанларни тузилишини кўрсатинг?
9. Тиофенлар тўғрисида маълумот беринг?
10. Нефтнинг азот сақлаган бирикмаларини изоҳланг?

### НЕФТ УГЛЕВОДОРОДЛАРИНИНГ ТЕРМИК ЎЗГАРИШЛАРИ

#### 13.1–§. Термик жараёнларнинг назарий асослари

Термодинамика кимёвий реакция содир бўлишининг термодинамик эҳтимоллигини жараёнида Гиббснинг эркин энергияси катталигининг ўзгариши билан аниқлайдилар. Реакция Гиббс энергиясининг қиймати манфий бўлганда чапдан ўнгга қараб амалга ошади. Барча углеводородлар учун ацетилендан ташқари ҳарорат ошиши билан Гиббс энергияси ошади. Молекула қанча катта эркин энергия захирасига эга бўлса, шунча у беқарор бўлади, яъни барча углеводородларнинг (ацетилендан ташқари) термодинамик барқарорлиги ҳарорат ошиши билан пасаяди. Алканлар ва циклоалканларнинг Гиббс энергияси тез, алкен ва аренларники эса секин ошади. Бунинг натижасида турли синф углеводородларининг термодинамик барқарорлиги билан ҳарорат орасидаги нисбати ўзгаради: 227 °С гача бўлган ҳароратда энг барқарорроқ алканлардир, юқорироқ ҳароратда эса алкен, алкадиен ва аренлардир. Демак алканларни алкенларга қайта ишлаш учун юқори ҳароратгача иситишнинг ўзи етарлидир. Аммо алкенлар ҳар қандай ҳароратда иккиламчи реакцияларга масалан полимерланишга беқарордир. Бундан ташқари хатто нисбатан паст ҳароратда термодинамик нуқта–назардан углеводородларнинг элементларга парчаланиши мумкин бўлади. шунинг учун системанинг умумий термодинамик мувозанати вақт ўтиши билан чуқур ўзгаришлар (водород, метан, смола, коксларнинг ҳосил бўлиши.) содир бўладиган томонга силжийди ва вақт системанинг ҳолатини белгиловчи асосий параметрлардан бири бўлиб қолади. Юқори ҳароратли жараёнлар маҳсулотларининг натижавий таркиби маълум даражада кинетик қонуниятлар билан аниқланади. Агар жараённинг мақсади алкенларнинг максимал чиқишини таъминлаш бўлса, унда реакцияни алкенларнинг концентрацияси энг юқори бўлган пайтда тўхтатиш ва системани охириги термодинамик мувозанатга яқинлашишига имкон бермаслик керак.

**Жараённинг кинетикаси ва механизми.** Углеводородларнинг термик реакциялари асосан радикал–занжирли механизм бўйича амалга ошади.

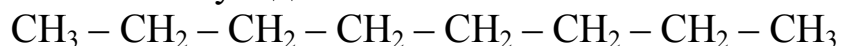
Алканлар термик ўзгаришларининг радикал– занжирли механизми Америкалик кимёгар Ф.Райс томонидан 1934 йилда таклиф қилинган эди. Углеводородларнинг юқори ҳароратли реакциялари назарий асосларини яратишда академик Н.Н. Семёнов томонидан 1958 йилда яратилган занжирли реакцияларнинг умумий назарияси катта аҳамиятга эга.

Молекуляр реакциялар катта аҳамиятга эга эмас, ионли реакциялар эса термик газ фазали нокаталитик жараёнлар шароитида деярли иштирок этмайди, чунки С–С боғнинг гетеролитик парчаланиши  $\approx 1200$  кЖ/ моль энергияни талаб қилса гомолитиги эса  $\approx 360$  кж/молни талаб қилади. Гетеролитик жараёнда энергиянинг катта сарфлари ионларнинг электро-статик ўзаро таъсирини енгиш зарурлиги ва уларнинг сольватланмаган ҳолатдаги барқарор эмаслиги билан белгиланган.

Углеводородларнинг термик парчаланишининг радикал–занжирли жараёни барча занжирли жараёнлар каби учта босқичдан иборат: занжирни инициирлаш, занжирнинг давоми, занжирнинг узулиши.

**Занжирни инициирланиши.** Алифатик углеводородларнинг радикалларга парчаланиши асосан энг кучсиз С–С боғ бўйича амалга ошади. Алканларда С–Н боғларнинг энергияси доимо С–С боғларнинг энергиясидан юқори. Масалан, этан молекуласидаги С–С ва С–Н боғларни узиш учун керак бўлган энергия тегишли равишда 360 ва 410 кж/мольга тенгдир. Бу шуни билдирадики бир хил экспоненциал олди кўпайтирувчилар бўлганда этанинг С–С ва С–Н боғлари бўйича парчаланиш тезликлари константаларининг нисбати  $600$  °С да тахминан  $1 \cdot 10^3$ \* ни ташкил қилади, яъни С–Н боғ бўйича парчаланиш С–С боғ бўйича парчаланишига нисбатан муҳим эмас.

Узун занжирли нормал алканларда С–С ва С–Н боғларнинг узулиш энергияси занжирнинг ўртасида бироз камаяди, аммо биринчиси доимо иккинчисидан анча кам бўлади:



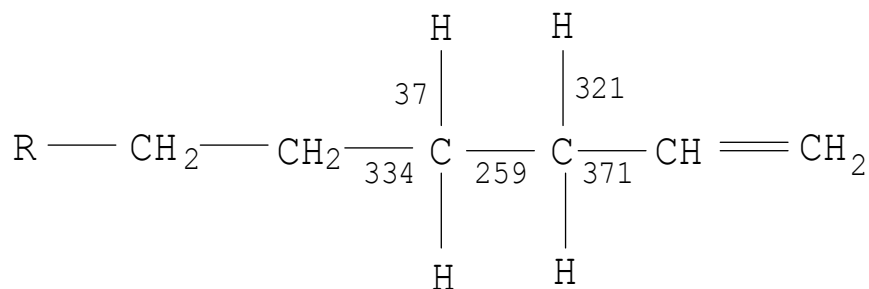
Боғ энергияси С–С кЖ/моль	335	322	314	310	314	322	335	
С–Н	394	373	364	360	360	364	373	394

\* Аррениус тенгламаси  $k = Ae^{-E/RT}$  га биноан  $A$  нинг қиймати деярли бир хил бўлганда константаларнинг нисбати  $e^{\Delta E/RT}$  катталикга тенг бўлади, бу ерда  $\Delta E$ – тегишли реакцияларнинг фаолланиш энергияси фарқи.

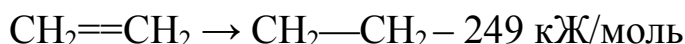
Ҳарорат ошиши билан боғларнинг мустаҳкамлиги орасидаги фарқ камаяди, шунинг учун ўртача ҳарорат ( $400$ – $500$  °С) да углеводород занжирининг узулиши ўртадаги боғларда амалга ошади, юқори ҳароратда эса бу узулиш бошқа боғлар бўйича ҳам амалга ошиши мумкин.

Циклоалканларда С–С боғлар нормал алканларникига қараганда барқарорлиги анча камдир: циклогександа 8 кЖ/мольга, циклопентанда 25 кЖ/мольга.

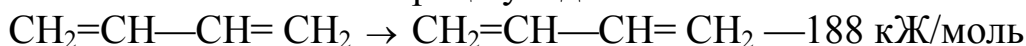
Алкенларга кўшбоғли углерод атомидаги С–С ва С–Н боғлар анча мустаҳкамдир, β-ҳолатда эса алканларга нисбатан анча кучсиздир (рақамлар– кЖ/мольга боғларнинг энергияси):



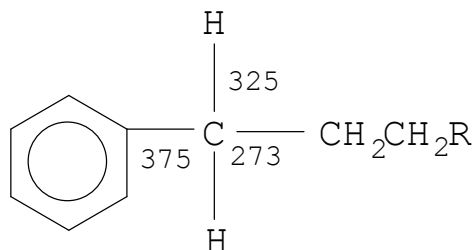
Алкенда σ-боғ сақланган ҳолда π-боғнинг очилиш энергияси 249 кЖ/мольга тенг:



агар кўшбоғ таъсирлашган бўлса π-боғнинг очилиш энергияси тахминан 50 кЖ/мольга камроқ бўлади:

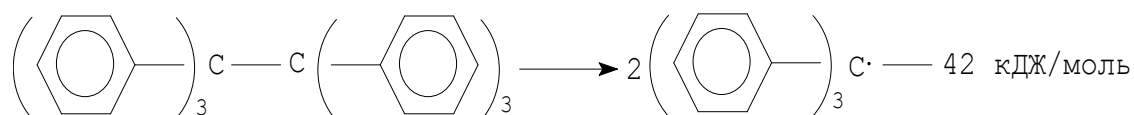


Аренларда С–Н ва С–С боғлар алканлардагига қараганда барқарорроқ бўлади, ароматик ҳалқа билан таъсирлашган боғлар эса кучсизланади. Ҳалқа билан таъсирлашиш боғнинг мустаҳкамлигини кўшбоғ билан таъсирлашишда бўлгани каби камайтиради.

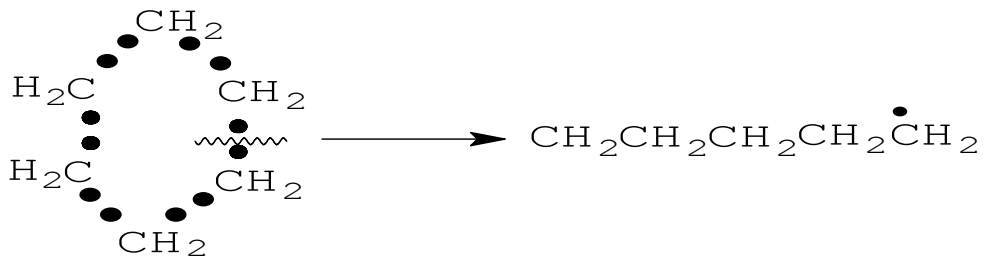
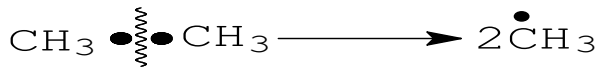


Углеводородда боғнинг гомолитик узулишининг ҳосил бўлаётган радикалларнинг барқарорлигига ҳам боғлиқ бўлади.

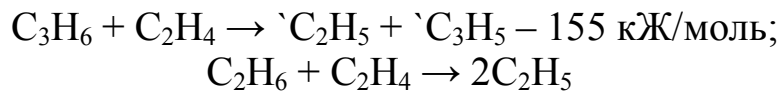
Молекуланинг радикаларига диссоциланиш энергияси боғланиш энергиясидан жуфтлашмаган электроннинг молекуладаги бошқа боғлар билан таъсирлашиш энергияси катталигига фарқ қилади. Масалан гексафенилэтандаги С<sub>алиф</sub>–С<sub>алиф</sub> боғнинг диссоциланиш энергияси атиги ≈ 42 кЖ/ мольга тенг:



Боғнинг гомолитик парчаланишида икки электронли боғ электронларининг турли атомлар орбиталларига ўтиши содир бўлади, бунда иккита радикал ёки бир радикал ҳосил бўлади.

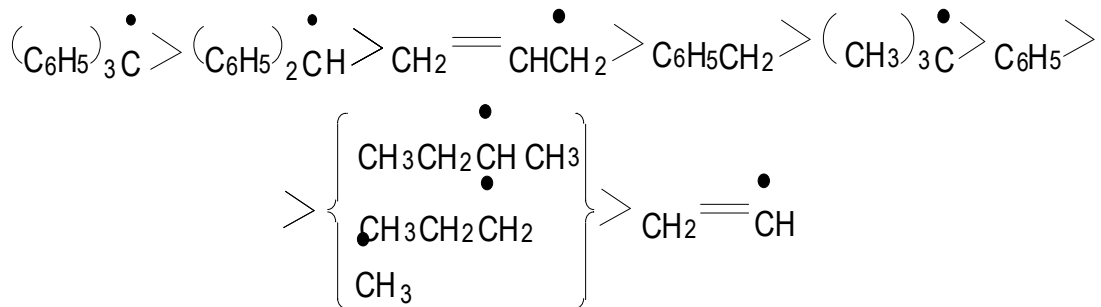


Радикаллар биомолекуляр реакциялар бўйича ҳам ҳосил бўлиши мумкин:



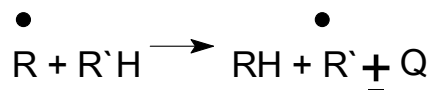
Биомолекуляр жараённинг роли мономолекулярниқига қараганда босимнинг ошиши ва ҳароратнинг пасайиши билан ошади.

**Занжирнинг давом этиши (радикалларнинг реакциялари).** Радикаллар кимёвий жиҳатдан тўйинмаган заррачалар бўлиб, юқори реакция қобилиятга эга. Турли радикалларнинг барқарорлиги қуйидаги қаторга пасаяди:



Радикалларнинг реакция қобилияти эса шундай кетма-кетликда ошади. Радикалларнинг қуйидаги реакцияларни фарқлайдилар.

1. Ўрин олиш (водород атомининг узулиши).

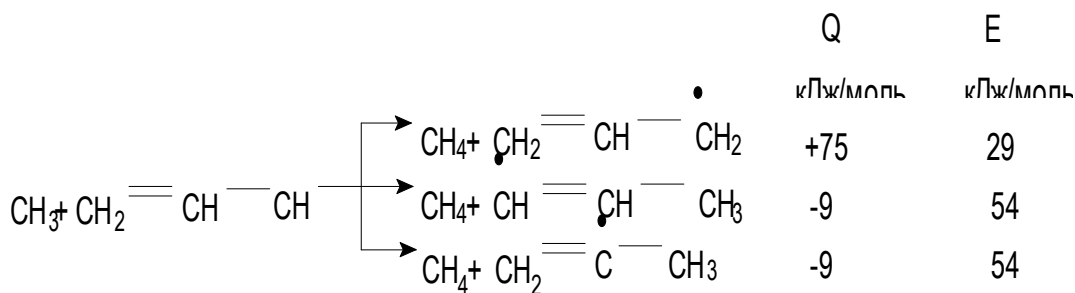


Поляни-Семёнов қоидасига биноан углеводородли радикалларнинг углеводородли молекулалар билан реакцияларининг фаолланиш энергияси  $E_\alpha$  (кЖ/мольга) реакциянинг иссиқлик эффекти Q билан қуйидаги нисбатлар билан боғланган:

$$\text{Экзотермик реакциялар учун } E_\alpha = 48 - 0,25Q;$$

$$\text{Эндотермик реакциялар учун } E_\alpha = 40 + 0,75Q;$$

Метил радикалининг пропилен билан мумкин бўлган бир нечта реакцияларининг фаолланиш энергиясини ҳисоблаш қуйидаги натижаларни олишга имкон берди.



Бир ҳил экспоненциал олди кўпайтирувчилар бўлганда фаоллиниш энергияси орасидаги 25 кЖ/мольга фарқ 700° С тезлик константаларида тахминан 20 мартага тўғри келади, яъни биринчи реакция иккинчиси ва учинчисига қараганда 20 марта тез амалга ошади.

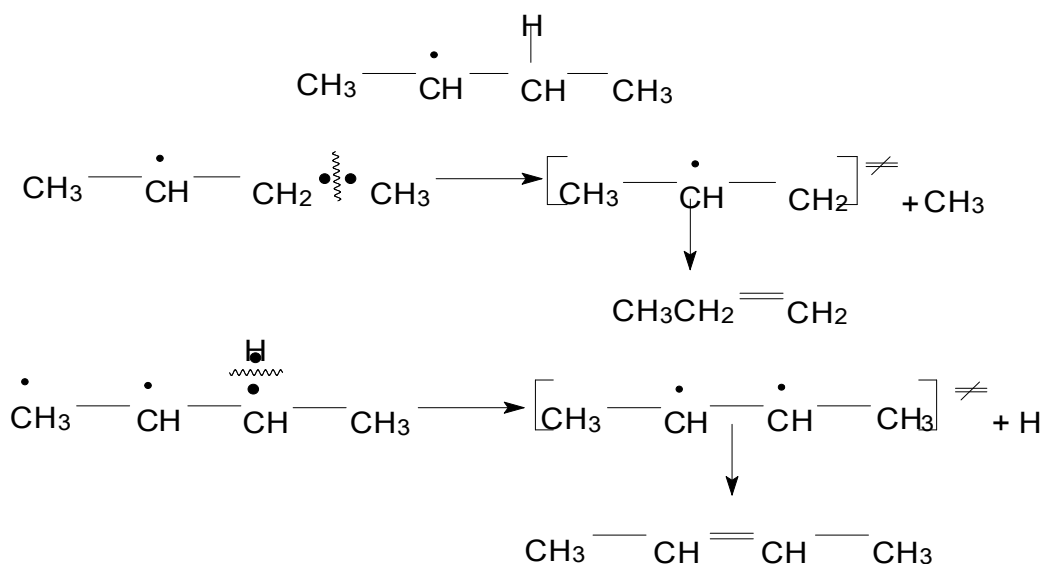
Алкил радикалларнинг алканлар билан реакцияларининг фаоллиниш энергияси  $\text{R} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{RH} + \text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  40–50 кЖ/мольни ташкил қилади.

Турли водород атомларини радикаллар билан тортиб олиш реакцияларининг фаоллиниш энергиясини билиб туриб берилган ҳароратда реакция тезликларининг константаларини ва уларнинг нисбатини аниқлаш мумкин. Нисбий тезликни молекуладаги бирламчи, иккиламчи ва учламчи водород атомларининг сонига кўпайтириб, тегишли радикалларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллигини топиш мумкин. *n*-бутан ҳамда 600° С ҳароратда бирламчи ва иккиламчи бутил радикаллари ҳосил бўлиш эҳтимоллигининг нисбати 3:4 га тенг бўлади. Оддий алканлар учун ҳисоблаб чиқилган маълумотлар деярли тажриба маълумотлар билан тўғри келади.

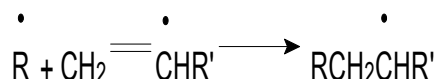
2. Тўйинмаган молекулалар ва молекуляр массаси кичикроқ бўлган янги эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши билан радикалларнинг парчаланиши.

Парчаланиш асосан жуфтлашмаган электронли углерод атомига нисбатан β-ҳолатда жойлашган энг кучсиз боғ бўйича боради. (β-қоида).

Углеводородларнинг β-парчаланиш реакциялари эндотермикдир. Йирик радикаллар (C<sub>3</sub> ва ундан юқори парчаланишининг фаоллиниш энергияси 110–170 кЖ/мольни ташкил қилади. Қуйи радикаллар CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> парчаланишга барқарордир. Агар тармоқланмаган иккиламчи алкил радикалининг парчаланиши бир неча йўналишда амалга ошиши мумкин бўлса, унда энг катта молекуляр массали радикал ҳосил бўладиган жараён энергетик жиҳатдан энг қулай бўлади.

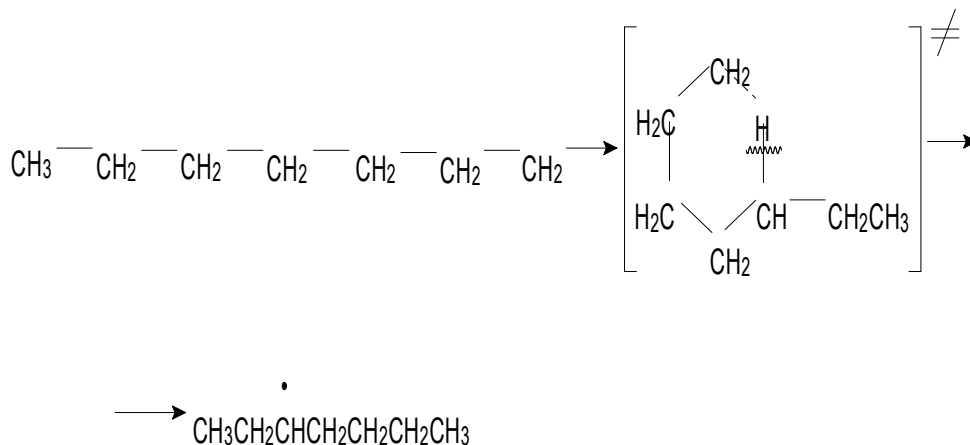


3. Радикалнинг қўшбоғга бирикиши ( $\beta$ -парчаланишига тескари бўлган реакция):

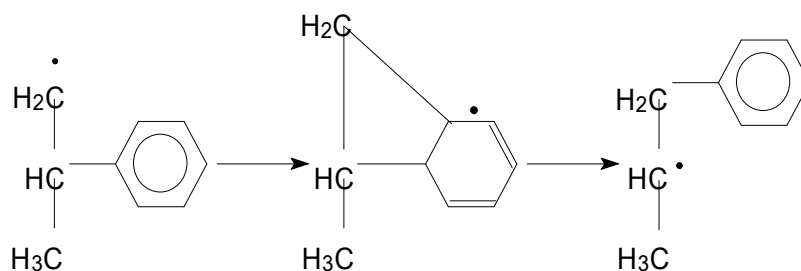


Қўшбоғга радикалларнинг бирикиши иссиқлик ажралиши билан (76 – 105 кЖ/моль) амалга ошади. Поляни–Семёнов қоидаси бўйича ҳисоблаб чиқилган фаолланиш энергияси 22 – 29 кЖ/мольни ташкил қилади.

4. Эркин радикалларнинг изомерланиши. Фараз қилишларича изомерланиш ҳалқали оралиқ ҳолат орқали амалга ошади.



Радикалларнинг 1,5-изомерланишидан ташқари 1,4-, 1,6- ва 1,7-изомерланишлари ҳам содир бўлади. Уч ва тўрт аъзоли цикллар жуда кучлаланган, шунинг учун алкил радикалларининг 1,2 ва 1,3-изомерланишларини деярли амалга ошириб бўлмайди. Алкил радикалларнинг изомерланиши унча катта бўлмаган мусбат иссиқлик эффекти билан амалга ошади. Жараённинг фаолланиш энергияси 50–90 кЖ/мольни ташкил қилади. Аренлар учун фенил радикалининг 1,2-ўтиши кузатилади:

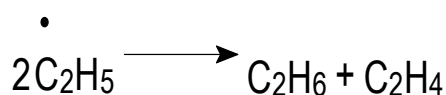


**Занжирнинг узилиши.** Занжирнинг узулиши куйидаги реакциялар билан амалга оширилади.

1. Радикалларнинг рекомбинацияси,



2. Радикалларнинг диспропорционирланиши (радикалларнинг ҳосил бўлиш биомолекуляр реакциясига тескари бўлган жараён):



Бу реакцияларнинг фаолланиш энергияси нолга тенг. *n*-бутан термик крекингининг радикал занжирли реакциясининг зохирий энергияси 245 кЖ/мольни ташкил қилади.

**Радикаллар реакциялари тезликларининг нисбати.** Ҳарорат 280 °С дан юқори бўлганда алкил радикалларнинг β-парчаланаш реакцияларнинг тезлиги ўрин олиш тезлигидан катта бўлади, шу сабабли узун алкил радикаллари крекиннга учрайди.

Радикалларнинг алкенлар билан реакцияси учун мономолекуляр парчаланашнинг бирикиш ва ўрин олишнинг бимолекуляр жараёнлари орасида рақобат бўлиши мумкин. Реакциянинг йўналиши ва тезлиги бу ҳолда кўп даражада босим билан белгиланади: 727 °С дан юқори бўлган ҳароратда ва 0,1 МПа босимда бимолекуляр реакциялар деярли амалга ошмайди. 427° С ҳароратда ва худди шундай босимда бимолекуляр реакциялар содир бўлади, аммо секин уларнинг тезлиги парчаланаш тезлигидан тахминан 7 марта кам. 427 °С ҳароратда ва бир МПа босимда бимолекуляр реакциялар устун бўлади.

CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> ва C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> –CH<sub>2</sub> радикалар термик жараёнлар шароитида парчаланмайди. Улар учун фақат бимолекуляр реакциялар аҳамиятлидир.

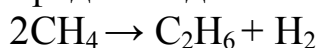
## 13.2–§. Газли фазада углеводородларнинг термик ўзгаришлари

**Алканларнинг ўзгаришлари.** Алканларнинг термик реакциялари куйи алкен ва алканларга олиб келади. Алканларнинг термик парчаланishi натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларнинг таркиби бўйича

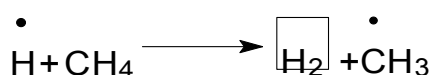
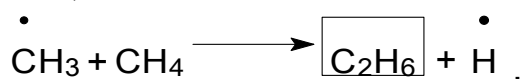


тажриба маълумотлар реакциянинг радикал занжирли механизми билан яхши тушунтирилади.

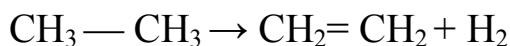
Метан термик барқарордир. Унинг термик деструкцияси термодинамик нуқтаи – назардан 560 °С да юқори бўлган ҳароратда содир бўлиши мумкин. Аммо сезиларли тезлик билан реакция 1000 °С юқори бўлган ҳароратда амалга ошади. Асосий маҳсулотлар бўлиб этан, этилен, ацетилен, углерод ва водород ҳисобланади. Бирламчи реакцияни стехнометрик тенглама билан ифодаланади:



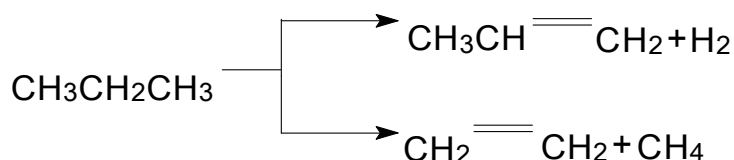
Реакция занжирли бўлиб қўйидаги схема бўйича ривожланади (охирги маҳсулот миқёсида):



Этан метанга нисбатан барқарорроқдир: унинг деструкцияси ҳарорат тахминан 500 °С бўлганда бошланади. 800 °С да реакция анча катта тезлик билан боради:



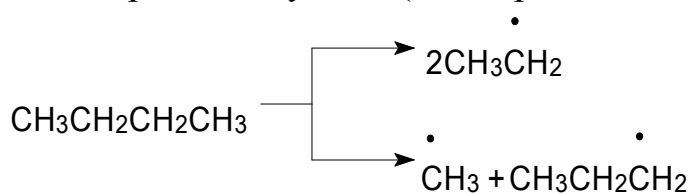
С–С боғ бўйича парчаланиш камроқ даражада боради. Пропан 450 °С ҳароратда икки хил йўналишда парчланади:



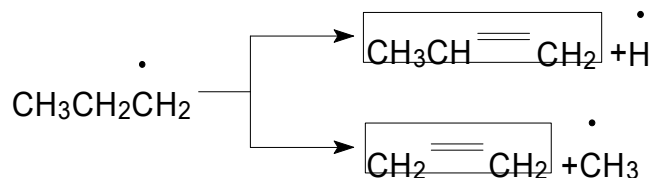
Бутандан бошлаб алканларнинг С–С боғ бўйича парчаланиши устувор бўлади. Алканлар термик крекингининг нисбий тезлиги молекуляр массанинг ошиши билан ошади, бу молекула ўртасидаги С–С боғларнинг диссоцияланиш энергиясининг камайиши ва диссоцияланиш энергияси паст бўлган С–С боғлар сонининг ошиши билан тушунтирилади:

Молекулада углерод атомларининг сони	5	6	7	8	10	12	20
Крекингни нисбий тезлиги	1	4	9	10	32	46	120

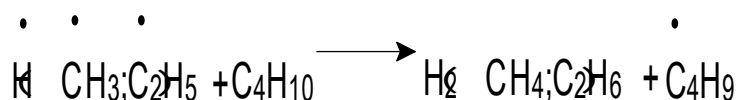
*n*-бутаннинг термик крекингини қўйидаги схема билан ифодалаш мумкин. Аввал энг кучсиз жойда С–С боғнинг узулиши ҳисобига бирламчи эркин радикаллар ҳосил бўлади (занжирнинг инициирлаш):



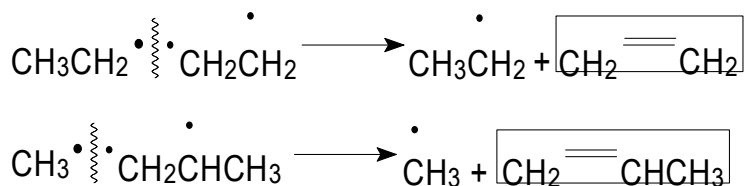
Сўнгра жараён иккита мумкин бўлган йўналиш бўйича ривожланади. Биринчи йўналиш бўйича йирик, нисбатан беқарор радикаллар ( $C_3$  ва ундан юқори)  $\beta$ -қоида бўйича ўз-ўзидан парчаланиб анча барқарор бўлган метил ва этил радикаларини ёки водород атомларини ва тегишли алкен молекулаларини ҳосил қилади:



Иккинчиси бўйича парчаланишига барқарор, аммо жуда реакция қобилияти кучли бўлган метил ва этил радикалари ҳамда водород атомлари дастлабки молекулалар билан реакцияга киришиб улардан водород атомини узиб олади:

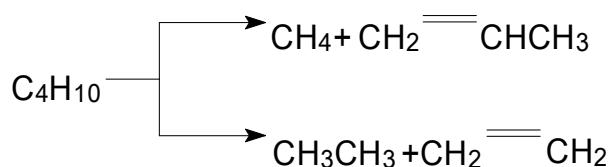


Натижада водород, метан, этан ва бутил радикалари ҳосил бўлади. Бутил радикалари кейинчалик  $\beta$ -қоида бўйича парчаланadi:

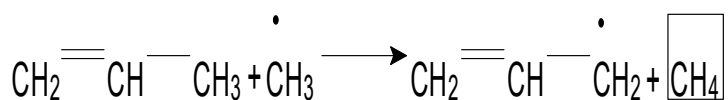


Бунда ҳосил бўладиган майда радикаллар дастлабки молекулалар билан таъсирлашади ва занжирли жараён ривожланади. Занжирнинг узулиши радикалларнинг рекомбинация ва диспропорционирланиш йўли билан амалга ошади.

Занжирли реакция маҳсулотларининг асосий қисми занжирнинг ривожланиш босқичида ҳосил бўлади, шунинг учун  $n$ -бутан крекингининг умумий жараёнини иккита параллел реакцияларнинг системаси билан ифодалаш мумкин.



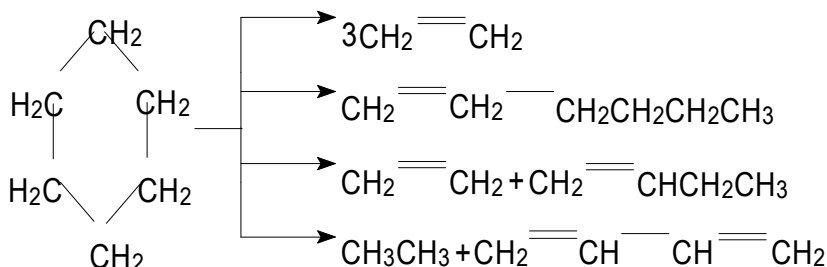
$C_3 - C_5$  алканларнинг термик парчаланиши жараёни чуқурлашганда пропиленнинг тўпланиши туфайли ўз-ўзидан тўхтаб қолади. Ҳосил бўлган пропилен занжирни олиб борувчи фаол радикаллар билан таъсирлашиб фаоллиги кам бўлган аллил радикалини ҳосил қилади:



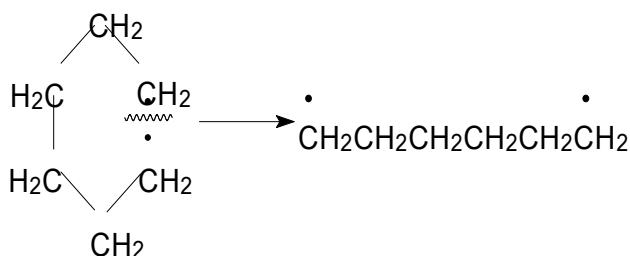
C<sub>6</sub> ва ундан юқори бўлган алканларнинг термик парчаланиши жараён чуқурлашиши ошиши билан қўшбоғга нисбатан β-ҳолатда кучсизланган С–С боғни сақлаган алкенларнинг ҳосил бўлиши натижасида тезлашади бу эса инициирлаш тезлигининг ошишига олиб келади.

**Циклоалканларнинг ўзгаришлари.** Циклоалканларни элементларгача парчалаш ва циклопентанларни циклопентадиенларгача циклогексанларни эса аренларгача дегидрогенлаш термодинамик нуқтаи –назардан энг қуллайдир. Аммо С–Н боғлари бўйича парчаланишни талаб қиладиган бу реакцияларнинг тезлиги С–С боғлар бўйича крекинг тезлигига қараганда бир неча поғона паст бўлади. Шунинг учун циклоалканлар крекингининг асосий маҳсулотлари бўлиб қуйи алкан ва алкенлар, диенлар ва водород ҳисобланади.

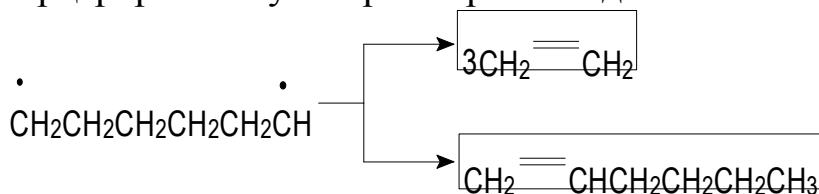
Алмашинмаган циклоалканлар қуйидаги йўналишлар бўйича парчланади:



Молекуланинг бирламчи парчаланиши С–С боғларнинг бири бўйича бирадикал ҳосил бўлиши билан амалга ошади:

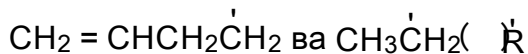
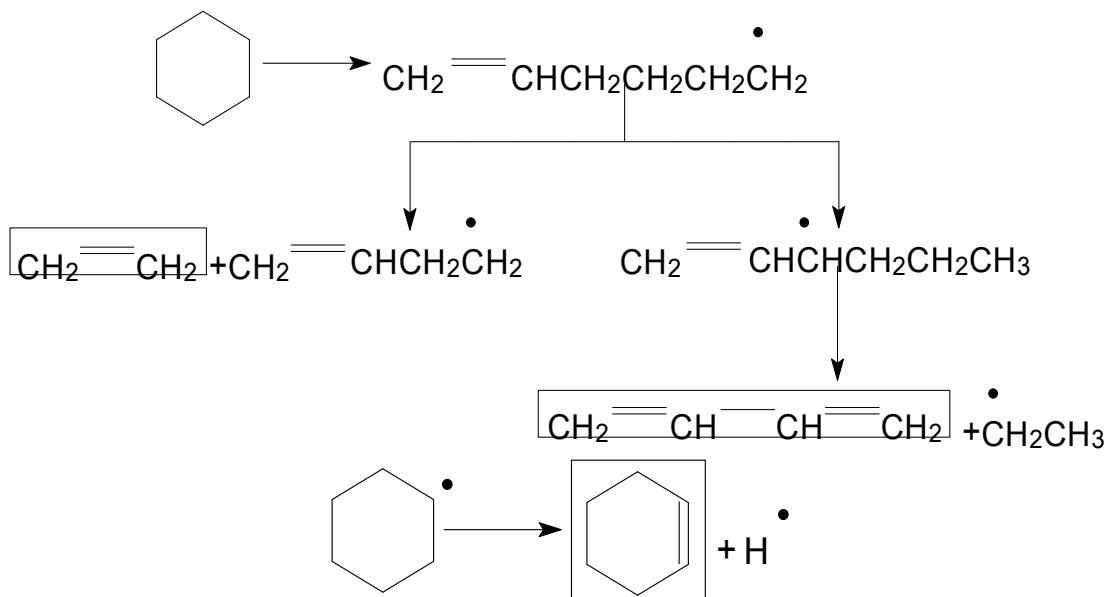
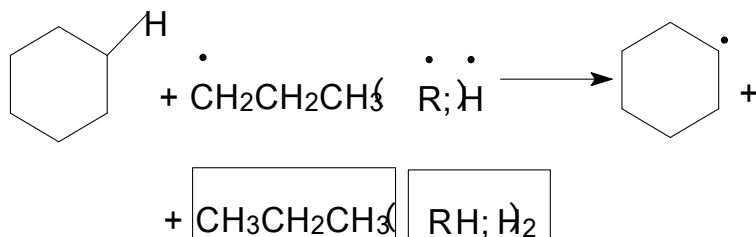


Бирадикал барқарор молекулаларга парчланади:



Реакция занжирли бўлмаган механизм бўйича амалга ошади. Инициирлаш босқичга юқори энергетик сарфлар ва занжирни давом этадиган паст энергетик реакцияларнинг йўқлиги туфайли реакциянинг тезлиги кичик бўлади.

Қўшбоғ билан таъсирлашган сусайган С–С боғни сақлаган алкенларнинг тўпланиши радикал занжирли жараёни инициирлайди:



радикаларнинг барқарорлашиши дастлабки молекуладан водород атомларини тортиб олиш йўли билан амалга ошади (реакция (1)). Бунда улар тегишли равишда 1-бутен ва этанга айланадилар. Бундан ташқари, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> радикали водород ажратиб этилленни ҳосил бўлиши билан барқарорлашиши мумкин. Водород атоми ҳам дастлабки молекулага ҳужум қилиб H<sub>2</sub> молекула ҳолида ажралиб чиқади. (1) реакция бўйича ҳосил бўлган циклогексил радикал (2) реакция бўйича ўзгаради. (1) ва (2) реакцияларнинг алмашилиб келиши занжирли жараённи ифодалайди.

Циклогексил радикалнинг C–H β– боғлари бўйича парчаланиш дегидрогенлашга олиб келади (реакция 3).

Алкилциклоалканлар радикал–занжирли механизм бўйича парчланади. Занжирнинг пайдо бўлиши ён занжирда C–C боғнинг узулиши ёки CH<sub>3</sub> радикалнинг циклоалканларнинг метил ҳосиларидан узулиши билан содир бўлади.

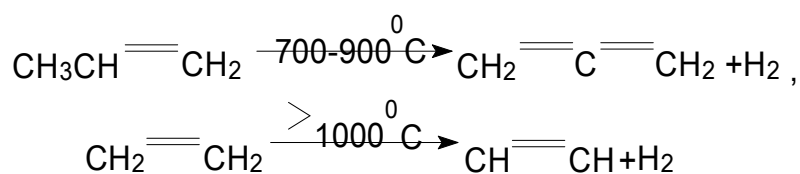
Бициклик нафтенлар ҳам децикиланишга, крекинга ва дегидрогенлашга учрайдилар.

**Алкенларнинг ўзгариши.** Алкенлар дастлабки нефт фракцияларида сақланади ва алкан ҳамда циклоалканларнинг деструкциясида ҳосил бўлади: уларнинг термик ўзгаришлари реакциянинг охириги маҳсулотлари таркибини белгилайди. Шунинг учун алкенлар термик ўзгаришларининг қонуниятларини ўрганиш муҳим аҳамиятга эга.

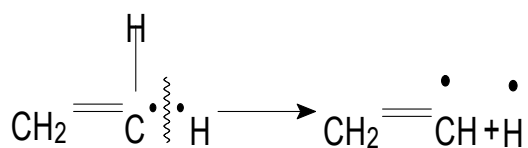
Термик жараёнлар шароитида 450–500 °С ҳароратда термодинамик нуқтаи-назардан алкенларни қуйи алкенлар, алкадиенлар ва алканларгача парчаланиш, аренларни ҳосил қилиш анча юқори ҳароратларда эса ацетиленни ҳосил бўлиш реакциялари содир бўлиши мумкин.

Қуйи алкенлар (этилен, пропилен) термик крекинг ва пиролиз шароитида қуйидаги ўзгаришларга учрайди.

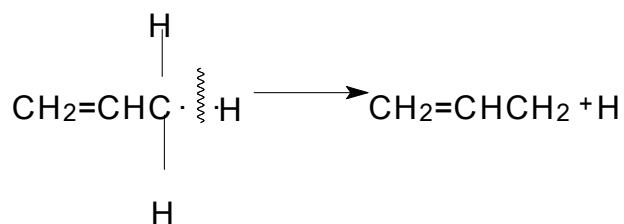
### 1. Дегидрогенлаш



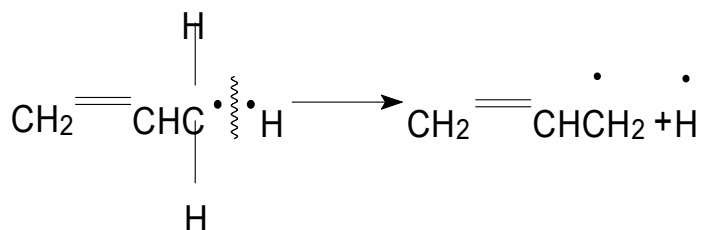
Реакция механизми – радикал – занжирли, этиленни пиролизлаш реакциясини иницирлаш С–Н нинг α-боғлари узулиши йўли билан амалга ошади, шунинг учун юқори ҳароратни талаб қилади:



Пропилен анча кучсиз бўлган С–Н нинг β-боғи бўйича парчаланеди:

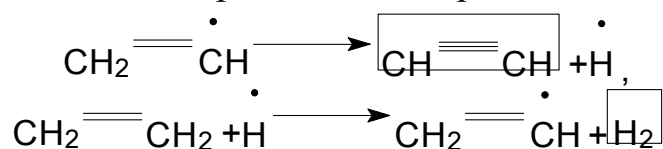


Бундан ташқари, ҳосил бўлаётган аллил радикали жуфтлашмаган эллектроннинг кўшбоқ π-электронлари билан таъсирлашиши ҳисобига барқарорлашади.



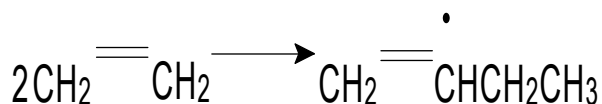
Шунинг учун пропиленнинг парчаланиши анча осонроқ шароитларда содир бўлади.

Занжирнинг звеноси иккита реакциядан таркиб топган:

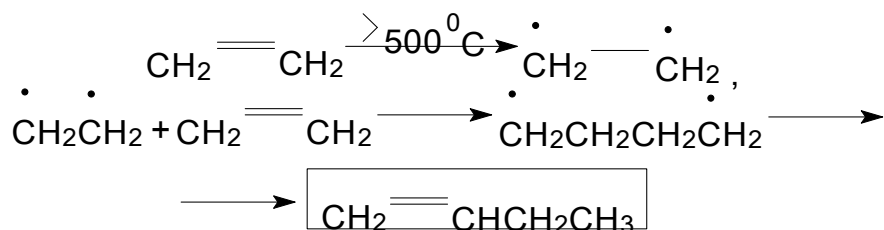


Шунга ўхшаб аллил радикали аллен ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ) га айланади

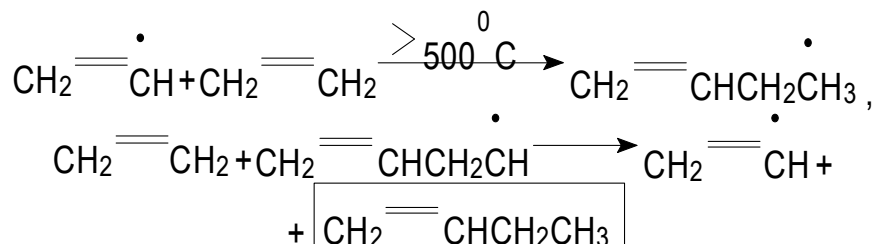
**2. Полимерланиш.** Реакция термодинамик нуқтаи-назардан атмосфера босими остида  $500^\circ\text{C}$  гача бўлган ҳароратда, босим остида эса анча юқорироқ ҳароратда, содир бўлиши мумкин.



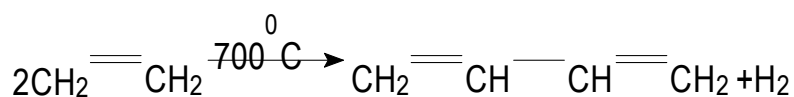
Жараён оралиқ би-радикаллар ҳосил бўлиш орқали боради:



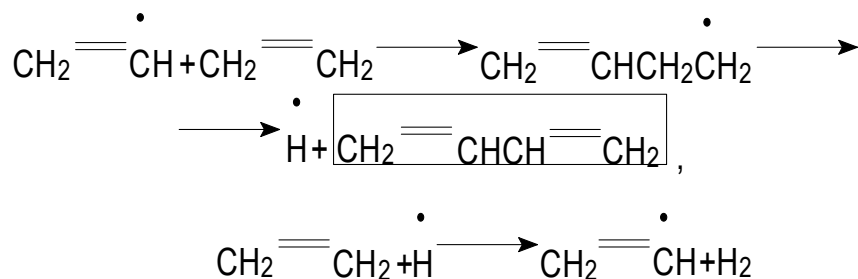
Радикал – занжирли механизм ҳам бўлиши мумкин:



**3. Дегидроконденсацияланиш:**



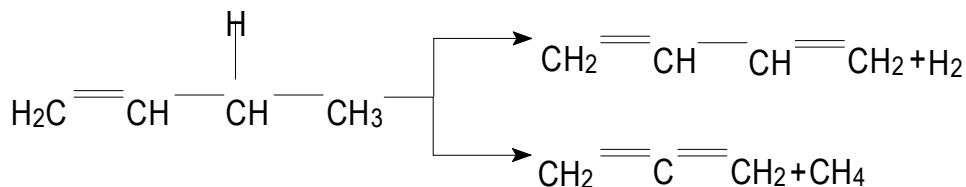
Реакция механизми– радикал– занжирли:



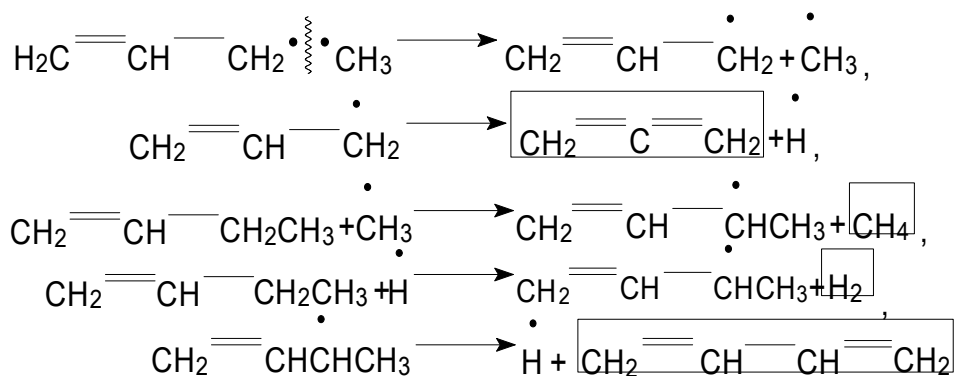
Дегидрогенланиш, полимерланиш ва дегидроконденсацияланиш реакцияларининг нисбати ҳарорат ва босимга боғлиқ бўлмайди. Ҳарорат ошиши ва босимнинг пасайиши билан ацетиленнинг ҳосил бўлиши ошади (дегидрогенлаш реакцияси). Нисбатан паст ҳароратда ва юқори босимда

қуйи алкенларнинг полимерланиши боради. Оралиқ шароитларда эса дегидроконденсациялаш реакцияси боради.

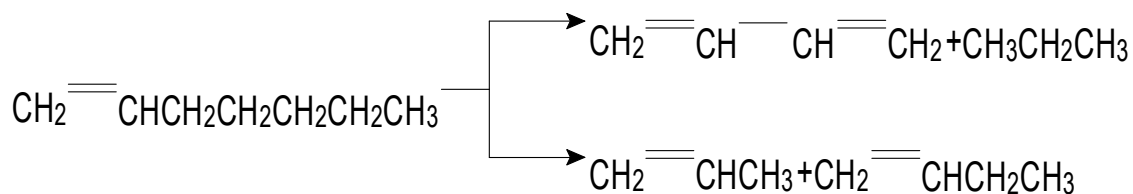
C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> алкенлар кўрсатилган реакциялардан ташқари энг кучсиз бўлган β–боғнинг (C–C ёки C–H ) узилиши билан борадиган крекингга учрайдилар:



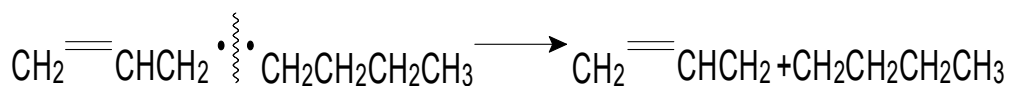
Реакция механизми– радикал –занжирли:



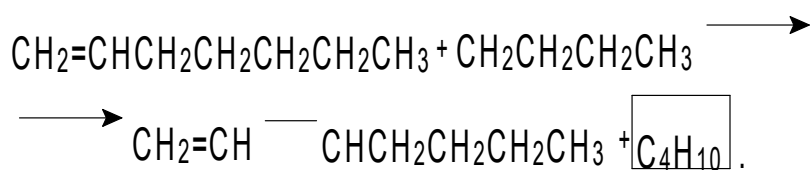
Юқори алкенлар 400–450 °С ҳароратда дегидрогенлаш, полимерлаш ва дегидроконденсациялар реакцияларида деярли иштирок этмайди. Асосан C–C нинг β–боғлари бўйича парчаланиб алкан ва диен ёки молекуляр массаси кичикроқ бўлган алкенларни ҳосил қилади:



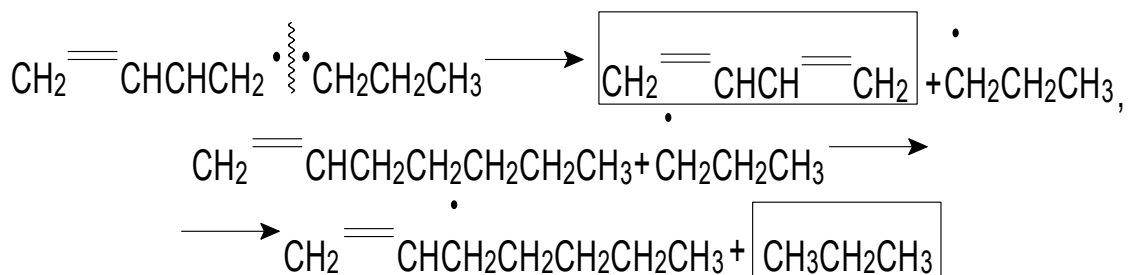
Молекуланинг бирламчи парчаланиши энг кучсиз C–C нинг β – боғ бўйича содир бўлади.



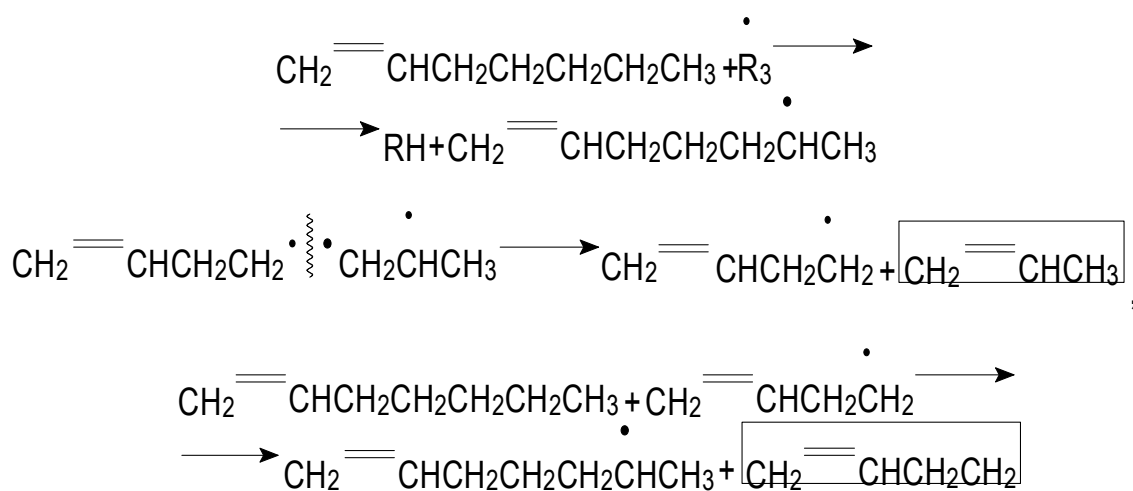
Ундан сўнг аллил водород атоми узиш йўли билан занжирни узатиш жараёни кузатилади.



Занжир зеноси қуйидаги реакциядан иборат:



$\beta$ - $\gamma$ - ва бошқалар ( $\alpha$  ташқари) C–H боғларнинг энергиясидаги фарк тегишли C–C боғларникига қараганда анча кичикроқ, шунинг учун занжирни узатиш нафақат аллил балки исталган иккиламчи водород атомини узиш йўли билан бориши мумкин. Бошқа водород атомларининг узилиш эҳтимоллиги алкен занжирининг узунлиги ошиши билан ошади :



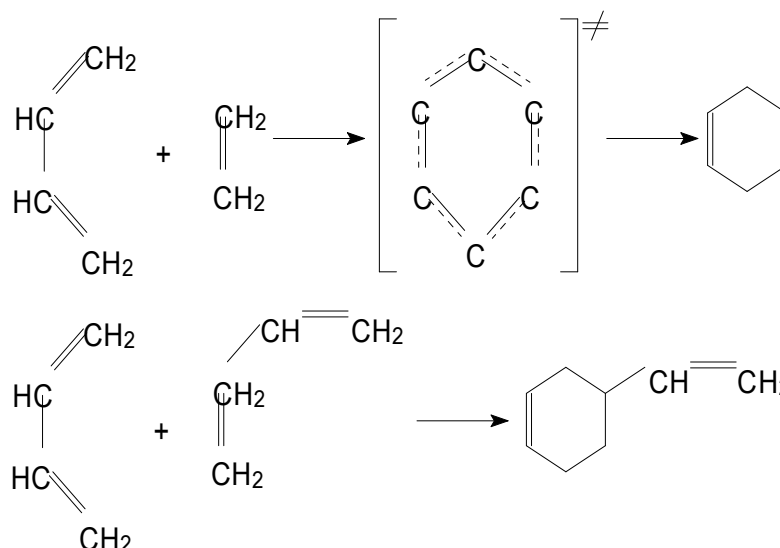
Алкен крекинги охири маҳсулотларининг таркиби радикалларнинг мумкин бўлган изомерланишига ҳам боғлиқ бўлади.

Шундай қилиб юқори алкенларнинг крекингининг занжирли жараёни маълум даражада қўшбоғнинг борлигига қарамасдан содир бўлади.

Циклоалкенлар алкенларга қараганда анча барқарорроқдир. Циклогексен 600 °С гача барқарордир, ундан юқори ҳароратда занжирли бўлмаган механизм бўйича бирадикал орқали парчаланadi ёки занжирли йўл билан бензолга дегидрогенланади.

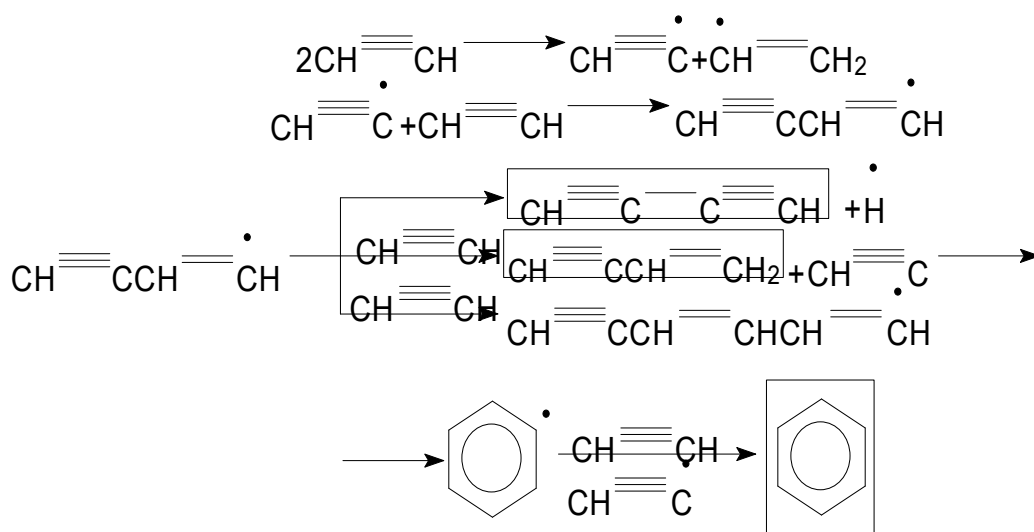
**Алкадиен ва алкинларнинг ўзгаришлари.** Нисбатан юқори бўлмаган ҳароратда (400<sup>0</sup> С дан паст ) ва атмосфера босимга яқин ёки ундан юқори бўлган босимда алкадиенлар бошқа синф бирикмаларига қараганда реакцион қобилияти кучлироқдир. Реакциянинг асосий йўналиши молкуляр механизм билан борадиган диен синтезидир:





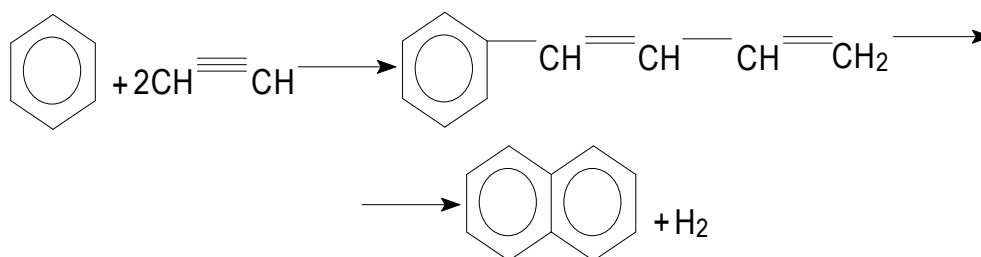
700 °C дан юқори бўлган ҳароратда ва атмосфера босими остида диен синтези унча кўп бўлмаган даражада амалга ошади, радикал –занжирли ўзгариш асосий аҳамият касб этади. (крекинг, дегидроконденсация ва бошқалар.)

Ацетиленнинг занжирли парчаланишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Алкадиенлар ва ацетиленнинг термик ўзгариши натижасида катта молекуляр массали ўта тўйинмаган бирикмалар ва аренлар ҳосил бўлади.

Аренлар ва алкенлар (алкинлар)нинг конденсацияланишидан алмашинган ва поликонденсирланган аренлар ҳосил бўлади:

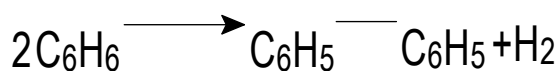


Алкен ва алкадиенларнинг дегидроконденсацияси, ўта тўйинмаган бирикмаларнинг диен синтези ва циклозацияси нефт фракциялари углеводородларнинг термик ўзгаришлари маҳсулотларининг ароматлашишига олиб келадиган оралик боскичлар бўлиб ҳисобланади.

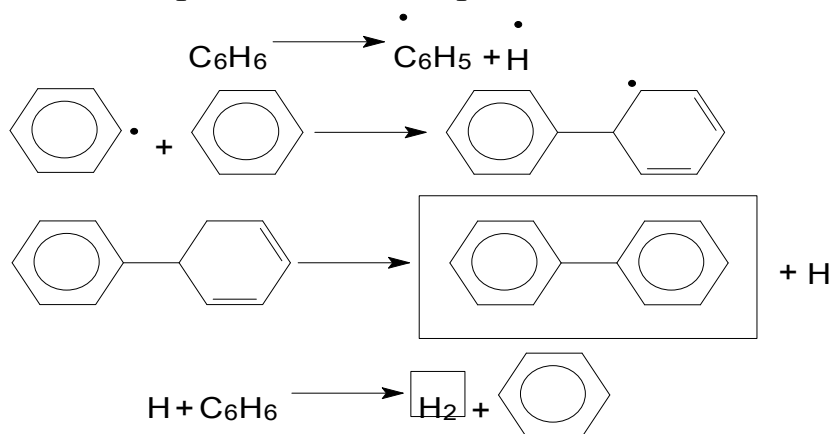
**Аренларнинг ўзгаришлари.** Аренларнинг термик барқарорлиги уларнинг тузилишига қараб кучли ўзгаради. Алмашинмаган ва метилалмашган бензол ва нафталинлар алканларга қараганда анча барқарордир. Термодинамик нуқтаи-назардан алмашинмаган аренларнинг элементларгача парчаланиши, жуда юқори ҳароратда эса арен ҳалқасининг очилиши содир бўлиши мумкин.

Аммо жуда юқори ҳароратда содир бўладиган электрокрекингни назарга олмаса алмашинмаган аренлар деярли фақат дегидроконденсацияга дучор бўладилар. Ҳалқа билан таъсирлашган С-С боғли алкилалмашинган аренлар алканларга қараганда тезроқ парчаланадилар. Бу молекуладаги боғлар орасидаги энергиянинг тақсимланиши билан тушунтирилади. Алкиларен углеводородлари ўзгаришининг асосий йўналиши бўлиб алкан занжирларининг крекинг ва деалкиллаш ҳисобланади.

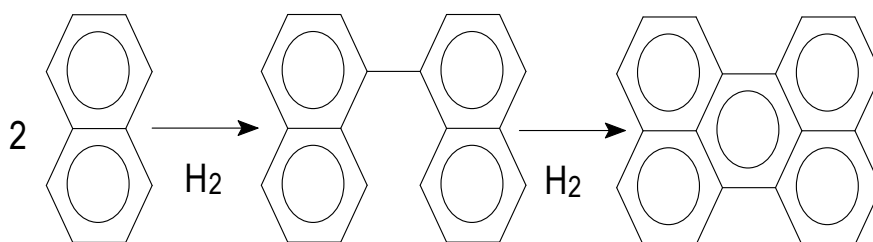
Термик жараёнлар шаротида дифенил ва водородни ҳосил қилиш билан борадиган бензолнинг дегидроконденсацияси, амалга оширилади:



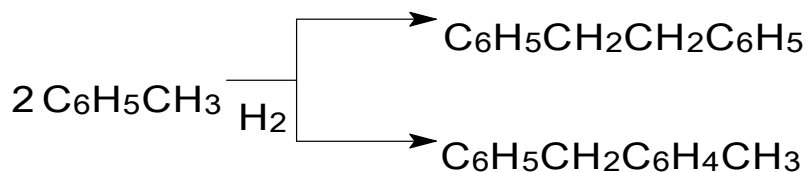
Реакция механизми радикал – занжири:



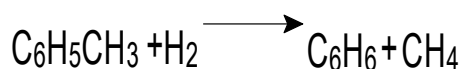
Нафталиннинг дегидроконденсацияси ҳам худди шундай содир бўлади:



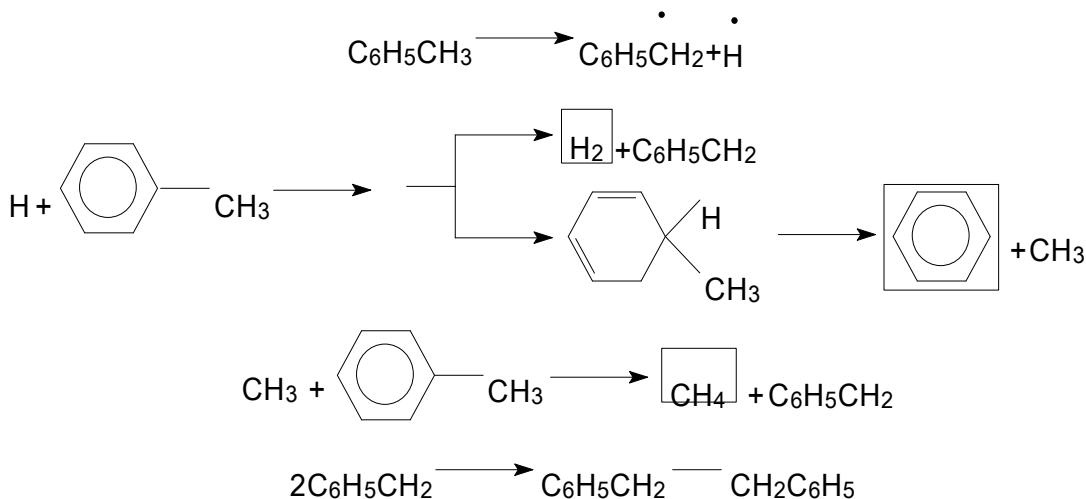
Аренларнинг дегидроконденсацияланиш реакцияси алкенларнинг диен синтези ва дегидроконденсацияси билан бирга термик крекинг ва пиролиздаги кокс ҳосил қилиш жараёнларининг асосида ётади. Тoluол, ҳам бензол каби дегидроконденсацияга учрайди.



Дегидроконденсацияда ажралиб чиққан водород ҳисобига қисман деметиллаш боради:

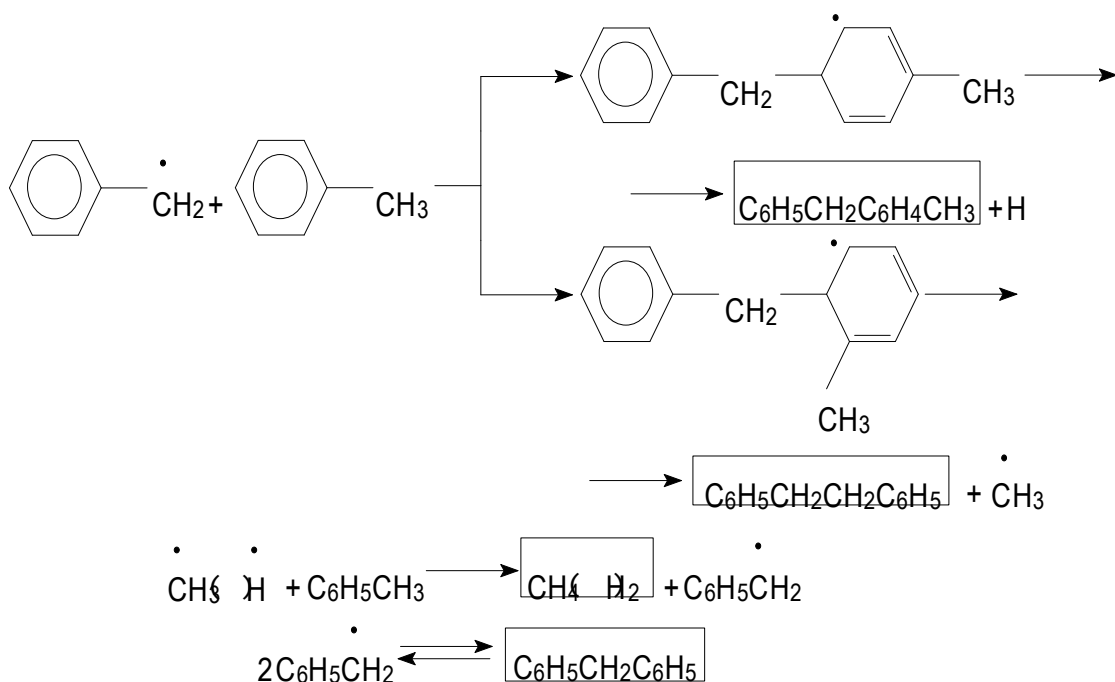


Бошланғич даврда толуолнинг ўзгариши катта бўлмаган тезлик билан боради, чунки радикалли реакция занжирли бўлмаган йўл билан боради:

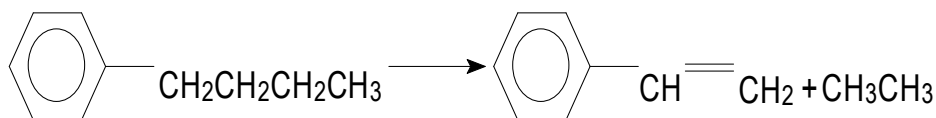


Бензил радикали ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$ ) нинг фаоллиги кам ва у асосан дибензил ҳосил қилиш билан борадиган рекомбинация реакцияларига киришади бунинг натижасида занжир узилади.

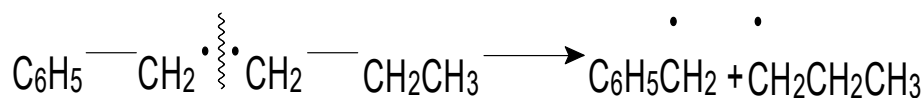
Жараён чуқурлашгани сари дибензил концентрацияси ошади. Дибензилда алифатик С–С боғининг парчаланиши ҳамда занжирли механизмнинг ривожланиши ҳисобига толуолнинг ўзгариш тезлиги ошади:



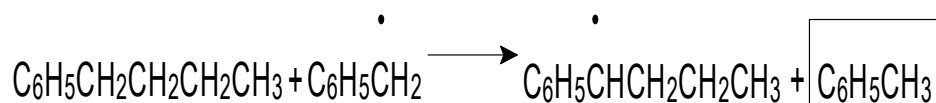
Узун ён занжирли аренларнинг алкил ҳосилалари термик жараёнлар шароитида алкил занжирларининг парчаланишга дучор бўлади:



Реакцияни инициирлаш ароматик ҳалқа билан таъсирлашган энг кучсиз С-С β- боғнинг узулиши билан амалга ошади:

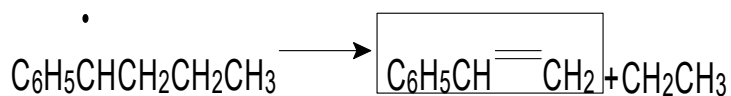


Фаоллиги кам бўлган бензил радикалининг дастлабки углеводород билан реакцияда алкан занжирининг α-углерод атомидан энг бўш боғланган водород атомининг узулиши содир бўлади:



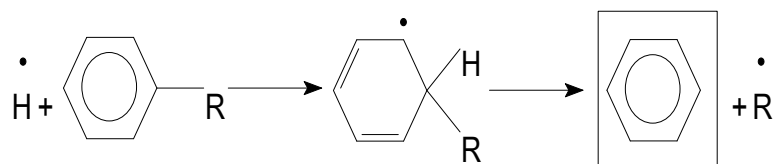
Фаол алкил радикали (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) таъсирлашганда ён занжирдаги хохлаган водород атомининг узулиши содир бўлиши мумкин.

Янги ҳосил бўлган радикалнинг парчаланиши алкен ўринбосарли ареннинг ва паст молекулали алкил радикалининг пайдо бўлишига олиб келади:



C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> радикалининг даслаки углеводород билан реакцияси уни охириги маҳсулот C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> га айлантириб занжирнинг охирида бўлади. радикалларнинг С-Н β – боғи бўйича парчаланишда водород ажралиб

чиқади. Водород атомининг арен ҳалқасига бирикиши алкил ареннинг деалкилланишига олиб келади:



Шундай қилиб, алкиларенларни термик ўзгаришларнинг асосий маҳсулотлари бўлиб стирол, алкан, алканли занжир крекингининг бошқа маҳсулотлари ҳамда кам миқдорда толуол ва бензол ҳисобланади.

**Углеводородлар аралашмаларнинг ўзгаришлари.** Системада содир бўладиган реакциялар доимо бир–бири билан боғлиқ. Аралашманинг радикал–занжирли ўзгаришларини инициирлаш тезлигини сусайган С–С β–боғларини сақлаган алкен ёки алкиларенлар каби энг беқарор компонентларни радикалларга парчаланиш реакциялари белгилайди. Инициирлаш занжирли жараённинг энг энергияни кўп талаб қиладиган босқичидир. Радикалларнинг кейинги ўзгаришлари унча катта бўлмаган фаолланиш энергияси билан содир бўлади. Инициирлаш тезлигининг ошиши туфайли углеводородлар аралашмасининг термик парчаланиши кўп ҳолларда индивидуал бирикмаларнинг парчаланишига қараганда каттароқ тезлик билан амалга ошади. Айрим углеводородлар инициирлаш тезлиги кичик бўлганлиги учун соф ҳолда занжирли бўлмаган йўл билан парчаланса аралашмада улар занжирли механизм билан ўзгариши мумкин. Шундай қилиб, углеводородлар аралашмасининг термик реакциялари асосан занжирли йўл билан амалга ошади.

Радикалларнинг ҳосил қилувчи бензол, толуол, этилен пропилен каби углеводородларнинг бошқа углеводородлар (алканлар, циклоалканлар;) билан аралашмасининг крекингини кучли секинлаши кузатилади.

Масалан, фенил радикали бензолнинг парчаланишига бензол молекуласига бирикиб дифенил радикалини ҳосил қиладди:



Агар бензол алканлар билан аралашмада бўлса фенил радикали учун бундай реакция ҳам мумкин бўлади:



Фенил радикалининг алкан билан ўзаро таъсир тезлиги, бензол билан ўзаро таъсир тезлигидан юқори бўлганлиги сабабли бензол деярли сарфланмайди.

Занжирни ривожланиш босқичида углеводородларнинг ўзаро таъсири натижасида углеводородлар аралашмасининг термик парчаланиш

маҳсулотларининг таркиби индивидуал моддаларнинг парчаланиш маҳсулотларидан фарқ қилади.

### 13.3–§. Пиролиз

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

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

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

2) алкенлар ўзгаришининг иккиламчи реакциялари полимерланиш ва конденсацияланиш:

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

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

Ҳароратнинг ошиши фаолланиш энергиясининг қийматлари анча юқори бўлган реакцияларни тезлаштиради, бунинг натижасида радикалларнинг турли реакциялар орасидаги нисбат ўзгаради. Энергияни кам талаб қиладиган бирикиш реакцияларига нисбатан радикаллар парчаланишининг энергияни кўп талаб қиладиган реакцияларнинг ахамияти ошади. Алкенлар ўзгаришларининг иккиламчи реакцияларига ҳарорат ҳам таъсир кўрсатади. Фаолланиш энергиясининг анча паст қийматлари билан характерланадиган алкенларнинг конденсацияланиш реакцияларига нисбатан юқори фаолланиш энергияси билан амалга ошадиган алкенларнинг парчаланиши ҳарорат ошиши билан анча тезлашади. Ва ниҳоят ҳарорат пиролиз реакцияларнинг асосий гуруҳлари орасидаги нисбатни белгилайди. (бирламчилар, иккиламчилар ва пироуглеродларнинг ҳосил бўлиши). Бу реакция турларининг фаолланиш энергияси қийматларини қуйидаги қаторга жойлаштирилиш мумкин:

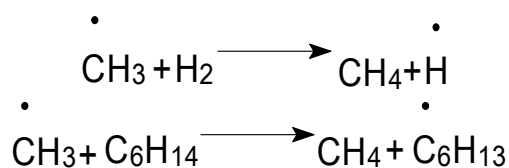
$$E_3 > E_1 > E_2$$

Бу ерда  $E_1$ –бирламчи реакцияларнинг фаолланиш энергияси:  $E_2$ –иккиламчи реакцияларнинг фаолланиш энергияси:  $E_3$ –элементли парчаланишнинг фаолланиш энергияси.

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

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

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



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

Ҳосил бўлаётган атомар водород хомашё углеводородларининг молекулалари билан таъсирлашади. Бу реакциянинг тезлик константаси углеводородларнинг метил радикали билан ўзаро таъсир тезлик константасида 2–3 тартибга кўпдир.

Натижада молекуляр водород пиролиз йиғинди жараёнининг гомоген катализатори ролини ўйнайди. Бундан ташқари, у винил радикаллари билан таъсирлашиб диенлар ҳосил бўлиш реакциясини маълум даражада энгади ва уларни этиленга бирикишини олдини олади. Бунинг натижаси бўлиб конденсациянинг оғир маҳсулотларининг чиқишининг пасайиши ҳисобланади.

## 13.4–§. Суюқ фазадаги термик реакцияларнинг хусусиятлар

Атмосфера босимида бир см<sup>3</sup> газда тахминан  $10^{19}$ , худди шу ҳажмдаги суюқликда эса тахминан  $10^{21}$  молекула мавжуд. Газда 10 МПа босим остида молекулаларнинг концентрацияси қанча бўлса суюқликдаги молекулаларнинг концентрацияси ҳам худди шунча бўлади. Шунинг учун реакцияларни суюқ фазада ўтказиш моно–ва бимолекуляр реакциялар тезлигининг нисбати нуқтаи–назаридан уларни газли фазада юқори босим остида ўтказилганига баровар бўлади. Натижасида ҳароратлар тенг бўлганда углеводородлар ва нефт маҳсулотларининг суюқ фазали термик реакциясиялари конденсация маҳсулотларининг анча кўп чиқишига ва парчаланаш маҳсулотларининг кичик чиқишига олиб келади. Суюқ фазадаги углеводородларнинг ўзгаришларининг йиғинди натижасига маълум даражадаги «катак эффекти» ва сольватланиш таъсир кўрсатади. Газ фазада углеводород молекулалари радикалларга парчаланганда улар шу зумдаёқ узокка учиб кетади. Суюқ фазада радикаллар қўшни молекулалардан тузилган «катак» билан қуршаб олинган. Радикалларнинг кинетик мустақил заррачалар бўладиган масофага йироқлаштириш учун қўшимча активацион тўсикни енгиш керак бўлади, бу активацион тўсик катакдан радикални диффузиясининг фаолланиш энергиясига тенгдир. Бошқа томондан эса рекомбинациялаш учун ҳам радикаллар катакли эффектни енгиши керак.

Натижада суюқликдаги радикалларнинг йиғинди концентрацияси газ фазасидагидай бўлади. Аммо, агар радикаллар массаси ва фаоллиги жиҳатидан катта фарқ қилса унда катак эффекти радикалларнинг стационар концентрациясини ўзгартириши мумкин, бу эса газ фазадаги реакцияга нисбатан суюқ фазали реакциянинг фаолланиш энергиясининг ўзгаришига олиб келади.

Сольватланиш кутбли заррачаларнинг ўзаро таъсир этиш тезлигига анча таъсир кўрсатади. Суюқ фазали радикал реакцияларнинг тезлиги сольватланишга деярли боғлиқ эмас.

## 13.5–§. Нефт коксининг ҳосил бўлиши

Кокс суюқ фазали термик жараёнларида ҳосил бўлади. Бир қатор ҳолларда масалан термик крекингда у ноҳуш қўшимча маҳсулот бўлиб ҳисобланади. Бошқа томондан ҳалқ хўжалигида катта аҳамиятга эга бўлган кокс олиш учун маҳсус ишлаб чиқилган жараёнлар мавжуд. Уни қайтарувчи сифатида кимёвий технологияда, анод ишлаб чиқариш учун металлургия, авиацион ва ракета техникасида ( $Be_2C$ ;  $TiC$ ), абразивлар ва



ўтга чидамлиларни ишлаб чиқариш ( $\text{SiC}$ ;  $\text{B}_4\text{C}$ ;  $\text{TiC}$ ), ядро энергетикасида ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{ZrC}$ ), конструкцион углерод-графитли материалларни олиш учун қўллайдилар.

Нефт кокси бу углероднинг миқдори юқори зичлиги  $1400\text{--}1500 \text{ кг/ м}^3$  бўлган қаттиқ моддадир. Коксдаги  $\text{C}:\text{H}$  нинг атом нисбати  $1,1\text{--}4$  ни ташкил қилади. У нефт қолдиқларини суюқ фазали термик қайта ишлаш натижасида қуйида схема бўйича ҳосил бўлади:

***Аренлар → смолалар → асфальтенлар → кокс → графит***

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

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

Кокс олиш учун хомашё бўлиб оғир нефт қолдиқлари хизмат қилади. уларнинг таркиби ва молекулаларнинг тузулиши юқоридаги бобда батафсил кўриб чиқилган.

Кокслашда ( $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) оғир нефт қолдиқлари асосий компонентларининг (мойлар, смолалар, асфальтенларнинг) қуйидаги ўзгаришлари содир бўлади:

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

Смолалар газ ҳолдаги ва суюқ маҳсулотларгача қисман крекингланади.

Смолалали компонентларнинг асосий қисми эса деалкилланади ва кислород сақлаган функционал гуруҳларни йўқотади. Бунинг натижасида ароматиклик даражаси ошади ва смолалар асфальтенларга айланади.

Ҳарорат  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  дан юқори бўлганда асфальтенлар газ, суюқ маҳсулотлар ва коксинг ҳосил бўлиши билан парчаланадилар. Нефт ва унинг қолдиқларида асфальтенлар сольватли қобиқ борлиги туфайли майин дисперсли ҳолатда бўлади. Кокслаш шароитида асфальтенлар сольватли қобиқдан (у крекингга дучор бўлади) маҳрум бўладилар, алкил

ўринбосарларини ва функционал гуруҳларни йўқотадилар. Молекулалар орасидаги масофа кичраяди, ассоциатлар ихчамроқ бўлади, уларнинг дисперсли тортишиш энергияси ошади, бунинг натижасида улар бирин-кетин водородни йўқотган сари карбенлар, карбоидлар ва коксга айланади.

Рентгенографик таҳлил маълумотларига кўра кокс тузилиши ва ўлчамлари билан асфальтен ассоциатларига ўхшаган тартибсиз жойлашган уч ўлчамли тартиблашмаган кристаллитларнинг агломератларидан таркиб топган бўлиб, қатламлар орасидаги масофа эса кичикроқ (0,348 – 0,350 н.м.) бўлади. 400 °С дан бошлаб қатламли блок тузилишларининг қалинлиги ошади, бу асфальтен янги ҳосил бўлаётган молекулалари ҳисобига кристаллитларнинг қуриб битказилиши билан тушунтирилади.

Коксда водороднинг борлиги мумкин метил ўринбосарларнинг ҳам графитга ўхшаган уч ўлчамли тартиблашган тузилишни ҳосил бўлишига имкон бермаётгандир. Бундай тартиблашиш барча водород деярли чиқариб юборилгандан кейин 1200–1500 °С дан юқори бўлган ҳароратда вужудга келади.

### **13.6–§. Нефт ва нефт фракциялари термик қайта ишлашнинг саноат жараёнлари**

Нефтни термик қайта ишлашнинг асосий жараёнлари бу термик крекинг, пиролиз ва кокслаш ҳисобланади.

Термик жараённи ўтказиш шароитларига қараб хомашё турли агрегат ҳолатларда бўлади: пиролиз газ фазали реакция каби ўтади, нефт қолдиқларини кокслаш суюқ фазада амалга ошади, оғир хомашёнинг термик крекингида газ ва суюқ фаза мавжуд бўлиши мумкин.

**Термик крекинг.** Термик крекинг жараёнини саноатда 1912 йилдан бошлаб қўллайпти. Унинг дастлабки вазифаси бўлиб автомобил бензинини олиш бўлган. Аммо мотор ёқилғисининг сифатига талаблар ошгани сабабли 60– йилларда унинг ўрнини каталитик крекинг тўлиқ эгалаб олди.

Ҳозирги вақтда оғир қолдиқларининг термик крекингини вакуумли газойл (термогазойлнинг ) ёки кам қовушқоқлиги қозонхона ёқилғисини (мазутнинг–крекинг–қолдиқнинг) олиш мақсадида нефт қайта ишланилади.

Термик крекингнинг турли–туман схемалари мавжуд. Қозонхона ёқилғисининг асосан қовушқоқлигини пасайтиришга йўналтирилган термик крекинг варианты дунё амалётига «висбрекинг» (енгил крекинг) номини олган. Жараён 450–480 °С ҳароратда 2–5 МПа босим остида

амалга оширилади. Бунда барқарор бўлмаган олтингугурт сақлаган бирикмалар (водород сульфид, сульфидлар, дисульфидлар) нинг қисман чиқариб юбориши амалга оширилади. Хомашё бўлиб нефт қолдиқлари – ярим гудронлар, гудронлар, асфальтлар экстрактлар, каталитик крекингнинг оғир газойлари хизмат қиладилар. Висбрекингнинг асосий маҳсулотлари углеводородли газ, крекинг–бензин, керосин–газойлли фракция, термогазойл ва крекинг қолдиқ.

Қуйида термик крекинг жараёнида крекинг қолдиқ (1) ва термогазой (2)нинг максимал чиқилиши билан маҳсулотларнинг (% да) чиқилиши келтирилган:

Маҳсулотлар	Крекинг қолдиқ унуми % (1)	Термогазойль унуми % (2)
Углеродли газ	2,5	9,0
Барқарорлашишининг боши	3,4	3,0
Крекинг –бензин	14,2	25,0
Керосин –газойлли фракция	3,9	–
Термогазойль	–	22,0
Крекинг –қолдиқ	74,4	39,0
Йўқотишлар	1,6	2,0

Асосан  $C_1-C_3$  углеводородлар билан ифодаланган термик крекинг газини кўп миқдорда тўйинмаган углеводородларни сақлайди. Уни нефт кимёси хомашёси ёки ёқилғи сифатида ишлатилади.

Бензин жудда кўп алкенларни сақлайди, шу сабабли у паст кимёвий барқарорлик билан ҳарактерланади. Олтингугуртли ва азотли бирикмаларнинг борлиги, юқори бўлмаган октан сони (мотор усули бўйича 60 – 66) крекинг–бензиннинг дастлабки гидротозалашсиз ва риформинглашсиз мотор ёқилғисининг компоненти сифатида ишлатилишга имкон бермайди.

Керосин–газойлли фракция ( $200-350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) флот мазутининг қимматлиги компоненти бўлиб ҳисобланади. Гидротозалашдан кейин уни дизел ёқилғисининг компоненти сифатида ҳам қўлланилади.

Термогазойль ( $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) каталитик крекинг (гидрокрекинг) учун ва техник углеродни ишлаб чиқаришда хомашё бўлиб ҳисобланади. Крекинг қолдиқни қозонхона ёқилғиси сифатида ҳам ишлатилади.

Оддий ҳайдалган мазутга нисбатан маҳсулот ароматлаш натижасида каттароқ зичлик ва ёниш иссиқлигига эга кам қовушқоқли қозонхона ёқилғисини олиш учун крекинг қолдиқда бироз миқдорда нисбатан паст молекулали газойлли фракциялардан қолдирилади. Висбрекинг технологиясининг тегишли ўзгаришида қолдиқнинг қотиш ҳароратини ҳам пасайтириш мумкин.

## Хомашёга нисбатан висбрекинг қолдигининг характеристикаси

Кўрсаткичлар	Дастлабки хомашё	Висбрекинг қолдиғи
Зичлик $\rho_{15}^{15}$	1,009	1,033
Олтингургуртнинг миқдори, %	3,5	3,7
50 <sup>0</sup> С да кинематик қовушқоқлик мм <sup>2</sup> /с	46000	16000
Конратсон бўйича кокисланиши, %	17,0	23,0

Ҳозирги вақтда висбрекинг юқори қовушқоқли нефт қолдиқларини чуқур қайта ишлашнинг истиқболли жараёнларидан бири бўлиб ҳисобланади. Уни нефтни қайта ишлаш схемасига киритиш вакуумли газойлни саралаб олишни анча ошириш ва эритувчиларни ишлатмасдан товар қозонхона ёқилғисини олишга имкон беради.

**Пиролиз.** Углеводородли хомашёси пиролиз жараёнининг асосий мақсади қуйи алкенларни олишдир. Жараённи 800–900 °С да атмосфера босимида яқин бўлган босимда олиб борилади.

Углеводородларнинг парциал босимини пасайтириш учун хом ашёни одатда сув буғи билан суюлтирилади. Этиленни ишлаб чиқариш учун асосий хомашё бу этандир. Бунда этеленнинг унуми 80% ни ташкил қилади. Нормал тузулишли алканларнинг пиролизида ҳам этеленнинг анча кўп ҳосил бўлиши кузатилади: пропандан–48 % гача, бутандан–45 % гача. Тармоқланган алканлар пиролизланганда асосан C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> алкенлар ва алкадиенлар, юқори ҳароратда эса аллен ҳамда метилацетилен ҳосил бўлади. Циклоалкан ва аренлар пиролизланганда қуйи алкенларнинг унуми унча катта эмас.

Пиролиз хомашёсини танлашда муҳим омил бўлиб арзонлиги ҳисобланади. Турли мамлакатларда бу нефт ва газни қайта ишлашнинг шаклланган усуллар билан аниқланади. АҚШ да этилен умумий ҳажмининг 70 % газ ҳолдаги углеводородлардан асосан, этандан табиий ва йўлдош газлардан ишлаб чиқарилади. ХДМ да, Ғарбий Европа мамлакатлари ва Японияда тескариси, этиленнинг асосий қисмини оддий ҳайдалган бензинлар ва газойлларни пиролизлаб оладилар. Бензинларни пиролизлаганда C<sub>2</sub>– C<sub>4</sub> алкенлар ва бутадиең билан қаторда метан водородли фракция, алкен, циклоалкен, арен ва бошқа компонентларни сақлаган кўп миқдордаги суяқ маҳсулотлар ҳосил бўлади.

### 13.2–жадвал

Турли таркибли бензинларни пиролизлаганда маҳсулотларнинг чиқиши

Маҳсулот	Унуми %	Маҳсулот	Унуми %
Метан	12–16	Фракция C <sub>4</sub>	5–12
Этилен	22–32	Аренлар C <sub>6</sub> –C <sub>8</sub>	6–13
Пропилен	10–17	Оғир смола	4–8

Керосин–газойлли фракциялар пиролизланганда этиленнинг чиқиши 16–23 % ни, пропиленнинг чиқиши 15 % яқин, суюқ маҳсулотларни эса тахминан 50 % ни ташкил қилади.

Оддий ҳайдаш бензинларнинг нархи ошиши ва уларнинг ресурслари етарли бўлмаганлиги сабабли пиролиз хомашёси балансида табиий ва йўлдош газлар ҳамда газ конденсатларидан ажралиб олинган бензинли фракциялар улушининг ошиши кузатилади. Пиролиз хомашёси сифатида нефткимёсининг иккиламчи маҳсулотлари кенг қўлланилаяпти. Асосан бу риформинг бензинидан ароматик углеводородларни ажратиб чиқаргандан кейин олинадиган бензин– рафинатларга тааллуқлидир. Газконденсатли бензин оддий ҳайдалганга қараганда кўп миқдорда аренларни сақлайди, бензин – рафинат эса –изоалканларни шунинг учун улардан этилен чиқиши оддий ҳайдаш бензинидан олинганга нисбатан 10 % га камдир.

Ҳозирги вақтда пиролиз жараёнига оғирроқ углеводородли хомашёни ҳам жалб этиш барқарор тенденцияси кузатилмоқда. Бу хомашё кўп миқдорда конденсирланган арен ва циклоалканларни (40–50 % гача) сақлайди, бу зимеевикнинг ортиқчароқ коксланишига этилен чиқишининг камайишига ва кўп миқдордаги оғир фракцияларга олиб келади. Бундай хомашёнинг пиролизи нисбатан юмшоқ шароитларда амалга оширилади: ҳарорат 800–820 °C мулоқот вақти 0,4– 0,5 секунд ва хомашёни сув буғи билан кўп суюлтириш (80–100 % гача). Ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг таркиби 13.3 жадвалда келтирилган.

Оғир нефт дистиллятларининг пиролиз жараёнларини жадаллаштириш учун уларнинг дастлабки гидрокаталитик тозалашни: гидротозалаш, гидродеароматлаш, гидрокрекинг ва экстрактив деароматлашни ўтказадилар. Полициклен аренлар миқдорининг камайиши кокс ҳосил қилишни пасайтиради ва жараённи қаттиқроқ шароитда ўтказишига имкон беради.

Деароматлашган хомашё пиролизлаганда олинадиган алкенларнинг миқдори, оддий ҳайдаш бензинидан олинган алкенларнинг миқдорига тенг бўлади. Пиролиз учун хомашё сифатида вакуумли газойлни тайёрлашнинг турли схемаларни солиштиришда тадқиқотчиларнинг

таъкидлашича гидрокрекингнинг биринчи поғонасида водороднинг 15 МПа босими остидаги чуқур гидрогенлаш схемаси энг қулай деб топилади.

### 13.3–жадвал

#### Углеводородли хомашёсининг пиролиз маҳсулотлари таркиби

Компонентлар	Оддий хайдаш бензини	Вакуумли газойл	
		Дастлабки	Гидрокрекингдан кейин
CH <sub>4</sub>	15,6	7,6	10,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	26,0	17,6	26,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14,0	10,9	13,1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,3	4,0	4,4
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	3,8	3,5	4,7
Пироконденсат	23,1	17,0	19,8
бензол	7,0	3,0	5,0
толуол	4,5	2,0	2,2
Оғир смола (> 200 °C)	5,8	34,1	16,6

Шундай қилиб, этилен ва пропиленни олиш учун энг яхши хомашё бўлиб газ ҳолидаги C<sub>2</sub> –C<sub>4</sub> углеводородлари ҳисобланади. Аммо бошқа маҳсулотларнинг ассортименти бензин ва юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларнинг пиролизидаги маҳсулотларникидан солиштириб бўлмас даражада камбағалроқдир. Хомашё нархи этилен таннархининг тахминан 70 % ни ташкил қилгани учун хомашёни танлаш муҳим иқтисодий вазифа бўлиб ҳисобланади ва унинг арзонлиги, нархи ва барча ҳосил бўладиган қўшимча маҳсулотларни сотиш имконияти билан белгиланади.

Хомашё базасини кенгайтириш зарурлиги, хомашё сарфини, ҳамда солиштирама энергетик ва моддий сарфларни қисқартириш жараённинг янги модификацияларини ишлаб чиқаришга олиб келади. Жараённинг бу янги модификациялари асосан оғир турдаги углеводородли хомашёнинг пиролизига мўлжалланган. Пиринципиал янги жараёнлар қаторига биринчи навбатда қуйидагилар киради:

- гетероген катализаторлар иштирокида пиролиз (каталитик пиролиз);
- гомоген инициирлайдиган қўшимчалар иштирокида пиролиз;
- газ ҳолидаги иссиқлик ташувчилар қўлланадиган юқори ҳароратли пиролиз;
- металл ва улар тузлар суяқланмасида пиролиз;
- термоконтактли жараёнлар.

Текширилган катализаторлардан калий ванадат, индий оксиди, темирхромли оксиди ( $88 \% \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 7 \% \text{Cr}_2 \text{O}_3$ ) ва бошқа каталитик пиролиз жараёнида энг катта фаолликни кўрсатади.

Кокс ҳосил қилишни камайтириш учун катализатор таркибига модификаторлар  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  ва  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ни киритишни тавсия этадилар. Дастлабки хомашёни одатдаги пиролиздаги каби, сув буғи билан суюлтирилади, аммо каталитик жараёнда сув буғи углеводородли хомашёли парциал босимини нафақат пасайтиради балки углеводородларнинг парчаланиш реакцияларида қатнашиб ўзгариш даражасини оширади.

Фараз қилишларича сув катализатор юзасида диссоциатив адсорбцияга дучор бўлади ва фаол радикалларни қўшимча генерациялайди (ҳосил қилади). Оддий ҳайдаш бензинларининг гетероген – каталитик пиролизи нокаталитикга қараганда пастроқ ҳароратда  $830\text{--}840^\circ\text{C}$  ўрнига  $780^\circ\text{C}$ ) амалга ошади ва алкенлар чиқишининг йиғиндиси одатдаги пиролизникига қараганда  $10\%$  га юқори бўлади ( $53\%$  ўрнида  $60\text{--}63\%$ ). Вакуумли газойл каби оғирроқ нефт фракцияларнинг каталитик пиролизини дастлабки гидрокрекинг билан ўтказишни тавсия этилади.

Инициирланган жараёнда пиролиз реакциясининг гомоген инициаторлари сифатида бир қатор моддалар: галогенлар ва галогенсақлаган моддалар (асосан  $\text{HCl}$ ), водород ва органик моддалар пероксидлари, олтингугурт ва олтингугурт сақлаган моддалар, водород ва термик парчаланишда водородни ҳосил қиладиган моддалар ўрганилган ва таклиф қилинган. Инициаторларни қўллаш хомашё парчаланишининг бирламчи реакцияларини тезлатишга ва этиленнинг чиқишини оширишга имкон беради. Водород иштирокидаги пиролизни ( гидропиролиз) водороднинг  $2,0\text{--}2,5$  МПа босими остида ўтказишни тавсия этадилар. Алкенлар гидрокрекингининг олдини олиш учун таъсирлашув вақти  $0,1$  с атрофида бўлганда ҳарорат  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  бўлиши керак. Водород жараённинг инициатори сифатида таъсир қилади, этиленнинг чиқишини оширади. Ҳамда кокс ҳосил қилишни ва пироконденсатнинг оғир фракциялари чиқишини пасайтиради. Бу жараённинг камчиллиги бўлиб водород сарфининг кўпчилиги ва метан чиқишининг ошиши ҳисобланади. Оддий ҳайдаш бензинининг гидропиролиз  $40\text{--}45\%$  гача этиленни олишга имкон беради. Бунда метанинг чиқиши  $34\%$  ни пиробензинники  $\text{--}20\%$  ни проконденсатнинг оғир фракциясиники  $2\text{--}3\%$  ни ташкил қилади хомашё сифатида оғир фракцияларни (вакуумли газойл ва бошқалар) ҳамда алкен ва ҳатто аренларнинг миқдори кўп бўлган фракцияларни қўллаш мумкин. Хомашёнинг оғир турларини қайта ишлашнинг истиқболли усуллариға иссиқлик ташувчиларни: газ ҳолидаги (сув буғи, тутунли газ, водород), суюқ ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn}$ , ва бошқалар ҳамда уларнинг қотишлари ва тузлари )

ва каттиқ контактлар (майда донали кокс, кум) ни қўллашни киритиши мумкин. Бу жараёнлар тадқиқот ва тажриба–саноат синаш) босқичидадир.

**Кокслаш.** Кокслаш жараёнининг вазифаси нефт коксини ва кенг фракцион таркибли дистиллятни олиш бўлиб ҳисобланади.

Нефт кокси учун хомашё сифатида бензинсизлантирилган нефтлар; бирламчи қайта ишлашнинг қолдиқларини-крекинг- қолдиқлар, каталитик крекингнинг оғир газойллари, пиролиз смолалари ҳамда табиий асфальтлар ва мой ишлаб чиқаришнинг чиқиндилари (асфальтлар, экстрактлар) қўлланилиши мумкин.

Жараённинг бир нечта модификацияси мавжуд: кубларда даврий кокслаш, иситилмайдиган камераларга секинлашган кокслаш, кукун ҳолидаги коксининг псевдосуюқлантирилган катламида кокслаш. Секинлашган коклаш қурилмаларида ярим узлуксиз жараён энг кўп тарқалган,

Нефт қолдиқларининг секинлашган коксланиши 490–505 °С ҳароратда ва 0,2 –0,3 МПа босим остида амалга ошади. Кокслаш натижасида нефт коксидан ташқари газ, бензин, ўрта ва оғир кокс дистиллятларини оладилар. Маҳсулотларнинг чиқиши ва уларнинг сифати хомашёнинг кимёвий ва фракцион таркиби ҳамда кокслаш шароитига боғлиқ бўлади.

Нефтни бирламчи қайта ишлаш қолдиғидан коксининг чиқиши 15–25 % ни; иккиламчи маҳсулотлардан эса 30 –35 % ни ташкил қилади. Кокс билан бирга кўп миқдорда қимматли суюқ ва газ ҳолидаги маҳсулотлар ҳосил бўлади, уларнинг хоссалари термик крекинг маҳсулотларининг характеритикасига яқин. Уларнинг йиғинди чиқиши дастлабки моддага ҳисобланганда 70 % га етади.

Оғир нефт қолдиқларини кокслаш уларни дистиллятли хомашёга айлантиришнинг энг тежамли усуларидан бири бўлиб ҳисобланади. Кокслаш жараёнининг энг катта самарадорлиги барча ҳосил бўлаётган маҳсулотларни малакали ишлатилишда кузатилади.

## **Таянч сўз ва иборалар**

Термик ўзгариш, термодинамик жараён, энергия, механизм, кинетика, радикал, иницииланиш, қўшбоғ, узилиш, эндотермик, жкзотермик, экспоненциал, парчаланиш, рекомбинация, дегидрогенлаш, пиролиз.

## **Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Термодинамик жараён моҳиятини тушунтиринг?
2. Нефт кокси қачон ҳосил бўлади?



3. Нефтни термик ўзгариши деганда ниманитушунаси?
4. Занжирни иницирлаш реакциясини ёзинг?
5. Радикаллар реакциялари тезликларининг нисбати нимага боғлиқ?
6. Газли фазада углеводородларнинг термик ўзгаришлар қандай жараён?
7. Циклоалканлар ўзгаришини тушунтиринг?
8. Дигидрогенлаш қандай жараён?
9. Пиролизни тушунтиринг?
10. Суюқ фазада термик реакциялар нимани ҳисобидан боради?

## XIV БОБ

### НЕФТ ВА ГАЗ УГЛЕВОДОРОДЛАРИНИНГ ТЕРМОКАТАЛИТИК ЎЗГАРИШЛАРИ

Олтингугуртли, юқори олтингугуртли ва юқори парафинли нефтларни қайта ишлаш узлуксиз ортиб бораётган шароитда нефт маҳсулотларини ишлаб чиқариш ҳажми, улар турларининг кўпайиши ва сифатининг яхшиланиши иккиламчи ва айниқса каталитик жараёнларнинг тезроқ ривожланишини талаб қилади. Ҳозирги вақтда МДҲда ва Республикамизда катализаторлар ёрдамида нефтни қайта ишлаш натижасида кимёвий саноати маҳсулотларининг тахминан 75 % ишлаб чиқарилади. Янги кимёвий жараёнлардан 90 % дан ортиғи катализаторларни ишлатишга асосланган. Нефтни қайта ишлашда ёқилғиларни олиш учун қуйидаги каталитик жараёнлар: каталитик крекинг, каталитик риформинг, гидротозалаш, алкиллаш, изомерланиш ва гидрокрекинглар кенг қўлланилади. Гидротозалаш ва гидрокрекингнинг каталитик жараёнлари юқори сифатли нефт мойлари ва парафинларни ишлаб чиқариш учун қўлланилади.

#### 14.1–§. Катализ ва катализаторлар тўғрисида умумий маълумотлар

Катализаторларнинг реакцияга киришувчи моддалар билан ўзаро таъсири характерига қараб ва оралиқ маҳсулотларнинг турига қараб реакциялар ва тегишли равишда катализаторлар оксидловчи– қайтарувчи ва кислотали – асосли бўлади.

Кўпгина саноат катализаторлари бифункционал бўлади, чунки оксидловчи– қайтарувчи катализаторлар кислотали ташувчининг устини қоплайди. Бошқа томондан, кўпгина сульфидлар ва оксидларнинг ўзлари оксидловчи–қайтарувчи ва кислотали–асосли фаолликка эга.

Нефтни қайта ишлаш саноатида фаол юзали қаттиқ жисмнинг гетероген катализи кенг тарқалган.

**Катализаторларнинг фаоллиги, танланувчанлиги ва барқарорлиги.** Битта реакциянинг ўзи ҳар хил катализаторлар иштирокида содир бўлиши мумкин. Берилган реакциянинг тезлиги катализаторнинг табиатига қараб уларнинг фаоллигини характерлайди. Масалан, этиленни гидрогенлаш нисбий тезлик константаси турли катализаторлар иштирокида қуйидагича бўлади:

Cr	1	Ni	13
Pt	100	Pd	1000

Шундай қилиб, этиленни гидрогенлаш учун энг фаол катализатор бўлиб радий хизмат қилади.

Кўпчилик ҳолларда катализатор иштирокида асосий реакция билан бир қаторда яна қатор параллел ва кетма–кет реакциялар содир бўлади. Мақсадли маҳсулотга айланадиган дастлабки моддаларнинг улуши катализаторнинг танловчанлигини характерлайди. Берилган катализаторда реакциянинг танловчанлиги жараённинг шароитларига боғлиқ бўлади.

Катализаторнинг муҳим хоссаларидан бири, унинг вақт ичида фаоллигини барқарор сақлаб туриш қобилияти ҳисобланади. Гомоген катализда суяқ катализатор иш жараёнида унинг концентрациясини камайтирадиган маҳсулотларнинг тўпланиши натижасида фаолсизланади.

Қаттиқ катализаторлар фаоллигининг пасайиши сабаблари хилма–хилдир. Қаттиқ катализаторлар фаоллигининг пасайиши ҳам физикавий ҳам кимёвий ўзгаришларга олиб келади. Узоқ вақт давомида ҳарорат таъсирида металлларнинг рекристалланиши содир бўлади, бу эса катализатор нисбий юзасининг ёки фаол марказлари сонининг ўзгаришига олиб келади. Катализаторнинг рекристалланишига барқарорлигини ошириш учун унинг таркибига рекристалланиш тезлигини пасайтирувчи моддалар– тузилиш ҳосил қилувчи промоторлар киритилади. Механик ва термик таъсирлар ҳам катализатор заррачаларининг аста–секин емирилишига олиб келади.

Катализатордаги кимёвий ўзгаришларни уларнинг юзасига хомашёдаги кўшимчалар ёки уларнинг парчаланиш маҳсулотларининг хемосорбцияси келтириб чиқаради. Катализаторни заҳарловчи кўшимчалар заҳарлар дейилади. Нефтни қайта ишлаш жараёнида олтингугурт, азот ва бошқа гетероатомларнинг бирикмалари ҳамда хомашёда бўлган металлорганик бирикмалар заҳарлар бўлиб ҳисобланади. Углеводородларни каталитик қайта ишлаганда катализатор юзасида аста–секин кокс тўпланади. Кокс қатламлари катализаторнинг фаол юзасини қоплайди ва унга хомашё молекулаларининг яқинлашишига тўсқинлик қилади. Катализаторнинг юзасидан кокс қатламларини ҳаво кислороди,  $\text{CO}_2$  ёки сув буғи билан регенерация жараёнида йўқотилади.

**Оксидланиш–қайтарилиш туридаги катализаторларнинг таъсир қилиш механизмлари.** Каталитик реакцияларнинг хусусияти шундан иборатки, таъсир этаётган боғлар орасидаги электронларнинг алмашинувчи катализатор электронларининг иштирокида амалга оширилади. Оксидланиш–қайтарилиш реакцияларининг асосий катализаторлари оралик d– металллар ва ярим ўтказгичлар ҳисобланади.

Оралиқ d– металлларнинг (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Re, Ir, Pt ва бошқалар) фаоллиги улардаги d–қобикнинг тугалланмаганлиги билан тушун–

тирилади. Тугалланмаган  $d$ -орбиталнинг жуфтлашмаган электрони «эркин валентлик» каби таъсир этади, маълум даражада ўзини эркин радикалдай тутати. Агар адсорбцияланган молекула бўш орбиталга эга бўлса, унда молекуланинг вакант (бўш) орбиталларига металлдан электрон ўтиши ҳисобига ковалент боғ ҳосил бўлади. Агар металлнинг юзаси адсорбцияланган заррачага нисбатан электронга мойиллиги кўпроқ бўлса, унда электроннинг молекуладан металлга ўтиши амалга ошади. Бу иккита чекка механизмлар орасида турли ўтиш шакллари бўлиши мумкин. Тахмин қилишларича, ҳосил бўлган юзадаги хемосорбцияланган бирикмалар кўп жиҳатдан комплекс бирикмаларга ўхшайди. Ҳозирги вақтда бу тахминга асосланиб хемосорбцияланган молекулаларнинг юқори реакцион қобилиятини мегандлар майдони назарияси ёрдамида тушунтиришга ҳамда органик молекулаларнинг катализатор билан ҳосил қилган боғ  $\pi$  – боғлар деб талқин қилишга урунишлар мавжуд.

Тақсимланмаган электрон жуфтига эга бўлган молекуланинг катализатор билан оралиқ бирикмани ҳосил қилиши молекуладан металлнинг тугалланмаган орбиталига зарядни ўтказиш йўли билан, яъни зарядни ўтказиш комплексини ҳосил қилиш билан амалга ошиши мумкин. Бу турдаги бирикмаларни молекулярли донор-акцептор бирикмалар деб қараш мумкин. Зарядни ўтказиш билан боғлиқ бўлган комплекслардаги вужудга келадиган боғланиш кутбли характерга эга.

Ярим ўтказгичлар (оксидлар, никель, молибден, вольфрам ва баъзи бир бошқа оралиқ  $d$ -металларнинг сульфидлари) ҳолида эркин валентликлар (эркин электронлар ва электрон туйнуклар) кристалл панжара юзасида атомларнинг тўлиқ координацияланмаганлиги туфайли ҳамда ярим ўтказгичлардаги кристалларда турли камчиликлар борлиги натижасида вужудга келади. Масалан, катион мавжуд бўлмаган кристалл тугуни ўзини манфий заряддай тутиб, электронларни яқин турган тугунларга итариб туради. Бунинг натижасида электронлар валент соҳадан ўтказувчанлик соҳасига сиқиб чиқарилиши мумкин. Ўтказувчанлик соҳасида электрон (ёки туйнук)ларнинг пайдо бўлиши кристалларда электродонор (ёки электроакцептор) хоссаларига эга бўлган кўшимчаларнинг борлиги ҳамда стехиометрик таркибнинг бузилиши сабаб бўла олади. Кристалл юзасида ўтказувчанлик электронлари (ёки туйнуклари) эркин валентликлар ёки фаол марказлар ролини бажаради.

Углеводород молекулаларининг юзасидаги эркин электронлар (туйнук)лар ўзаро таъсири натижасида молекула диссоциланишга дучор бўлади:

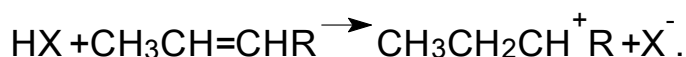


Ўзаро таъсирлашиши натижасида молекуланинг бир қисми катализатор билан барқарор икки электронли боғ орқали, иккинчиси эса кучсиз бир электронли боғ орқали боғланади. Электрон алмашилишнинг узлуксиз содир бўладиган жараёнлар туфайли бу боғланишлар бир-бирига ўтиб туриши мумкин. Ҳосил бўладиган юза бирикмаларнинг кичик барқарорлиги ва юқори реакцион қобилияти улардаги кейинги ўзгаришларининг юқори тезликда боришига сабаб бўлади.

Ҳар қайси молекула берилган фаол марказ билан турли хил йўллар билан таъсирлашиши мумкин. Балладин назариясида таъкидлангандек, битта элементар каталитик актда иккита, учта ва ундан ортиқ марказлардан (дуپлетлар, мультиплетлар) таркиб топган гуруҳлар қатнашиши мумкин. Шундай қилиб, каталитик фаоллик катализатор юзасидаги эркин валентликлар сони билан тўғридан-тўғри боғлиқ.

Оксидланиш-қайтарилиш катализаторларини риформинг, гидротозалаш ва гидрокрекинг жараёнларида гидрогенлаш-дегидрогенлаш реакцияларининг тезлигини ошириш учун ишлатадилар.

**Кислотали катализ.** Нефтни қайта ишлаш саноатида суяқ ва қаттиқ кислотали катализ кенг қўлланилади. Кислоталарнинг каталитик таъсири уларнинг углеводородлар билан ўзаро таъсир этиб карбоний ионлари ёки карбокатионлар деб аталадиган катионларнинг ҳосил бўлиши билан белгиланади. Одатда карбокатионлар катализаторлардан (кислота  $HX$ ) тўйинмаган углеводород молекуласига протон бирикканда ҳосил бўлади:



Катализаторнинг кислоталиги анча юқори бўлганда карбокатионлар алкан ёки циклоалканлардан катализатор (Льюис кислотаси) таъсирида молекуладаги боғларнинг гетеролитик узилиш йўли билан ҳам ҳосил бўлади:



Карбокатионлар – реакцион қобилияти кучли бўлган моддалардир. Ионли реакцияларнинг тезлик константалари шунга ўхшаган радикалли реакцияларникидан анча юқоридир. Карбокатионларнинг нисбий

барқарорлиги тўғрисида уларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги бўйича хулоса чиқариш мумкин (кДж/моль):

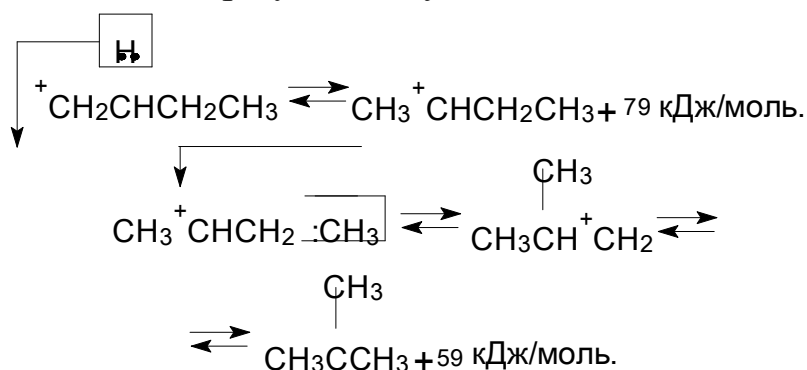
$\text{CH}_3^+$	1092	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^+\text{CH}_3$	765
$\text{CH}_3\text{CH}_2^+$	916	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	706
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	869	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	1105
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	844	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$	897

Карбокатионлар барқарорлиги қуйидаги кетма–кетликда амалга ошади: бирламчи < иккиламчи < учламчи.

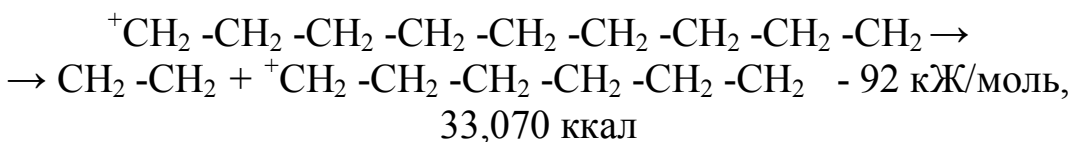
Карбокатионларнинг радикалларга ўхшаб асосий реакциялари бўлиб β–қоидага биноан мономолекуляр парчаланиши ва биомолекуляр ўрин олиш ҳамда бирикиш реакциялари ҳисобланади. Карбокатионларнинг радикаллардан асосий фарқи уларнинг изомерланишга қобилияти юқорилигидир, бу ҳол эса бирламчидан иккиламчи ва учламчига ўтиш вақтида эркин энергия заҳирасининг камайиши билан тушунтирилади.

Кислотали катализаторлардан нефтни қайта ишлаш ва нефт кимёвий саноатида энг кўп қўлланадигани бу алюмосиликатлар, алюминий, бор, сурьма галогенидлари, алюминий оксиди, баъзи оралик d – металлларнинг сульфидлари ҳамда қатор протонли кислоталардир. Кислотали катализаторлар каталитик крекинг, каталитик риформинг, изомерланиш ва бошқа жараёнларда карбокатионли механизм билан борадиган реакцияларни тезлаштириш учун ишлатилади.

**Карбокатионларнинг реакциялари. Изомерланиш.** Карбокатионларнинг изомерланиши гидрид–ионнинг ҳамда метиланионнинг кўчирилиш натижасида содир бўлиши мумкин:

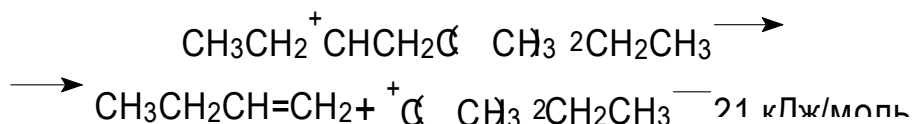


**β – боғ бўйича парчаланиш.** Карбокатионларнинг парчаланиши одатда энг кучсиз C – C β–боғланиш бўйича боради. Реакция экзотермик:



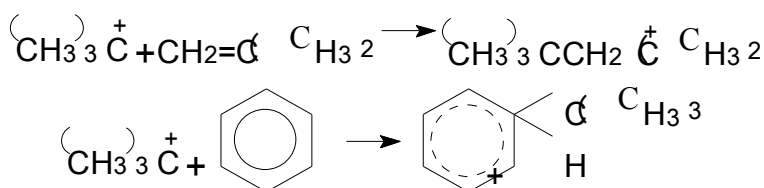
Парчаланишга мойиллик бирламчи иондан иккиламчига, иккиламчидан эса учламчига ўтганда пасаяди. Агар бирламчи октил катионнинг парчаланиши учун 92 кж/моль энергия керак бўлса, иккиламчи октил катион учун эса 176 кж/моль сарфлаш керак бўлади.

Агар реакция натижасида бирламчи эмас, балки иккиламчи ёки учламчи ион ҳосил бўлса парчаланишга мойиллик ошади:



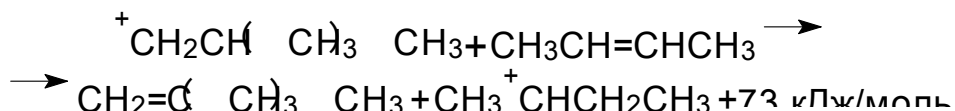
Парчаланиш ва изомерланиш энтальпиясини солиштириш шуни кўрсатдики, кўпчилик ҳоларда изомерланиш парчаланишдан олдин содир бўлиши керак. Учламчи карбокатионлар асосан ҳосил бўлиши ва уларнинг барқарорлиги алканларнинг каталитик крекингида изотузилишларнинг тўпланишига олиб келади.

**Карбокатионларнинг алкен ва аренларга бирикиши.** Бу реакция карбокатионнинг парчаланишига тескари бўлган реакциядир:



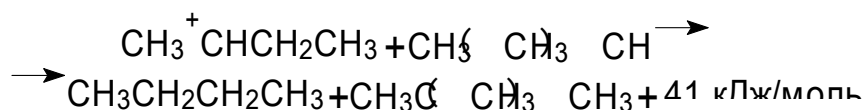
Шунинг учун иссиқлик эффектнинг ўзгариши парчаланиш реакциясига тескаридир.

**Алкен молекуласига ёки катализаторнинг анионига протонни узатиш.** Масалан:



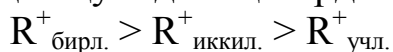
Бирламчи карбокатиондан протон жаралиб чиқиш натижада учламчи карбокатион ҳосил бўлса, бундай реакция энергетик жиҳатдан энг қулайдир. Катализаторга протон узатилганда занжирнинг узилиши содир бўлади.

**Углеводород молекуласидан гидрид–ионнинг узилиши.** Масалан:



Одатда бундай йўл билан занжирнинг узатилиши амалга оширилади.

Углеводород молекуласидан гидрид – ионнинг узилиш реакциясида карбокатионнинг фаоллиги ҳам қуйидаги қаторда пасаяди:



Карбокатионли реакциялар доимо ё суюқ фазада ёки қаттиқ катализатор юзасида содир бўлади. Эритмада сольватланиш ва қаттиқ юзадаги реакция вақтидаги ионлар адсорбцияланиш реакциясининг иссиқлик эффектини анча ўзгартиради. Натижада реал жараёнларда ҳар хил карбокатионлар реакцияларининг иссиқлик эффектларининг нисбатлари газ фазадаги ҳисоблаб чиқилган нисбатлардан кескин фарқ қилиши мумкин.

## 14.2–§. Каталитик крекинг

Каталитик крекинг–оғир дистиллятли нефт фракцияларининг мотор ёқилғисига ва нефт кимёси хомашёсига каталитик деструктив айланиши ҳамда техник углерод ва кокс ишлаб чиқариш жараёнидир. Жараён алюмосиликатли катализаторлар иштирокида 450–530 °С ҳароратда ва 0,07– 0,3 МПа босимда амалга оширилади.

Каталитик крекингнинг кўпчилик реакциялари механизми занжирли карбокатионли назария доирасида қониқарли тушунтирилади. Каталитик крекинг шароитида карбокатионлар фақат карбокатион – манфий зарядланган юзанинг фаол маркази ионли жуфтлар ҳолида бўлиши мумкин.

**Жараённинг кимёвий асослари.** Каталитик крекингда содир бўладиган жараёнларнинг моҳияти қуйидаги реакцияларда мужассам бўлади:


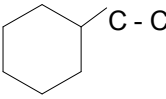
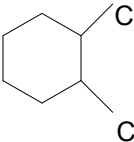

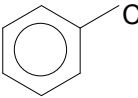
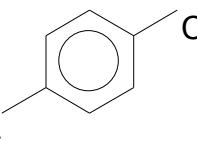
- юқори молекулали углеводородларни парчалаш (крекинг);
- изомерланиш;
- циклоалканларнинг аренларгача дегидрогенлаш.

Оғир нефт хомашёсининг деструкцияси очиқ рангли мотор ёқилғиларининг қўшимча миқдорининг ҳосил бўлишига олиб келади, улардан энг катта аҳамиятга эга бўлганни бензиндир. Барча уч турдаги реакцияларнинг амалга оширилиши бензиннинг октан сонининг ошишига олиб келади: бир хил тузилишли углеводородларнинг октан сонлари молекуляр массаси камайиши билан ортади; изоалканларнинг октан сонлари нормал тузилишли алканларникига қараганда юқори, аренларда эса циклоалкан ва алканларникига қараганда юқори бўлади (14.1 жадвал).



14.1–жадвал

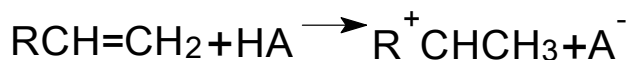
Мотор ва тадқиқот усулларида аниқланган углеводородлардаги октан сони

Углеводородлар	Октан сони		Углеводородлар	Октан сони	
	мотор усули	тадқиқот усули		мотор усули	тадқиқот усули
$C - C - C - C - C$	61,9	61,7		77,0	83,0
$C - C - C - C$   C	90,3	92,3		40,8	46,5
$C - C - C - C - C - C$	26,0	24,8			
$C - C - C - C - C$   C	74,3	74,5		78,6	80,9
$C - C - C - C$   C	94,3	101,7		–	115,0
$C - C - C - C - C - C$	0	0		103,5	120,0
$C - C - C - C - C$              C          C	100,0	100,0		109,6	116,4

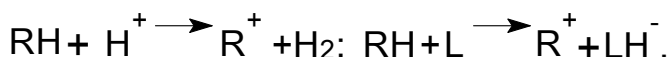
**Алканлардаги ўзгаришлар.** Каталитик крекинг шароитда алканлар молекуляр массаси кичикроқ бўлган алкан ва алкенларгача изомерланади ва парчланади.

Занжирли жараённинг биринчи босқичи–занжирнинг пайдо бўлиши – икки хил усул билан содир бўлиши мумкин.

Биринчи усулда алканлар молекуласининг бир қисми аввал термик крекингга дучор бўлади. Ҳосил бўлаётган алкенлар катализатордан протонни тортиб олиб карбокатионга айланади:

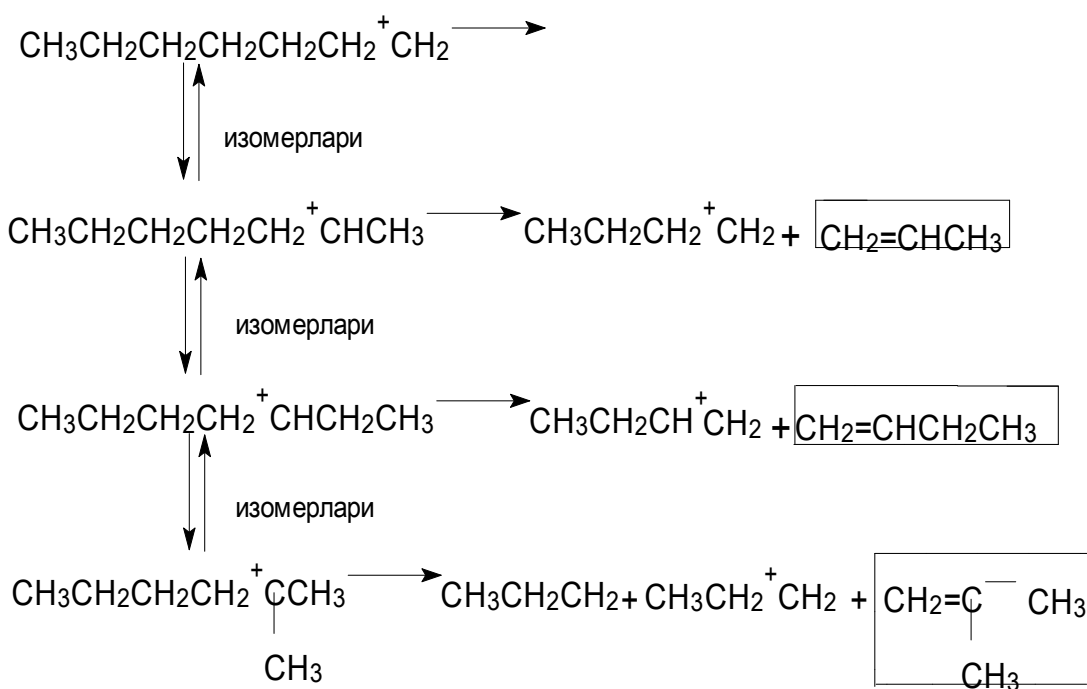


Иккинчи усул бўйича протонли марказ таъсирида бевосита алканлардан гидрид – ионни ажратиб олиш йўли карбокатион ҳосил қилиш мумкин:



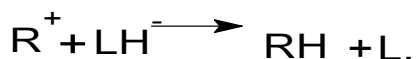
Учламчи углерод атомидан гидрид–ионни ажратиб олиш, иккиламчи ва бирламчиларга қараганда камроқ энергияни талаб қилганлиги сабабли изоалканлар нормал тузилишли алканларга қараганда осонроқ крекингланади.

Занжирнинг ривожланиш реакциялари берилган шароитда карбокатионларнинг барча мумкин бўлган реакцияларини ўз ичига олади. Масалан, агар жараённинг биринчи босқичида бирламчи карбокатион  $^+C_7H_{15}$  ҳосил бўлса, унда бу катион барқарорроқ бўлган иккиламчи ва учламчи тузилишларга ўзгариш эҳтимоли кўпроқ бўлади. Изомерланиш пайтида ажралиб чиқаётган иссиқлик янги ионни парчалашга сарфланиши мумкин. Шундай қилиб, карбокатион  $^+C_7H_{15}$  нинг ўзгариш жараёни изомерланиши ва  $\beta$ -парчаланиш реакцияларининг кетма-кет, параллел алмашилиб келишидан иборат:



Шундай қилиб,  $C_1 - C_3$  бирламчи ва иккиламчи ионларнинг ҳосил бўлиши билан борадиган алкил карбокатионларининг парчаланиши кўп сонли углерод атомларини сақлаган учламчи ионларнинг ҳосил бўлишига қараганда қийинроқ содир бўлганлиги учун алканлар каталитик крекингининг тезлиги занжир узайиши билан ошади. Масалан, бир хил шароитдаги крекингда  $C_5H_{12}$  нинг ўзгариш даражаси 1%,  $C_{17}H_{16} - 3 \%$ ,  $C_{12}H_{24} - 18 \%$ ,  $C_{16}H_{34} - 42 \%$  ни ташкил қилади. Учламчи карбокатионни ажратиш билан борадиган ионлар парчаланишининг осонлиги таркибида 7 ва ундан ортиқ углерод атомларини сақлаган алканларнинг парчаланиш маҳсулотларида изотузилишларнинг тўпланишига олиб келади.

Ажралиб чиқаётган паст молекулали карбокатионлар изомерланишидан кейин дастлабки углеводород молекуласидан гидрид – ионни ажратиб чиқаради ва реакцияларнинг барча цикли такрорланади. Карбокатион катализатор аниони билан тўқнашганда занжирнинг узилиши содир бўлади:



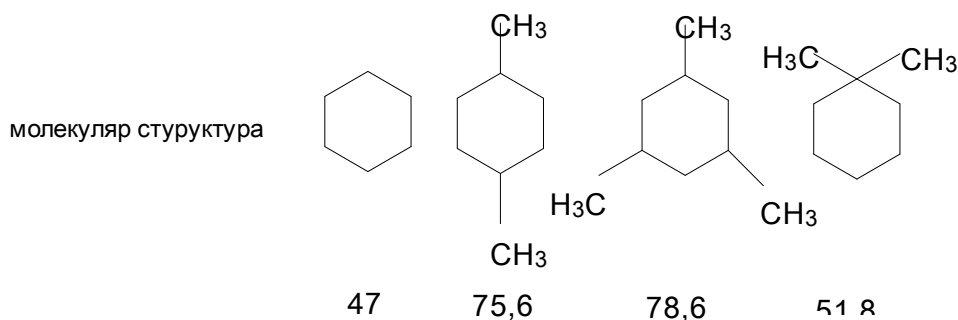
Алканларнинг каталитик крекинг тезлиги уларнинг термик крекинг тезлигидан 1–2 тартибга юқоридир.

**Циклоалканларнинг ўзгаришлари.** Циклоалканлар каталитик крекингни тезлиги углерод атомларининг сони циклоалканларникига тенг бўлган алканлар крекингининг тезлигига яқин бўлади. Циклоалканларнинг асосий реакциялари: ҳалқаларни очилиб алкен ва диенларнинг ҳосил қилиши, аренларнинг ҳосил бўлишига олиб борадиган дегидрогенлаш, ҳалқалар ва ён занжирларнинг изомерланишидир.

Инициирлаш босқичи–карбокатионнинг ҳосил бўлиши тўйинган ҳалқали ва циклик тузилишли углеводородлар учун бир хил кечади.

Ҳосил бўлган карбокатионлар циклоалканларнинг молекуласидан гидрид – ионни ажратиб олади.

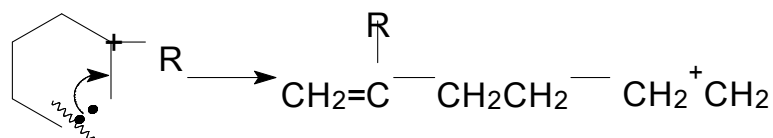
Иккиламчи углеродга қараганда учламчи углерод атомидан гидрид – ионнинг ажралиши осонроқ амалга ошади, демак, ҳалқадаги ўринбосарларнинг сони ортиши билан крекингни чуқурлашиши ошади:



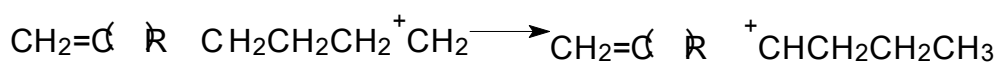
Неотузилишлар (1,1–диметилциклогексан) иккиламчи углерод атомидан гидрид – ионни ажратиб чиқарадилар, шунинг учун ўзгариш даражаси алмашинмаган циклогексанга яқин бўлади.

Циклогексил ионнинг парчаланиши икки хил йўл билан амалга ошади: С–С боғларнинг ҳамда С–Н боғларнинг узилиши билан.

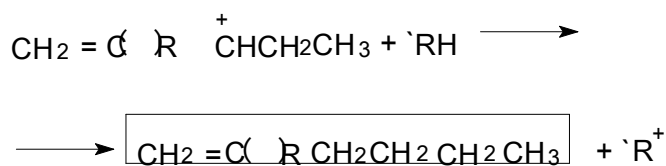
С–С боғларнинг узилиши реакцияси натижасида алкенлар ва алкадиенлар қуйидаги механизм билан ҳосил бўлади:



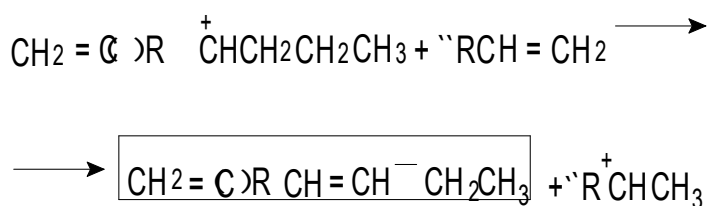
Алкенил ионни осонлик билан аллил ионига изомерланади:



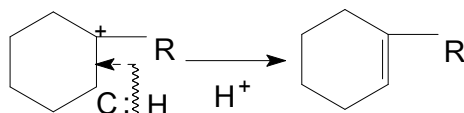
Аллил ионининг эҳтимоли кўпроқ бўлган реакциялари дастлабки молекуласидан гидрид-ионнинг ажралиши ёки протонни алкен молекуласи ёки катализаторга узатилиши ҳисобланади:



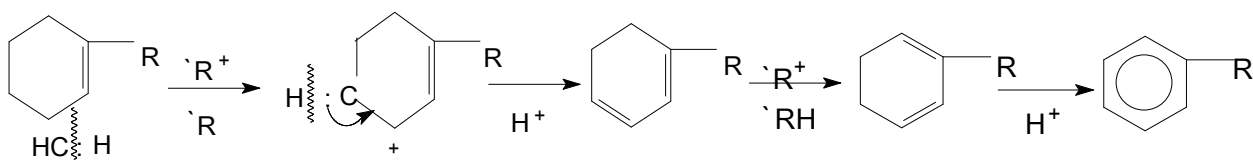
Циклогексил карбокатионнинг С–Н боғларини узиш билан борадиган парчаланиши энергетик жиҳатдан қулайдир, чунки оралиқ циклоалкенли тузилишлар ҳосил бўлиши орқали аренлар ҳосил бўлади:



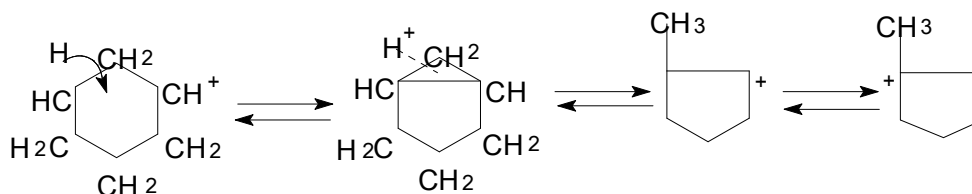
Циклоалкенлар циклоалканларга қараганда каталитик крекиннга осонроқ учрайди:



Аренларнинг чиқими циклогексанлар ўзгаришлари маҳсулотларининг 25 % ва ундан ортиқ бўлган кўрсаткичларни ташкил қилади, циклогексан крекинги газларида алканлар крекинги газларидаги қараганда водороднинг миқдори кўпроқ бўлади:



Циклогексанларнинг циклопентанларга изомерланиши ва тескараси кузатилади:



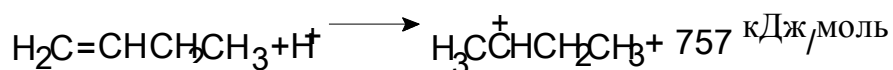
Реакция протонланган циклопропанли ҳалқа орқали амалга ошади.

Каталитик крекинг шароитида циклопентанлар циклогексанларга қараганда барқарорроқ бўлади. Шунинг учун мувозанат ўннга кўпроқ силжиган бўлади. Аммо бу шароитда циклогексанлар дегидрогенланиб аренларни ҳосил қилади. Реакция муҳитидан маҳсулотни чиқариб юбориш мувозанатни чапга силжитилади. Циклогексанни бензол ёки метилциклопентанга айланиши катализаторга боғлиқ бўлади.

Циклоалкан молекуласида узун ён занжирлар бўлса, ён занжирнинг изомерланиши ва деалкилланиши содир бўлиши мумкин.

Бициклик циклоалканлар моноцикликларга қараганда кўпроқ даражада ароматланади. Декалинни каталитик крекингланганда ( $500^{\circ}\text{C}$ ) аренларнинг чиқиши ўзгартирилган декалинга ҳисобланганда тахминан 33 % ташкил қилади. Худди шундай шароитда тетралин крекингланганда ароматик бирикмалар янада кўпроқ ҳосил бўлади (87,8 %).

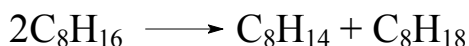
**Алкенларнинг ўзгариши.** Алкенлар каталитик крекингте тезлиги тегишли алканларнинг каталитик крекингте тезлигидан 2–3 даража юқори бўлади, бу эса алкенлардан карбокатионларнинг осон ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:



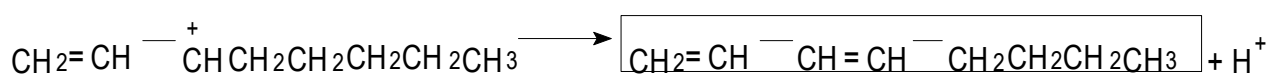
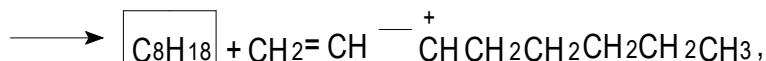
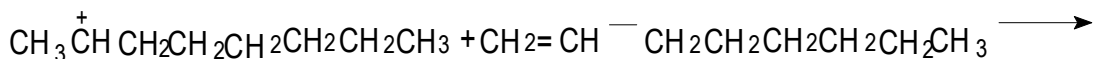
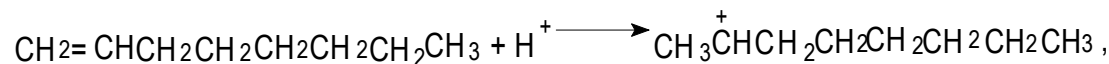
Алкен молекуласига протон бирикканда алканлардан гидрид – ион ажралиб чиқканда ҳосил бўлганидан ионга ўхшаган ион ҳосил бўлади, бу эса каталитик крекинг реакциялари, изомерланиш ва  $\beta$ -парчаланлишларнинг умумийлигини белгилайди. Шу билан бирга алкенларга водороднинг қайта тақсимланиши ва ҳалқаланиш каби хусусий реакциялар ҳосил.

Алкенларда водороднинг қайта тақсимланиш реакциясининг моҳияти шундан иборатки, кислотали катализаторларнинг иштирокида водородни йўқотиб поли (кўп) тўйинмаган бирикмаларга айланади, шу вақтнинг

ўзида алкенларнинг бошқа қисми шу водород билан гидрогенланиб алканларга айланади:

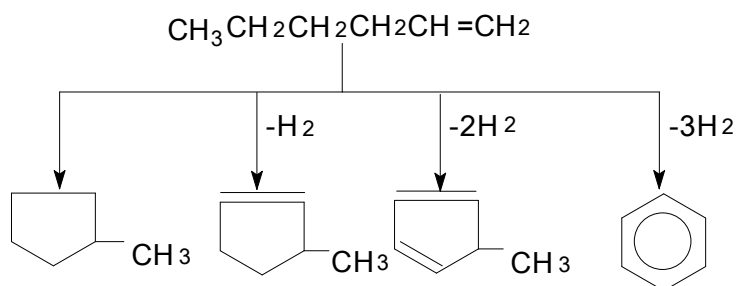


Водороднинг қайта тақсимланиши реакциясининг механизмини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

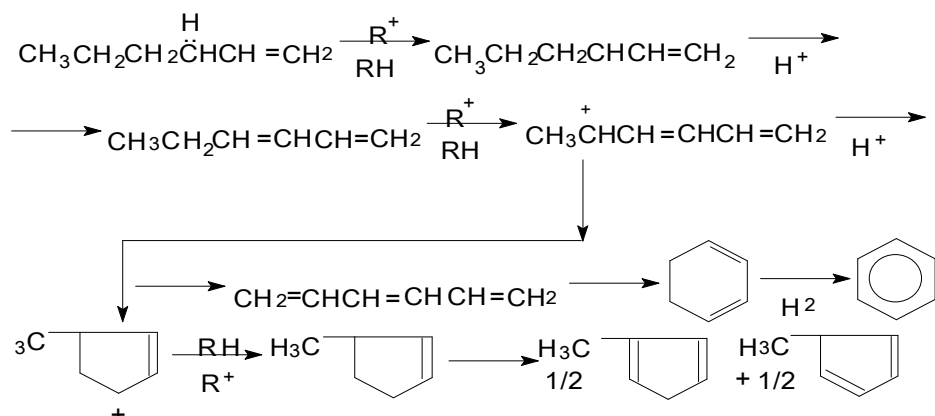


Катализаторда адсорбцияланган алкенлар аста-секин водородни йўқотади. Ўта тўйинмаган углеводородлар полимерланади, ҳалқаланади ва аста-секин водородни йўқотиб коксга айланади.

Алкенларнинг ҳалқаланиши циклопентан, циклопентен ва аренларнинг ҳосил бўлишига олиб келиши мумкин. Масалан:



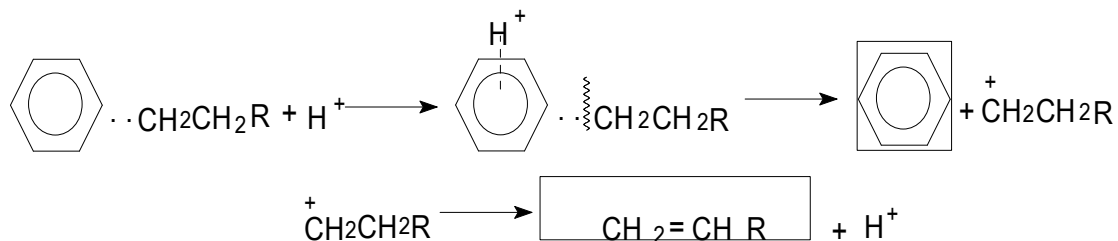
Реакция қуйидаги механизм бўйича амалга ошади:



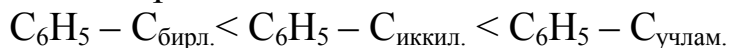
Беш аъзоли ҳалқалар олти аъзолиларга изомерланади ҳамда ароматланади.

**Аренларнинг ўзгаришлари.** Алмашинмаган аренлар каталитик крекинг шароитида барқарордир. Метилалмашган аренлар алканларга яқин бўлган тезлик билан реакцияга киришади. Занжирда иккита ва ундан

ортиқ углерод атомини сақлаган аренларнинг алкил ҳосилалари алкенларнинг тезлигига яқин бўлган тезлик билан крекингланади. Аренларнинг алкил ҳосилалари учун асосий реакция деалкиллаш реакцияси ҳисобланади. Бу ҳол ароматик ҳалқанинг алкил ионга қараганда протонга мойиллиги кўпроқ эканлиги билан тушунтирилади:



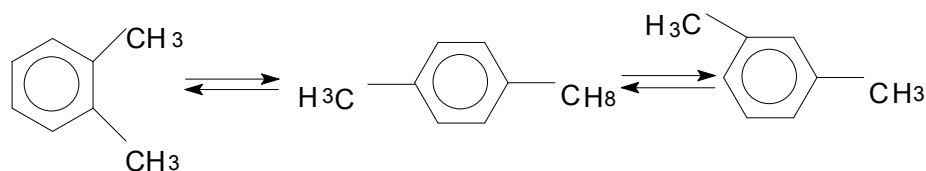
Реакция тезлиги алкил ўринбосари занжирининг узунлигини ошиши билан ҳамда қуйидаги қаторда:



ошади, бу эса ҳосил бўлаётган карбокатионларнинг барқарорлиги юқори эканлиги билан белгиланади.



Метилалмашган аренларда карбокатионнинг ажратилиши энергетик жиҳатдан қийинлашган, шунинг учун асосан диспропорцияланиш реакциялари ва ўринбосарларининг ўрнига қараб изомерланиш амалга ошади:



Полициклик аренлар катализаторга мустаҳкам сорбцияланади ва аста-секинлик билан деструкцияланишга ҳамда водородни қайта тақсимланиб кокс ҳосил қилишига олиб келади.

Шундай қилиб, катализатор юзасида ҳосил бўлаётган кокс ўта тўйинмаган полимер қатронсимон алкенлар ва полициклик аренларнинг аралашмаси бўлиб ҳисобланади. У катализаторнинг фаол марказларини ўраб олади ва унинг фаоллигини пасайтиради. Коксни йўқотиш учун оксидлаш йўли билан катализаторни вақт-вақти билан регенерацияланади. Термик ва каталитик крекинг жараёнларининг механизмларини солиштириш учун 14.2 жадвалда келтирилган.

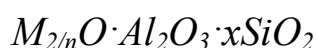
## 14.2 жадвал.

*Углеводородларнинг термик ва каталитик крекингдаги ўзгаришларининг механизмларини солиштириш.*

Углеводородлар	Термик жараёнлар	Каталитик крекинг
Алканлар	С–С боғлар бўйича парчаланиш (газларда С <sub>1</sub> –С <sub>2</sub> углеводородлар устунлик қилади) қуйи алканларни дегидрогенлаш	С–С боғлар бўйича парчаланиш (газларда С <sub>3</sub> – С <sub>4</sub> углеводородлар устунлик қилади) Дегидрогенлаш, Изомерланиш
Алкенлар	С–С боғлар бўйича парчаланиш, дегидрогенлаш, полимерланиш, диен синтези	С–С боғлар бўйича парчаланиш Дегидрогенлаш, Изомерланиш, Водороднинг қайта тақсимланиши, ҳалқаланиши
Диенлар	Диен синтези	Водороднинг қайта тақсимланиши ва коксинг ҳамда алканларнинг ҳосил бўлиши билан полимерланиш
Циклоалканлар	С–С боғлар бўйича парчаланиш, дегидрогенлаш	С–С боғлар бўйича парчаланиш, дегидрогенлаш, изомерланиш
Аренлар	Кўп ҳалқали углеводородлар ҳосил бўлиши билан борадиган конденсация, алкилбензолларнинг С–С β-боғлар бўйича парчаланиши.	Алкил бензолларнинг С–С α – боғлар бўйича парчаланиши, изомерланиш

**Жараённинг катализаторлари ва реакциянинг алтернатив механизми.** Крекингнинг ҳозирги замон катализаторлари мураккаб тизимлар бўлиб, улар нодир ер ёки декатионлашган шаклдаги 10 – 25 % цеолитдан ташкил топган бўлиб, аморфли алюмосиликатда бир меъёрда тақсимланган ва улар микросфера ёки юмалоқ шаклга эга.

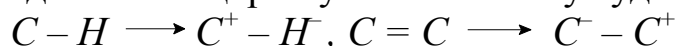
Цеолитлар–кристалл алюмосиликатлар–натрийли алюмокремнегелларни кристаллаб олинади. Цеолитнинг умумий эмпирик формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:



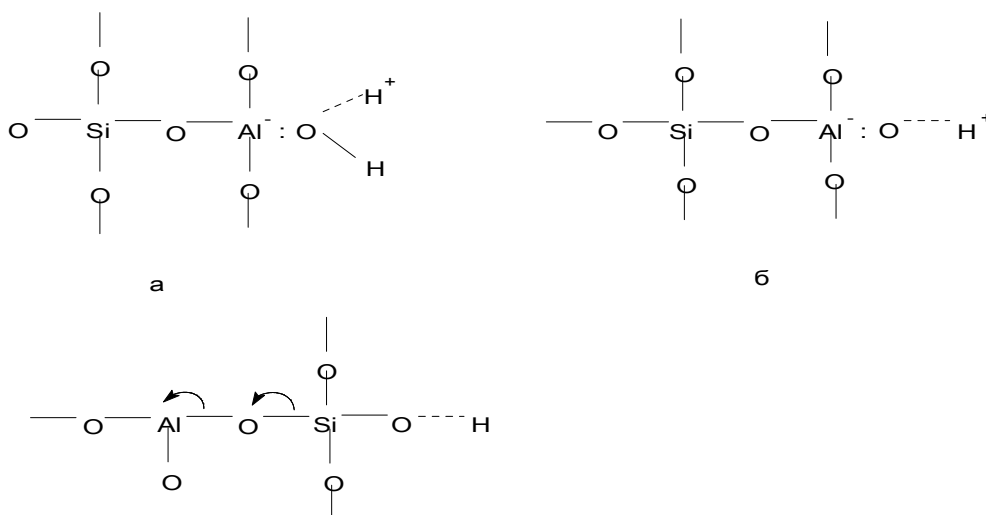
бу ерда n – металл; М – валентлиги; цеолит учун x = 3,1 – 6,0 га тенг.



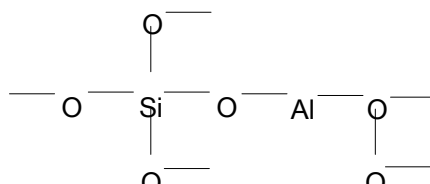
Цеолитнинг тузилиши  $\text{SiO}_4$  ва  $\text{AlO}_4$  тетраэдрлардан тузилган. Алюминий атомлари якка манфий зарядга эга, бу заряд кристалл панжаранинг бўшлиқларида жойлашган металл катионлари билан қопланади. Бир валентли катионга эга бўлган цеолитлар фаол эмас, чунки бундай катионлар  $\text{AlO}_4$  тетраэдрининг зарядини тўлиқ қоплайди. Бир валентли катионнинг икки ёки уч валентлигига алмаштирилиши зарядларнинг декомпенсацияланишига олиб келади ва электрон жуфтнинг силжиши натижасида карбокатионнинг ҳосил бўлиши учун етарли бўлган электростатик майдоннинг юқори кучланишини вужудга келтиради:



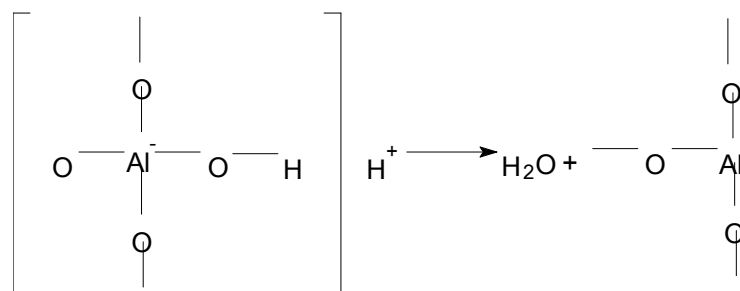
Цеолитда тақсимланган аморфли алюмосиликат ўзининг фаоллигига эга. Алюмосиликатнинг фаол марказлари бўлиб, улар Бренстед ҳамда Льюис кислоталари ҳисобланади. Бренстед кислоталари сифатида координацион тўйинмаган алюминий атоми билан хемосорбцияланган сувдан ҳосил бўлган протон (а), алюминий (б) ёки кремний (в) атоми билан боғланган гидроксил гуруҳининг протони хизмат қилиши мумкин:



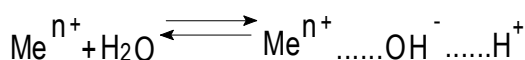
Қуйидаги турдаги тузилишлар апротон кислотали марказлар бўлиши мумкин:



Протонли кислоталикнинг апротонлигига ўтиши қуйидаги схема билан ифода этилиши мумкин:

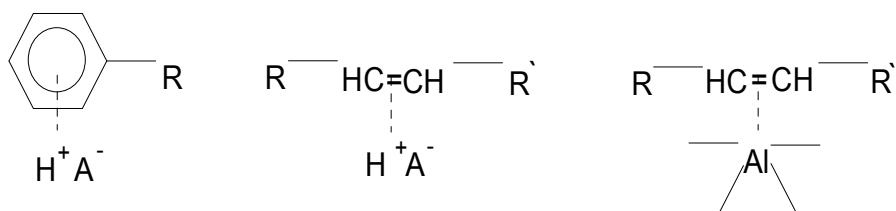


Протондонор марказлар энг катта аҳамиятга эга, чунки тўлиқ дегидратланган алюмосиликат деярли фаол эмас. Цеолит сақлаган алюмосиликатли катализаторларда металл катионининг роли эҳтимол протоннинг ҳаракатчанлигини ва Бренстед кислотали марказларнинг қўшимча миқдорини ҳосил қилишдан иборатдир:

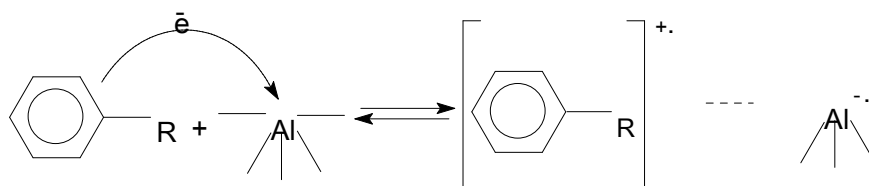


Шу сабабли цеолит сақлаган катализаторларда реакциянинг тезлиги аморф катализатордагига қараганда 2–3 даража юқори бўлади. Шу билан бирга цеолит сақлаган катализаторлар соф цеолитларга қараганда юқорироқ термик ва механик барқарорликка эга бўлади.

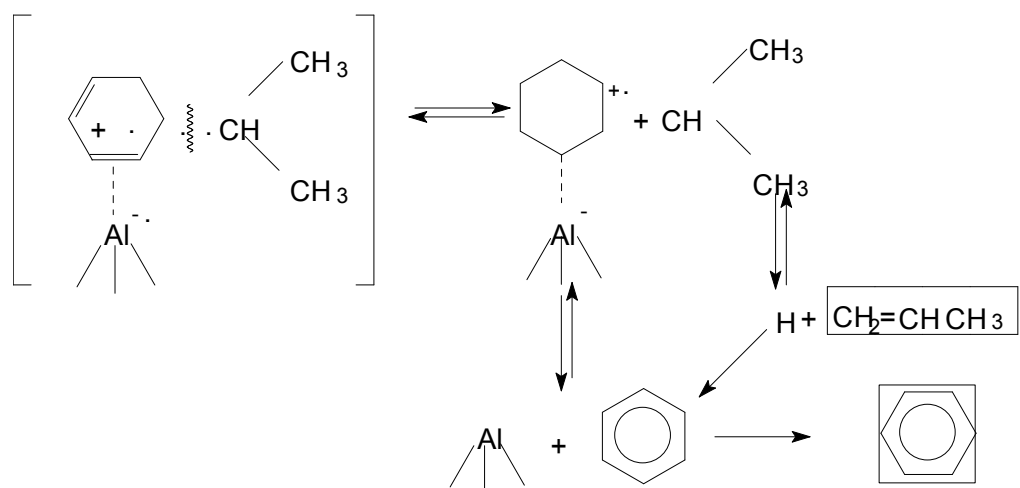
Карбокатионли назариясининг сифат томони кўпчилик томонидан тан олинган. Аммо унга асосланиб ҳатто индивидуал моддаларнинг крекингида ҳам маҳсулотнинг миқдорий чиқишини олдиндан айтиб бўлмайди. Шунини таъкидлаш керакки, алюмосиликатли катализаторларнинг юзасида карбокатионларнинг мавжудлиги тажриба йўли билан исботланмаган. Эҳтимол, каталитик крекинг вақтида оралик заррачалар ҳосил бўлиб карбокатионлар ( $\sigma$  – комплекслар) эмас, балки углеводородларнинг катализаторнинг фаол марказлари билан ҳосил қилган юза комплекс бирикмалари ҳисобланади. Бундай бирикмаларга  $\pi$  – комплекслар кириши мумкин, бу комплексларнинг ҳосил бўлиши учун  $\sigma$  – комплекснинг ҳосил бўлишига қараганда камроқ энергия талаб қилинади:



Катион радикалларнинг ҳам ҳосил бўлиш эҳтимоли бор:



Кейинчалик катион радикаллар қуйидаги схема бўйича реакцияга киришади:



**Жараённинг макрокинетикаси.** Ҳар қандай каталитик жараён каби гетероген каталитик крекинг бир неча босқичда содир бўлади, булар қуйидагилар: хомашё катализатор юзасига келиб туташади (ташки диффузия), катализатор ғовакларига кириб жойлашади (ички диффузия), катализаторнинг фаол марказларида хемосорбцияланади ва кимёвий реакцияга киришади. Ундан кейин эса крекинг маҳсулотларининг ва реакцияга киришмаган хомашёнинг юздан десорбцияланиши, унинг катализатор ғовакларидан диффузияси ва реакция зонасидан крекинг маҳсулотларини чиқариб олиниши амалга оширилади.

Жараённинг тезлигини энг секин босқич белгилайди. Агар жараён диффузион соҳада амалга ошса, унда тезлик ҳаракатга кам боғлиқ бўлади. Тезликни ошириш учун ғоваклари катта бўлган ёки жуда майдаланган, масалан чангсимон катализаторларни қўллаш керак, бу катализатор юзасининг ошишига имкон беради.

Агар кимёвий реакция секин босқич бўлиб ҳисобланса, унда жараён тезлиги асосан ҳароратга боғлиқ бўлади. Аммо, ҳароратни ошириш билан тезликни фақат маълум чегарагача ошириш мумкин, ундан кейин реакция диффузион соҳага ўтади.

Нефт фракцияларининг крекинги учун кимёвий реакцияларнинг ҳаммасини ҳам ифодалаб бўлмайди. Шунинг учун одатда фақат асосий йўналишларни ва крекингнинг натижали таъсирини ҳисобга оладиган схемаларни кўриб чиқиш билан чегараланадилар. Цеолит сақлаган катализаторларда борадиган нефт фракциялари крекингининг кинетикаси кўп ҳолларда биринчи тартибли тенглама билан ифодалади:

$$K_{\text{эф}} = v_0 / (1-x)$$

бу ерда  $K_{\text{эф}}$  – реакция тезлигининг самарадорлик константаси, моль/(с·г);  $v_0$  – суюқ хомашёсини етказиш тезлиги, мол/(с·г);  $x$  – хомашё конверцияси, моляр улушлари.

Нефт фракцияларининг каталитик крекинги кинетикасини аниқроқ ифода этиш учун реакция вақтида катализаторнинг дефаолланишини

ҳисобга олувчи тенгламалардан фойдаланиш керак. Жараён тезлиги ва крекинг маҳсулотларини чиқиши хомашё сифатига, катализаторнинг хоссалари ва унинг регенерацияланиши тўлиқлигига, реакцион қурилмаларнинг конструктив хусусиятлари ва технологик режимга қараб тубдан ўзгаради.

**Нефт саноатида каталитик крекинг.** Алюмосиликатли катализаторларда содир бўладиган каталитик крекинг нефтни қайта ишлаш саноатининг кўп тоннали жараёнларидан бири бўлиб ҳисобланади. 300 – 500 °С чегарасида ҳайдаладиган турли нефтларнинг вакуумли дистиллятларидан юқори октанли бензинни олиш жараёнининг мақсадли вазифаси бўлиб ҳисобланади. Каталитик крекингни цеолит сақлаган катализаторларда 450–530 °С да атмосфера босимига яқин бўлган босимда (0,07 – 0,3 МПа) олиб борилади.

Каталитик крекинг қурилмаларида юқори октанли бензиндан ташқари углеводородли газ, енгил ва оғир газойллар олинади. Маҳсулотларнинг миқдори ва сифати қайта ишланаётган хомашё, катализаторнинг тавсифи ҳамда жараён тартибига ҳам боғлиқ бўлади.

Қуйида цеолит сақлаган катализаторларда каталитик крекинг қурилмаларининг материал баланси келтирилган (хомашё – олтингугуртли нефтнинг вакуумли дистилляти I, шунинг ўзи гидротозалашдан кейин II):

Углеводородли газ C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub> фракциянинг 75–90 % миқдорини ўзида сақлайди.

Маҳсулотлар	Маҳсулотларнинг чиқиши %	
	I	II
Қуруқ газ	3,5	3,0
Пропан – пропиленли фракция	5,0	5,5
C <sub>4</sub> фракцияси	9,0	11,0
C <sub>5</sub> бензинни – 195 °С	39,0	47,0
Енгил газойл (195 – 350 °С)	22,5	20,5
Оғир газойл (> 350 °С)	15,0	9,0
Кокс	5,0	4,0

Ажратгандан кейин уни алкиллаш, полимерланиш жараёнларида, этилен, пропилен, бутадиеен, изопрен, полиизобутилен, сирт фаол моддалар ва бошқа нефткимёвий маҳсулотларни олишда ишлатилади. Бензинли фракцияни (195 °С) автомобил бензини учун базали компонент сифатида қўлланилади. Бу фракциянинг таркибида 25 – 40 % арен, 15–30 % алкен, 2 –10 % циклоалкан ва асосан изотузилишли алканлар 35– 60 :

(масс.%) бўлади. Фракциянинг октан сони 78 – 85 ни (мотор усули бўйича) ташкил қилади, 195 °С дан юқори ҳароратда қайнаб чиқадиган компонентлар фракцияларга бўлинади. Ёқилғи варианты бўйича ишлатилганда: 195– 350 °С – енгил газойл ва >350 °С – 195– 270 °С, 270– 420 °С ва қолдиқ >420 °С. Енгил газойл (195 – 350 °С) дизел ёқилғиси компоненти сифатида ҳамда мазутлар олишда суюлтирувчи сифатида ишлатилади. Парафинли хомашёдан олинган енгил каталитик газойлнинг цетан сони 45–56, нафтен – ароматикдан олинганники эса – 25– 35 тенг. 195 – 270 °С даги фракцияни флотореагент сифатида, 270 – 420 °С даги фракцияни эса техник углерод ишлаб чиқариш учун хомашё сифатида қўллайдилар. Қолдиқ маҳсулотларни (>350 °С ёки >420 °С) қозонхона ёқилғиси компонентлари ёки термик крекинг жараёнлари ва кокслаш учун хомашё сифатида ишлатилади.

### 14.3–§. Каталитик риформинг

Каталитик риформинг – бензинларнинг детонация барқарор–лигини ошириш ва аренларни, асосан бензол, толуол ва ароматик кислоталарни олиш учун мўлжалланган жараён ҳисобланади. Жараённи юқори ҳароратда (500 °С атрофида), водороднинг босими (1,5– 4 МПа) бўлганда ва кислотали ҳамда гидрогенловчи–дегидрогенловчи функцияларни ўзида мужассам қилган бифункционал катализатор иштирокида амалга оширилади. Кислотали функцияни асосан алюминий оксиди, гидрогенловчи– дегидрогенловчи функцияни эса VIII гуруҳ металлари, асосан платина бажаради.

**Жараённинг кимёвий асослари.** Каталитик риформинг асосида учта турдаги реакциялар ётади:

- 1) Алканларни дегидроциклизациялаш, алкилциклопентанларни дегидроизомеризациялаш, циклогексанларни дегидрогенлаш йўли билан дастлабки хомашёни ароматлаш;
- 2) углеводородларни изомерлаш;
- 3) гидрокрекинг.

Каталитик крекингда бўлгани каби юқорида номлари келтирилган риформинг реакцияларини амалга ошириш бензиннинг октан сонини ошишига олиб келади.

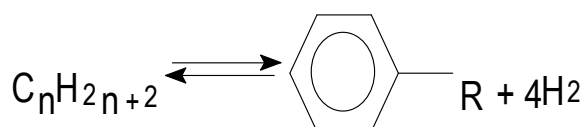
Бифункционалли катализаторларни қўллаш каталитик крекингга нисбатан риформинг жараёнларида карбокатионнинг ҳосил бўлишини анча енгиллаштиради. Чунки реакциянинг бошланиши учун зарур бўлган алкенлар платинали катализаторларда алкан ва циклоалканларнинг қисман дегидрогенланишидан ҳосил бўлади. Алкенлар ундан кейин кислотали катализаторда протонланади ва карбокатионларга хос бўлган

барча реакцияларга киришади. Шунинг учун риформинг жараёнидаги кислотали каталитик реакцияларнинг тезлигига каталитик крекингдагига қараганда юқорироқ бўлади.

**Алканларнинг ўзгаришлари.** Риформинг жараёнида алканларнинг изомерланишига, дегидроциклланишига ва гидрокрекингланишига дучор бўлади.

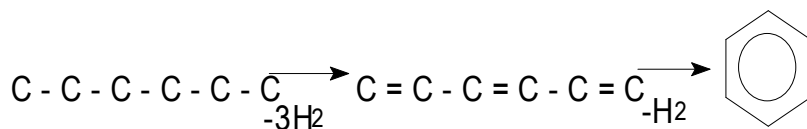
Алканларнинг изомерланиши карбокатионли механизм билан боради, бунда риформинг шароитида термодинамик барқарорроқ бўлган кам тармоқланган изомерлар ҳосил бўлади. Изомерланиш тезлиги алканнинг молекуляр массаси ошиши билан ортади.

Дегидроциклланиш–риформингнинг асосий реакцияларидан биридир, унинг моҳияти алканларни аренларга айлантиришдан иборат:

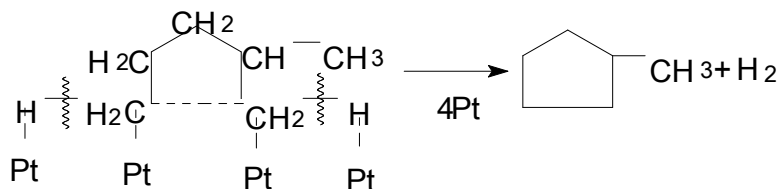


Дегидроциклланиш иссиқликнинг ютилиши (250 кЖ/моль атропоида) билан амалга ошади, шунинг учун реакциянинг мувозанат константаси ҳарорат ошиши билан ортади. Босим реакция мувозанатини чапга, яъни аренларни гидрогенлаш томонига силжитади. Аммо амалда катализаторда кокснинг тўпланишини камайтириш учун жараённи водороднинг юқори босими остида олиб борадилар. 500 °С ҳароратда водороднинг босими 1,5 – 1,7 МПа бўлганда *n* – гептанни толуолга конверсияланишининг мувозанатли даражаси 95 % ни ташкил қилади.

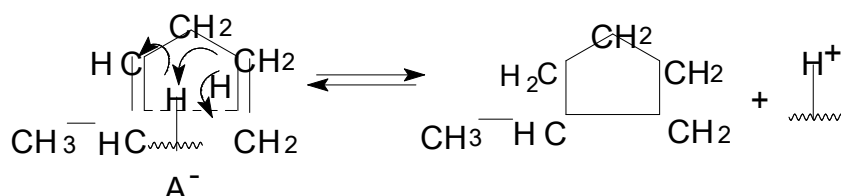
1.Платина катализатори иштирокида алканларни триенгача дегидрогенлаб, сўнгра уни платина ёки алюминий оксидида цикллаш:



2. Платинада ҳалқали оралиқ комплекс орқали C<sub>5</sub> – циклланиш:



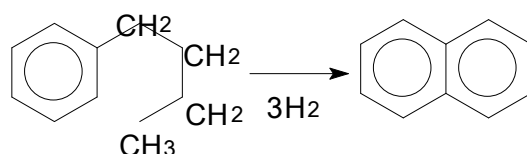
3. Платинада алканларни алкенларгача дегидрогенлаш ва алкенларни алюминий оксидида циклланиб беш аъзоли ҳалқани ҳосил қилиши. Реакция келишилган механизм бўйича боради ва бу механизм қўшбоғни кислотали марказ билан протонлашни ҳамда шу вақтнинг ўзида занжирдаги углерод атомидан протонни ажратиб олишни ўз ичига олади:



Ҳосил бўлган беш аъзоли циклар кислотали марказларда олти аъзолиларга изомерланади ва сўнгра металллар иштирокида аренларгача дегидрогенланади.

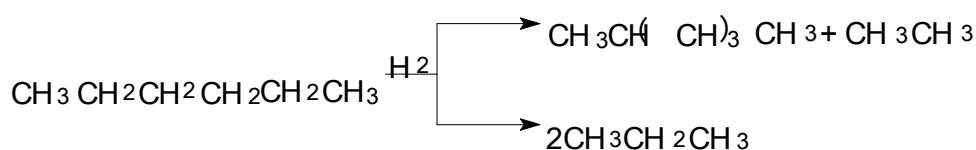
Тажриба маълумотлар ароматлаш жараёни кўриб чиқилган барча йўналишлар бўйича боришини исботлайди.

Агар дастлабки алканнинг асосий занжирида олтитадан кам углерод атоми бўлса, унда ароматлаш жараёнидан олдин асосий занжир узайиши билан борадиган алканларнинг изомерланиши содир бўлади. Ароматлашнинг тезлиги алкан занжир узунлигининг ошиши билан ортади. Ўнта ва ундан ортиқ углерод атомини сақлаган алканлар туташган ҳалқали аренларни ҳосил қилади. Анча узун ён занжирга эга бўлган аренлар қўшимча ҳалқаларни ҳосил қилади:



Алканларнинг дегидроциклланиши натижасида ҳалқада энг юқори миқдорда метил гуруҳларини сақлаган бензол ва нафталинларнинг гомологлари ҳосил бўлади.

Алканларнинг гидрокрекинги паст молекулали бирикмаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



Риформинг жараёнида гидрокрекингнинг роли фақат битта маънога эга эмас. Бир томондан, алканлар молекуляр массасининг пасайиши октан сонининг ошишига олиб келади, иккинчи томондан гидрокрекинги натижасида анча кўп миқдорда газ ҳолидаги маҳсулотлар ҳосил бўлади, бу эса бензиннинг чиқишини камайтиради. Шундай қилиб, гидрокрекинги роли чегараланган бўлиши керак.

Реакция қуйидаги босқичлар бўйича боради:



бу ерда М – металли фаол марказ, К – кислотали фаол марказ.

Ҳароратга боғлиқ бўлган ҳолда 0,7 МПа да ва хомашё етказиб беришнинг ҳажмий тезлиги 2 соат<sup>-1</sup> бўлганда *n*-гексан риформингининг натижалари қуйида келтирилган:

Риформинг	474 °С	500 °С	525 °С
Ўзгариш даражаси, %:	80,2	86,8	90,4
Ўзгарган алканларга ҳисоблаганда чиқим, % (моль). Аренларнинг (бензол):	16,6	24,1	27,4
Изомерланиш маҳсулотлари:	58,0	36,9	23,4
Гидрокрекинг маҳсулотлари:	25,0	38,0	49,0

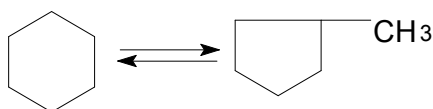
Гидрокрекинг ролини камайтириш учун жараённи мумкин қадар паст босимда олиб бориш мақсадга мувофиқдир, бу эса бир вақтнинг ўзида аренларни мувозанатли ҳосил бўлишига олиб келади. 510 °С ҳароратда, ҳажмий тезлиги 1,5 соат<sup>-1</sup> бўлганда ва турли хил босимда *n* – нонан риформингининг (дастлабки нонанга нисбатан %да):



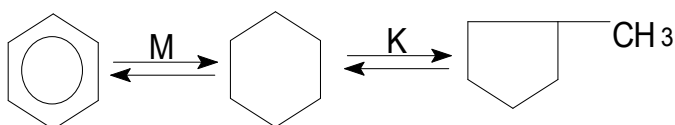
	0,7 МПа	2,1 МПа
C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	10,5	21,5
Ароматик бўлмаган C <sub>5</sub> ва юқори	19,0	20,0
C <sub>6</sub>	1,6	2,0
C <sub>7</sub>	3,1	5,8
C <sub>8</sub>	6,2	10,1
C <sub>9</sub>	54,5	36,4

**Циклоалканларнинг ўзгариши.** Риформинг шароитида циклоалканлар ҳам изомерланиш, аренларгача дегидрогенлаш ва гидрокрекингга учрайди.

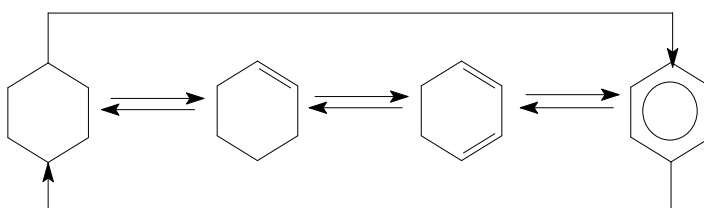
Олти аъзоли циклоалканлар беш аъзолиларга карбокатионли механизм билан изомерланади:



Каталитик крекингда бўлгани каби изомерланишнинг мувозанати ўнгга тўлиқ силжиган бўлса ҳам, у реакция қайтардир, чунки олти аъзоли циклоалканлар риформинг шароитида аренларгача дегидрогенланади, шу билан бирга мувозанат аренлар томонига жуда кўп силжиган бўлади:

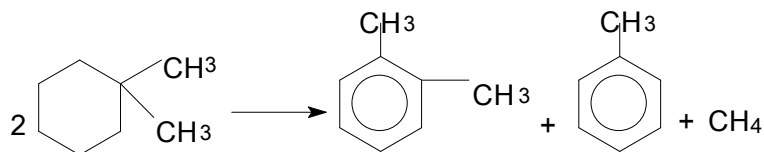


Циклогексанни метилциклопентан ва бензолга танлаб ўзгариши реакция тезликларининг нисбати билан аниқланади ва катализатор компонентларининг фаоллигига боғлиқ бўлади. У изомерланиш механизми бўйича содир бўлади, шунинг учун катализаторнинг юқори кислоталиги сабабли метилциклопентаннинг чиқими ортади. Дегидрогенлаш катализаторнинг металл компонентида содир бўлади ва металлнинг фаоллиги ошиши билан бензол ҳосил бўлиш тезлиги ошиб боради. Олти аъзоли циклогексаннинг металлдаги адсорбцияси ё бир вақтнинг ўзида олти C – H боғларнинг диссоциланиши билан ёки водород атомларининг бирин – кетин тез узилиши билан содир бўлиши мумкин:



Реакция эндотермик, шунинг учун ҳарорат ошиши билан аренларнинг мувозанатли чиқими ошади. Циклогексан гомологларининг дегидроген-

ланиш тезлиги циклогексаннигига қараганда юқори бўлади. Гем-алмашган циклогексанлар метил гуруҳининг узилиши ёки унинг кўчиши билан ароматланади:

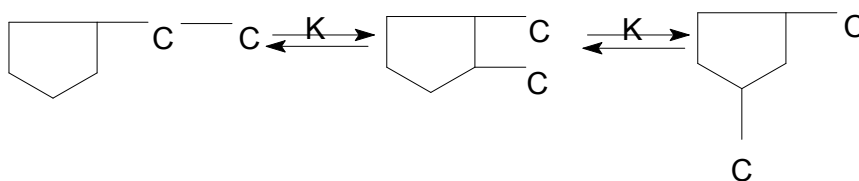


Бициклик олти аъзоли циклоалканлар ҳам моноцикликларга ўхшаб дегидрогенланиб нафталиннинг ҳосилаларини ҳосил қилади.

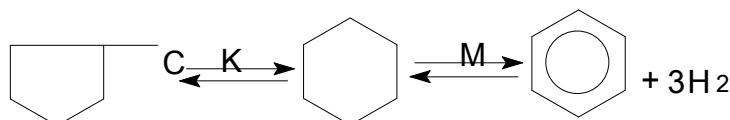
Олти аъзоли циклоалканларнинг гидрокрекинги маълум даражада алканлар учун келтирилган схема бўйича амалга ошади. Риформинг шароитида олти аъзоли циклоалканлар аренларгача дегидрогенланиш тезлиги бошқа реакцияларнинг (беш аъзолларига изомерланиш ва гидрокрекинг) тезлигидан юқори бўлади. Шунинг учун циклоалканларнинг танлаб аренларга айланиши деярли 100 % ни ташкил этади.

Беш аъзоли алмашинган циклоалканлар риформинг шароитида қуйидаги реакцияларга киришади:

1. Ўринбосарларнинг ўрнига қараб изомерланиш (оралиқ карбокатионлар орқали):



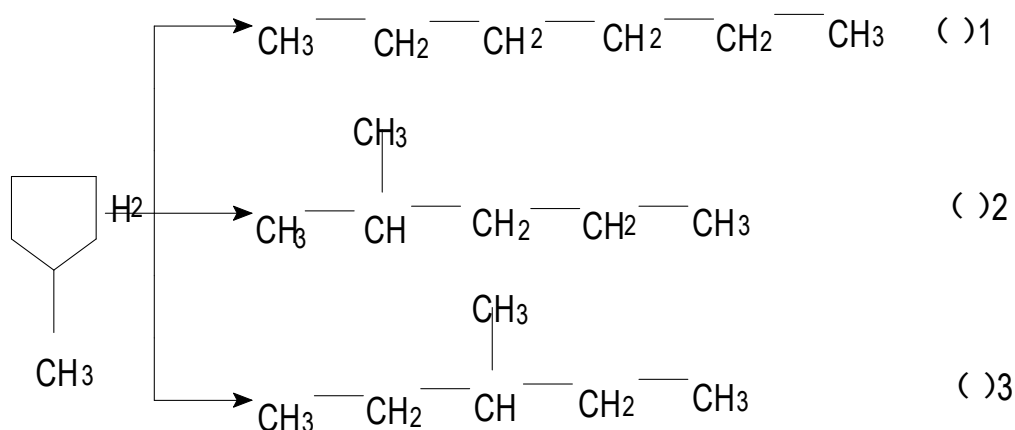
2. Дегидроизомерланиш:



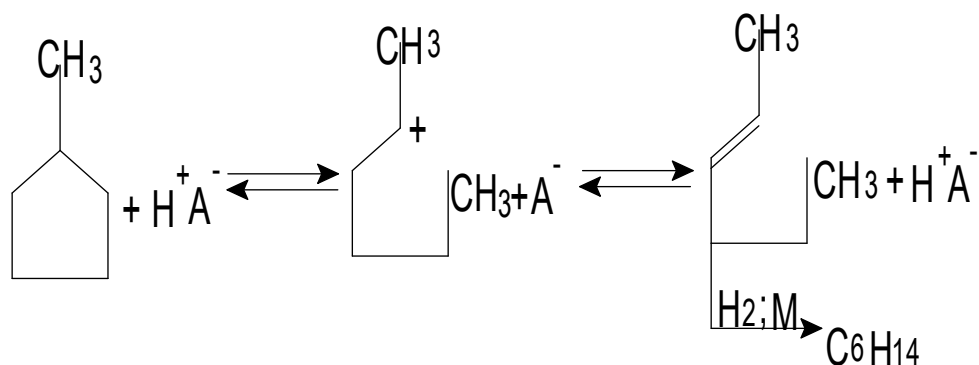
Биринчи реакцияни катализаторнинг кислотали марказларида, иккинчиси эса – металл фаол марказларда амалга ошади. Бензолнинг чиқиши ҳароратининг ошиши ва босимнинг пасайиши билан ошади.

500 °С ҳароратда босим 3,6 дан 1,5 МПа гача пасайтирилганда бензолнинг чиқиши 45 дан 90 % гача ошади. Циклопентанни циклопентен ва циклопентадиенгача дегидрогенланиши деярли бормайди, чунки реакциянинг тезлиги дегидроизомерланишнинг тезлигидан анча паст. Циклопентадиен металлда мустаҳкам адсорбцияланади ва катализаторни захарлайди.

3. Ҳалқанинг очилиши (гидрокрекинг):



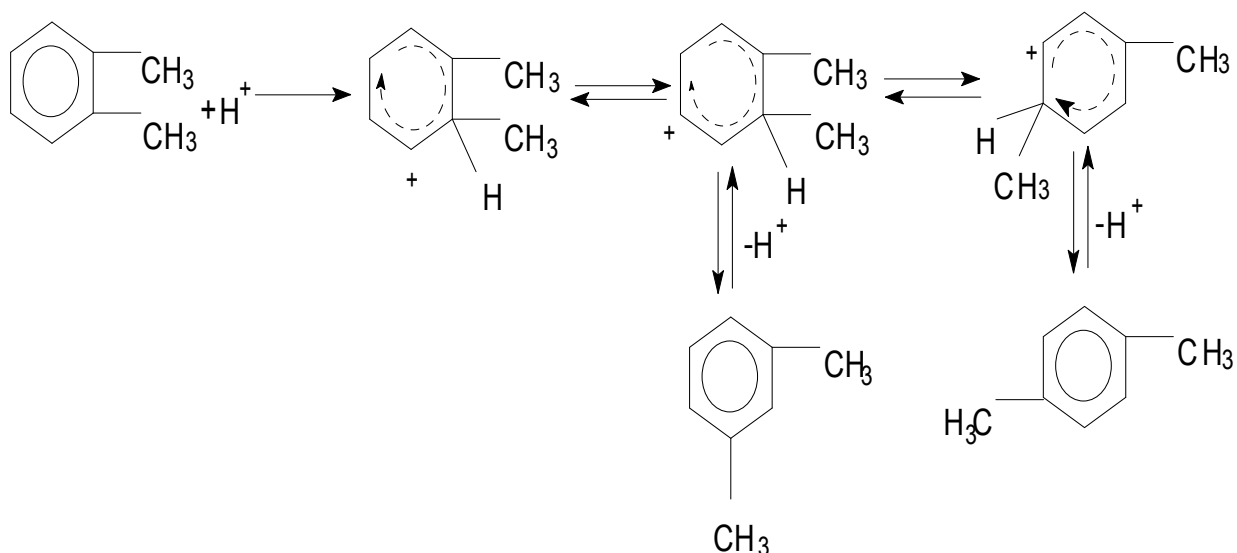
Турли С–С боғ гидрокрекинги нисбий тезлиги дастлабки углеводороднинг тузилиши, катализаторнинг хоссалари ва реакция шароитларига боғлиқ бўлади, тоза алюмоплатинани катализаторда гидрогенолиз боради ва маҳсулотнинг реакциялар (1), (2) ва (3) бўйича чиқим нисбати 2,4:2,1:1,0 га тенг. Жараён шароитида платинанинг қисман фаолсизланиши содир бўлади ва гидрогенолиз кейинчалик кислотали марказларда карбокатионли механизм бўйича боради:



Реакциянинг асосий маҳсулоти бўлиб *n*-гексан ҳисобланади.

Метилциклопентанларнинг дегидроизомерланиши реакциясининг тезлиги изомерланиш ва гидрокрекингларникига қараганда юқори бўлади, шунинг учун метилциклопентаннинг риформингда бензолнинг чиқиши 60 – 70 % ни ташкил қилади.

**Аренларнинг ўзгариши.** Алмашинмаган бирикмалар риформинг жараёни шароитида барқарорроқдир. Метилалмашган аренлар (толуол, ксилол) диспропорцияланиш ёки ўринбосарларнинг ўрнига қараб изомерланишга дучор бўлади. Ҳозирги замон тушунчаларига кўра ксилолларнинг изомерланиши π-электрон булутнинг деформацияси белгиланган карбокатионларнинг ҳосил бўлиши орқали содир бўлади:



$\pi$ - электронлар барқарорлаштирувчи таъсир кўрсатади ва алкил ароматик карбокатионларнинг қайта гурухланиши алифатикларникига қараганда кичикроқ тезлик билан амалга ошади. Ён занжирда 3 та ва ундан ортиқ углерод атомларини сақлаган алкиларенлар каталитик крекингга ўхшаш бўлган схема бўйича кислотали марказларда деалкилланади, сўнгра эса ажралиб чиқаётган алкен металлда гидрогенланади.


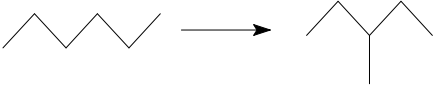
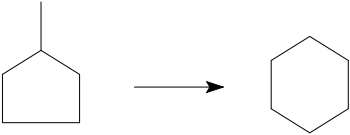
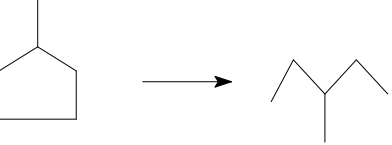
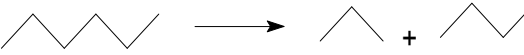
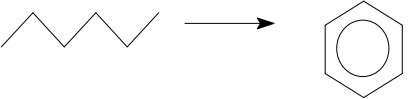
Каталитик крекингдан фарқли ўлароқ риформинг шароитида металл катализаторларда ҳам метилалмашган аренларнинг деалкилланиши содир бўлади. Натижада метан ва бензол ҳосил бўлади.

**Гетероатомлар N, S, O ва металллар (Pb, As, Cu) ни сақлаган бирикмалар.** Бу бирикмалар платинали катализаторда қайтмас сорбцияланади ва уни тез захарлайди. Шунинг учун гетероатомли бирикмаларнинг риформинг хомашёсида бўлиши мақсадга мувофиқ эмас: олтингугуртнинг миқдори 0,1 мг/кг кўп бўлмаслиги, азотники – 0,5 мг/кг гача, Pb, As, Cu ларнинг концентрацияси 1 тоннага бир неча миллиграммдан кўп бўлмаслиги керак, гетероорганик ва металлорганик бирикмаларни чиқариб юбориши учун риформинг хомашёсини гидротозалашга учратилади.

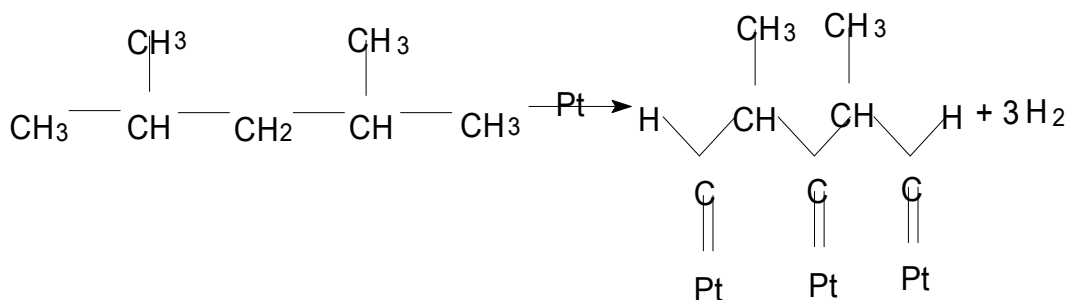
Олти аъзоли циклоалканларни аренларга дегидрогенлаш реакциялари, *n* – алканларни изоалканларга ва метилциклопентанларни циклогексанларга изомерланиш реакциялари анча катта тезликда боради. Алканларнинг дегидроциклланиши ва гидрокрекинг анча секин содир бўлади (14.3– жадвал).

### 13.3 жадвал

Каталитик риформинг реакцияларининг нисбий тезлиги ва иссиқлик эффектлари:

Реакция тури	Углеводородлар ўзгаришининг нисбий тезлиги		ΔH кДж/моль
	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	
	100	120	+221
	10	13	-4,6
	10	13	-15,6
	5	3	-43,9
	3	4	-56,4
	1	4	+260

**Катализаторда кокс ҳосил бўлиши.** Катализатор юзасининг кокс билан қопланиши унинг фаоллигини сусайтиради. Кокс ҳосил бўлиш механизми етарли даражада ўрганилмаган. Платинада меъёрдаги ҳароратларда (< 427 °С) кокс эҳтимол, қуйидаги схема бўйича углеводородларнинг диссоцияланиш адсорбцияси натижасида ҳосил бўлиши мумкин:



Юзадаги фаол марказлар водородга туйинмаган ( $\text{H}:\text{C} = 1,0 \div 1,5$ ), улар юзада мустақкам боғланиб турилади ва газ фазасидаги водород билан квазистационар мувозанатда бўлади. Анча юқорироқ ҳароратда ( $> 477^\circ\text{C}$ ) ва атмосфера босими остида  $\text{C}-\text{C}$  боғларнинг диссоциланиши содир бўлади ва металл юзасида углерод ҳосил бўлади, риформингнинг нормал шароитда катализаторда углероднинг ҳосил бўлиши аниқ эмас, чунки жараён водород босими остида амалга ошади. Аммо риформингни реал шароитларда юзадаги бирикмаларнинг мавжудлиги тажриба йўл билан исботланган.

Модификацияланган алюминий оксиди ўзининг таъсири жиҳатидан каталитик крекингнинг алюмоциликатли катализаторига ўхшайди, аммо фаоллиги бир оз камроқ. Риформинг катализаторнинг кислотали марказлардаги кокс ҳосил бўлиши худди крекингга бўлгани каби полимерланиши, водородни қайта тақсимлаши, циклланиш, конденсацияланиш ва тўйинмаган ҳамда ароматик бирикмаларнинг бошқа реакциялари ҳисобига амалга ошади. Ҳосил бўлган кокс алкенли ва циклоалкенли фрагментлар билан боғланган полициклик ароматик ҳалқалардан ташкил топган.

Платина ва алюминий оксидида кокс ҳосил бўлиши механизмларининг барча фарқларига қарамасдан уларнинг таъсири бири-бири билан боғлиқ: платинада ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  да кокс манбаи бўлиб хизмат қилади. Платинадаги углерод қатламлар  $\text{Al}_2\text{O}_3$  га кўчиши мумкин.

Бошқа томондан, зичланиш маҳсулотлари, хусусан кислотали марказларда ҳосил бўладиган полициклик аренлар анча ҳаракатчан бўлиб, металл катализаторларнинг фаол марказларини қоплаши мумкин. Шундай қилиб, кокс ҳосил қилишга катализаторнинг иккала функцияси ҳам таъсир кўрсатади. Катализатор фаоллигининг йўқолиш даражаси ҳам платинанинг ҳам  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нинг коксланишига боғлиқ бўлади, чунки риформингнинг асосий реакциялари бифункционал механизм билан амалга ошади.

**Жараённинг катализаторлари.** Энг кўп қўлланиладиган катализаторлар бифункционалли, алюмоплатинали катализаторлар ҳисобланади, уларда платина майин дисперсли ҳолатда алюминий оксидининг устини қоплаган. Платина гидрогенлаш ва дегидрогенлаш реакцияларида

фаолдир. У аренларнинг ҳосил бўлишига ва оралик алкенларнинг гидрогенланишига кўмаклашади. Катализаторда платинанинг миқдори одатда 0,3–0,65 % ни ташкил қилади. Платинанинг концентрациясини ошириш катализатор фаоллигини ва бензин октан сонининг ошишига олиб келади. Аммо платинанинг миқдорини кўп бўлиши ҳам мақсадга мувофиқ эмас, чунки бунда бензиннинг чиқишини камайтирадиган аренларнинг диметилланиши ва циклоалканларнинг парчаланиши реакцияларининг роли ошади. Катализатор фаоллигини йўқолишига асосий сабаб уларнинг коксланишидир, шунинг учун унинг барқарорлигини ошириш кокс ҳосил бўлишига таъсир кўрсатадиган модификацияланган қўшимчаларни киритиш билан амалга оширилади.

Охириги йилларда каталитик риформингнинг ривожланиши платинаренийли катализаторлар ишлаб чиқиш билан боғлиқдир. Бу катализаторларнинг таркибида 0,3 – 0,6 % платина ва 0,3 – 0,4 % рений бор. Рений платина билан қотишма ҳосил қилади ва платина фаоллигининг йўқолишига тўсқинлик қилади, алкенларни гидрогенлаш йўли билан кокс ҳосил қилишни камайтиради. Биметалли катализаторларни қўллаш риформинг босимини 3,5 дан 1,5 – 2,0 МПа гача пасайтиришга ва октан сонини 95 (тадқиқот усули бўйича) бўлган бензиннинг чиқишини тахминан 6 % га оширишга имкон беради.

Риформинг жараёнининг келажакда такомиллашиши таркибида ренийдан ташқари иридий, германий, қалай, қўрғошин ва бошқа металллар ҳамда нодир ер элементлари – лантан, церий, неодим қўшимчаларни сақлаган полиметалли катализаторларни ишлаб чиқиш йўли билан амалга ошади. Иридийнинг таъсири кўп ҳолларда ренийнинг таъсирига ўхшайди. Германий, қалай, қўрғошин каталитик жиҳатдан фаол эмас, уларни гидрогенолиз реакциялари (аренларни деметиллаш, циклоалканларни парчалаш)да катализаторнинг фаоллигини камайтириш учун қўллайдилар, яъни улар селектив заҳар ролини ўйнайди. Олдинроқ шу мақсадда катализаторни олтингугурт билан ўлчанган заҳарлаш ўтказилган. Полиметалли катализаторлар биметалли катализаторларнинг барқарорлигига эгадир, аммо улар яхшироқ танлаш қобилияти билан тавсифланади ва бензиннинг анча юқори чиқимини таъминлайди. Полиметалли катализаторлар хизмат қилиш муддати 6– 7 йилни ташкил этади.

Шу билан бирга полиметалли катализаторларнинг афзалликларини амалга ошириш учун хомашёни мукамалроқ тайёрлашни (заҳарлардан тозалаш, қуритиш ва бошқа) талаб қилинади.

Риформинг катализаторининг кислотали функциясини алюминий оксиди бажаради. У изомерланиш, гидрокрекинг ва дегидроциклланиш реакцияларида катализаторнинг фаоллигини белгилайди.  $Al_2O_3$  юзасининг кислоталиги Льюис ва Бренстед марказлари билан белгиланган. Бренстед

кислоталиги хемосорбцияланган сувнинг ёки протондонор ОН–гуруҳларининг протонлари билан аниқланади. Қиздириш йўли билан ОН–гуруҳларини қисман йўқотганда юзада координацион – тўйинмаган  $Al^{3+}$  ионлари қолади, улар эса Льюиснинг кислоталиги марказлари бўлиб ҳисобланади. Кислоталагини ошириш учун алюминий оксидига 0,5–2 % хлор киритилади. Хлор юзадаги гидроксил гуруҳлари бир қисимнинг ўрнини олади ва  $Al^{3+}$  катиони бир вақтнинг ўзида иккита ҳар хил анион билан боғланган бўлади, бунда электронли симметрия бузилади ва О–Н боғидан электронларни камайиши кетиши кузатилади. Шу туфайли водородларнинг ҳаракатчанлиги ошади. Иш жараёнида хлорнинг бир қисми асосан хомашёда бўлган намлик билан ўзаро таъсири натижасида йўқолади. Шунинг учун риформинг хомашёсига қўйиладиган талабларидан бири бу сувнинг миқдори  $10^{-3}$  % дан ошмаслиги керак, хлорнинг мумкин бўлган йўқотишларини қоплаш учун хомашё доимо ёки вақти–вақти билан органик хлорли бирикмалар (дихлорэтан, углерод тетрахлорид ёки этилхлорид) маълум миқдори киритилади.

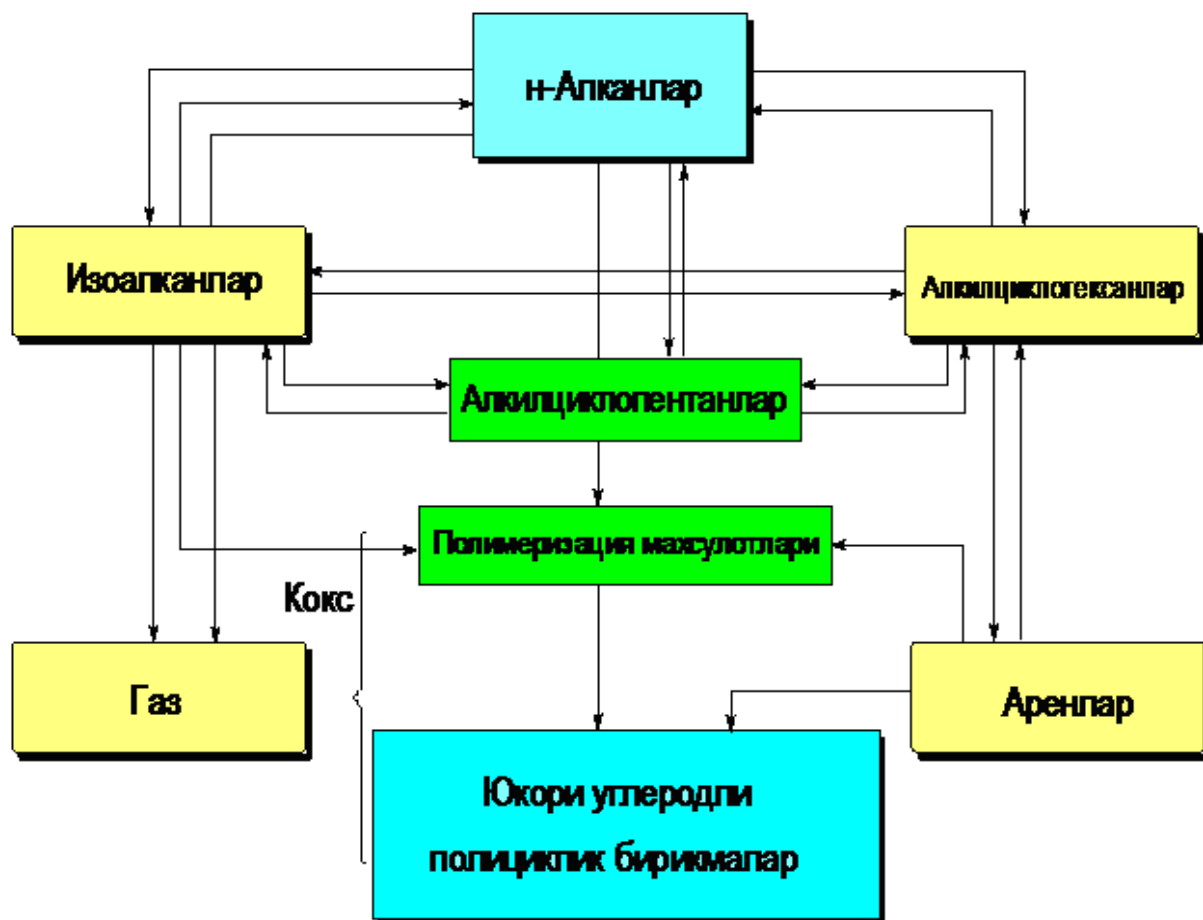
Катализатор узоқ вақт ишлатилганда платина кристалларининг ёпишиши ва 5–7 нм дан 20 нм гача йириклашиши содир бўлади. Бир вақтнинг ўзида ташувчи ( $Al_2O_3$ )нинг солиштирма юзаси ҳам 120 дан 83  $m^2/g$  гача пасаяди, бу эса фаол марказларнинг сонини камайтиради. Платинанинг юқори дисперслиги платина ва алюминий оксиди билан ҳамда баъзи бир металллар промоторлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилувчи хлор қўшимчалари билан сақланиб турилади. Хомашёдаги олтингугурт, азот, сувнинг борлигига унчалик талабчан бўлмаган катализаторлар ишлаб чиқилипти, бу катализаторларда платина цеолитга киритилган. Катализаторнинг қайта тикланиши (регенерация)ни кокс куйдиргандан кейин хлорли оксидлаш билан амалга оширадилар.

**Жараённинг макрокинетикаси.** Риформингдаги барча модификацияларнинг тавсифли хусусияти шундан иборатки, унинг асосий босқичларидан бири бўлган ароматлаш – эндотермик, бошқаси эса гидрокрекинг– экзотермик жараёндир. Натижада мувозанат эффекти иккала босқичларнинг солиштирма интевсивлигининг нисбатига боғлиқ бўлади, ҳароратнинг кўтарилиши ароматлаш ва гидрокрекинг реакцияларининг тезлашишига ёрдам беради. Шу билан бирга гидрокрекинг жараёнида кўпгина енгил углеводородлар ( $C_3 - C_4$ ) ҳосил бўлади, бу эса бензин чиқишининг камайишига олиб келади. Бундан ташқари, гидрокрекинг реакцияларида водороднинг сарфи катта бўлганлиги учун айланаётган газдаги водороднинг миқдори пасаяди, шу сабабли катализаторнинг коксланиши тезлашади.

Бу омилларнинг тўпланиши натижасида жараён ўтказилишининг қулай ҳарорати 480 – 530  $^{\circ}C$  ни ташкил қилади.



Риформингнинг асосий реакциялари биринчи тартибли реакциялар ҳисобланади. Турли катализаторлардаги риформингнинг математик ифодаси бир хил бўлиши керак, фақатгина ҳар бир катализаторга хос бўлган доимийликларни рақамли маъноси турлича бўлади. моделлаштириш учун риформингнинг юқоридаги схемаси қабул қилинган (14.1 расм).



*14.1 расм. Риформинг шароитида углеводородлар ўзгаришларининг схемаси.*

Риформингнинг саноат қурилмалари ишининг натижаларига кўра ароматлаш реакциясининг захирий фаолланиш энергияси 92–158 кЖ/мольни, гидрокрекингники эса 117 – 220 кЖ/мольни ташкил қилади.

Ҳажмий тезликни ошиши билан риформинг жараёнида тез борадиган реакциялар циклоалканларни дегидрогенлаш, оғир алканларни гидрокрекинглаш ва углеводородларни изомерлаш устунлик қилади. Алканларни дегидроцикланиш, аренларни деалкиллаш ва енгил углеводородларни гидрокрекинг реакцияларининг роли пасаяди. Турли реакциялар орасидаги нисбатларнинг ўзгариши натижасида бензиннинг чиқими ортади, аммо унинг октан сони камаяди.

Қуйида каталитик риформинг бензиннинг чиқиши ва хоссаларининг жараён ҳажмий тезлигига боғлиқлиги ифодаланган:

Ҳажмий тезлик, соат <sup>-1</sup> :	2	3	4
Депропанлашган бензиннинг унуми, %:	91,8	93,9	95,1
Бензинни октан сони: (тадқиқот усули бўйича)	85,0	81,0	76,0
Аренларнинг ҳажмий миқдори, %:	43,0	40,5	38,0

Саноат шароитида ҳажмий тезликни хомашё таркиби ва жараённинг вазифасига қараб 1–3 соат<sup>-1</sup> оралиғида сақлаб турилади.

**Саноатда каталитик риформинг.** Саноатда риформингни бензин фракцияларининг октан сонини ошириш учун нефткимёси синтези учун қимматбаҳо хомашё бўлган индивидуал аренларни олиш учун қўлланилади. Жараён водород сақлаган газ муҳитида (70–90 % (ҳажм) Н<sub>2</sub>, қолганлари қуйи углеводород) қуйидаги шароитда: ҳарорат 520 – 540 °С, босим 1,5 – 4МПа, хомашёни етказиб туриш ҳажмий тезлиги 1–3 соат<sup>-1</sup>, айланиб турадиган водород сақлаган газ миқдорининг хомашёга нисбати 1000 – 1800 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> бўлганда ўтказилади.

Хомашё сифатида каталитик риформинг учун одатда нефтнинг бирламчи ҳайдаш фракцияларини ишлатадилар. Риформинг хомашёсига чуқур тозалашдан кейинги иккиламчи жараёнларда (термик крекинг, кокслаш, каталитик ва гидрокрекинг) бензинларни олиш мумкин.

Риформинг хомашёсининг фракцион таркиби жараённинг вазифасига боғлиқ бўлади, агар жараённинг мақсади аренлар (бензол, толуол, ксилол)ни олиш бўлса, унда С<sub>6</sub> (62 – 85 °С), С<sub>7</sub> (85 – 105 °С) ва С<sub>8</sub> (105–140 °С) углеводородларни сақлаган фракциялардан фойдаланадилар. Агар жараённи юқори октанли бензин олиш мақсадида ўтказсалар, унда С<sub>7</sub> – С<sub>9</sub> углеводородларга тўғри келадиган 85 – 180 °С даги фракция хомашёси сифатида ишлатилади.

Риформингнинг асосий маҳсулотларидан бири водород сақлаган газ ва суюқ фракция (риформат) ҳисобланади. Водороднинг қисман айланиб турадиган водород сақлаган газнинг йўқотишини қоплаш учун ишлатадилар. Водороднинг кўп қисмини нефт маҳсулотларини гидрокрекинг ва гидротозалаш қурилмаларига юборадилар. Миқдори 90 % бўлган техник водороднинг ҳажмий чиқиши платина–ренийли катализатордаги риформинг жараёнида 1,3–2,5 % ни ташкил этади. Водород сақлаган газдан барқарорлаштиришда (С<sub>1</sub>–С<sub>2</sub> ёки С<sub>1</sub>–С<sub>3</sub>) ва суюқ (С<sub>3</sub> – С<sub>4</sub>) газлар ажратиб олинади.

Риформат автомобил бензинларининг юқори октанли компоненти (мотор усули бўйича октан сони 85 ёки тадқиқот усули бўйича 95) сифатида қўллайдилар ёки аренларни ажратиб олишга юборадилар.

Каталитик риформинг бензини 50–70 % арен, 30 % га яқин *n*- ва изоалкан, 10–15 % циклоалкан ва 2 % тўйинмаган углеводородларни сақлайди.

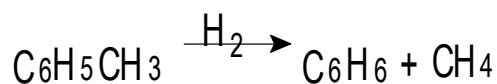
Каталитик риформинг бензини жуда кўп қурум ҳосил бўлишига олиб келадиган аренларнинг кўплиги туфайли автомобилларнинг ёқилғиси сифатида ишлатишга ярамайди ва уларни компаудирлашга ишлатилади.

Каталитик риформинг бензинларидан индивидуал аренларни ажратиб олиш мумкин. Катализатларнинг деароматланган қисми ва пиролиз хомашёси сифатида ҳамда энгил парафинли эритувчиларни олиш учун ҳам қўлланилади.

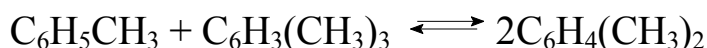
Нефт кимёвий маҳсулотлари ҳамда аренлар сифатида энг кўп аҳамиятга эга бўлганлари бензол, *o* – ва *n* – ксилоллар олинадиган хом ашёдир. Аренларни ажратиш учун ҳамда риформатларни қимматбаҳо маҳсулотларга айлантириш учун ишлаб чиқаришнинг комплекслари яратилган. Бундай комплекслардан бирининг варианты 14.2– расмда келтирилган.

Бундай комплексдаги бош жараён одатда каталитик риформингдир. Жараёни қатгий режимда ўтказганда 70 %га яқин аренларни сақлаган риформат олинади. улардан бензол – 3,0 %, толуол – 22,0 %, ксилоллар – 35,0 %,  $C_9 - C_{10}$  аренлар – 9,5 % ташкил қилади. Риформатни иккита фракцияга: энгил ва оғирга бўладилар. Енгили  $C_5 - C_8$  алкан ва аренлар (бензол ва толуол)ни, оғири эса – асосан  $C_8 - C_9$  аренларни сақлайди.

Энгил фракция сулфолан билан экстракцияланади. Олинган экстракт деалкиллаш ва трансалкиллаш маҳсулотлари билан бирга фаоллигида 170–180 °С да 0,7–1,0 МПа босимда алкенлардан тозаланади. Тозаланган маҳсулотни ректификациялаб товар ҳолидаги бензол, толуол, ксилолларга ажратилади. Толуолнинг бир қисми термик гидродеалкиллаш бўлимига келиб тушади, у ерда 670– 760 °С да водороднинг босими 3 МПа бўлганда бензол оланади:

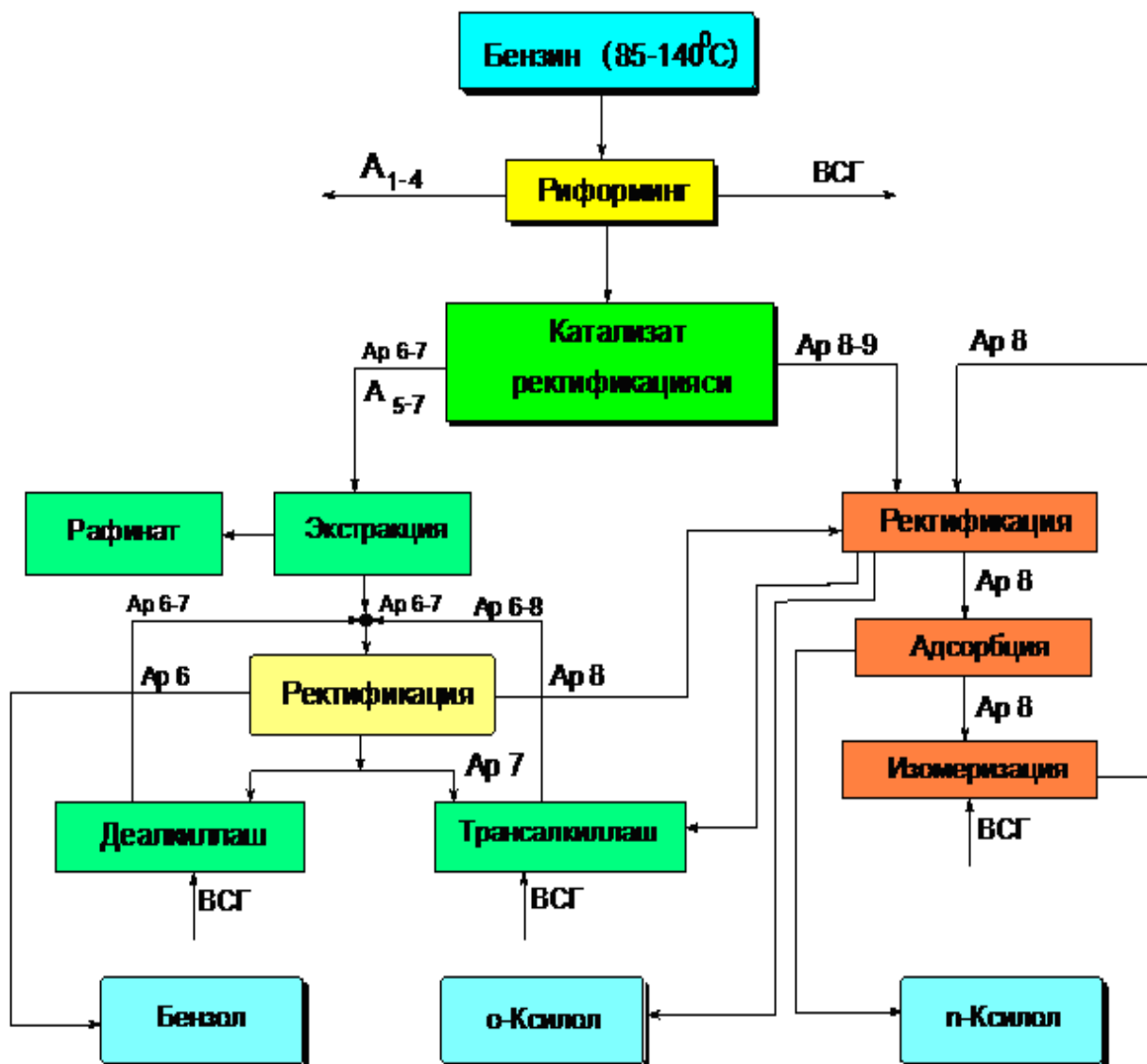


$C_7$  ва  $C_9$  аренларни бензол ва ксилолларга айлантириш учун комплекс таркибига трансалкиллаш бўлими киритилган. Реакцияни кислотали катализаторларда 500 °С да 3 МПа босимда ўтказилади:



Трансалкиллаш билан бирга бу шароитда толуолнинг диспорцияланиши содир бўлади:





14.2 расм. Аренларни комплекс ишлаб чиқариш схемаси.

$A_{1-4}$  – алканлар;  $A_{5-7}$  – алканлар;  $Ap_6$  – бензол;  $Ap_7$  – толуол;  $Ap_{8-9}$  – аренлар;  $ВСГ$  – водород сақлаган газ.

Гилда тозалангандан кейин реакция маҳсулотлари ректификациялашга келиб тушади.

Риформатнинг оғир фракцияси (изомерланиш маҳсулотлари билан аралашмада) фаол гилда тўйинмаган углеводородлардан тозалайдилар ва аниқ ректификациялашга юборилади. Трансalkylation маҳсулотларининг ксилолли фракцияси ҳам ўша ерга келиб тушади. Аниқ ректификациялашда товар *орто*-ксилолли ажратиб чиқарилади,  $C_9$  аренларни трансalkylationга,  $C_8$  аренларнинг аралашмаси (*n*-ва *m*-ксилоллар ва этилбензол)ни эса *n*-ксилолли ажратиб олиш учун адсорбцияланишга юборилади. Адсорбция цеолитларда амалга ошади (Парекс жараёни). *m*-Ксилол ва этилбензолнинг қолган қисми кислотали ташувчида платинани сақлаган бифункционалли катализаторларда 400–450 °С да 1,4–2,4 МПа

босимда изомерланади. Изомерланиш маҳсулотлари кайтиб ректификацияланиш жараёнига юборилади.

Қувватида бир йилда 890 минг.т. бўлган комплекс қурилмада 85–140 °С даги фракциянинг каталитик риформингида йилига 126 минг тонна бензол ва 165 минг тоннадан *o*– ва *n*–ксилоллар олинади.

Қуйида мақсадли маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш манбалари келтирилган:

	Бензол	<i>o</i> –ксилол	<i>n</i> –ксилол
Риформинг	16	55	35
Деалкиллаш	52	–	–
Трансалкиллаш	32	15	15
Изомерланиш	–	30	50

#### 14.4–§. Ёқилғининг юқори октанли компонентлари синтези

Тадқиқот усули бўйича октан сони 93–98 бўлган юқори сифатли бензин (Аи–93, Аи–98) ларни олиш учун аренларнинг миқдори 65 – 70 % бўлган қаттиқ шароитдаги риформинг катализатини октан сони 85–90 паст бўлмаган тармоқланган алкан (изокомпонент)лар билан суюлтириш керак. Бундай маҳсулотларни енгил углеводородлар ва нефт газларнинг изомерланиш, алкиллаш ва полимерланиши натижасида олинади.

Компаундирланган (моддаларнинг кимёвий бирикмаган аралашмаси) бензинларда аренлар қулай миқдори 35– 45 % ни ташкил қилади. Тетраэтилқўрғошиннинг миқдорига қаттиқ талаб қўйилгани билан изокомпонентларнинг олиш жараёнлари аҳамияти ошмайди.

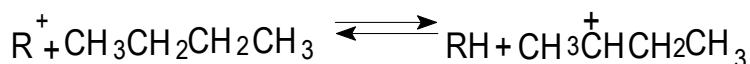
**C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub> алканларнинг изомерланиши.** Нефтни қайта ишлаш саноатида изомерланиш реакциялари кенг тарқалган. Каталитик крекинг ва риформинг жараёнларини кўриб чиқишда бу реакцияларга эътибор бермасдан бўлмайди; бундан ташқари улар мустақил аҳамиятга эга ва мотор ёқилғилари компонентларининг октан сонини ошириш учун ҳамда C<sub>4</sub> ва C<sub>5</sub> индивидуал изоалканларни олиш учун қўлланилади. Изобутан алкиллаш жараёнида ҳамда метил – учламчи бутил эфирини синтез қилишда қўлланиладиган изобутиленни олиш учун ишлатилади. Изопентанни нефткимё саноати учун изопрен олиш мақсадида дегидрогенланади.

Бензиннинг юқори октанли компонентини C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub> фракцияси тўғри ҳайдаш бензинининг энг енгил қисмини изомерлаб олинади. Юқори алканларнинг изомерланиши октан сонининг сезиларли даражада

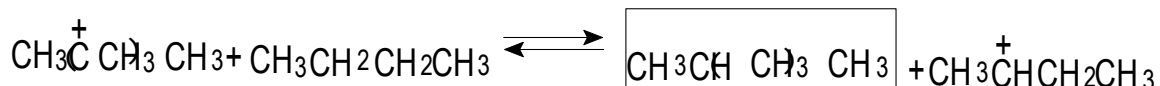
ошишига олиб келмайди. Шу билан бирга узун занжирли кам тармоқланган алканлар реактив ва дизел ёқилгиларнинг ҳамда мойли фракцияларнинг муҳим компонентлари бўлиб ҳисобланади. Уларнинг қотиш ҳарорати паст бўлиб, яхши цетан ва қовушқоқ – ҳароратли тавсифга эга. Юқори молекуляр алканларнинг изомерланиши ёқилғи ва мойларнинг сифатини оширади ва бир қатор ҳолларда нефт фракцияларининг депарафинланиши билан муваффақиятли рақобат қилади.

**Жараённинг термодинамикаси, кинетикаси ва механизми.** Нормал ва тармоқланган алканлар аралашмасида термодинамик мувозанат ҳарорат ошиши билан тармоқланмаган ва кам тармоқланган тузилишлар томон силжиган бўлади, алканларнинг изомерланиши экзотермик жараён, аммо ажралиб чиқаётган иссиқлик миқдори катта эмас 6–8 кЖ/моль га тенг.

Каталитик изомерланиш одатда фаолланиш энергияси  $\approx 40$  кЖ/моль бўлган биринчи тартибли реакция каби амалга ошади. Кислотали катализаторлар иштирокида изомерланиш занжирли карбокатионли механизм билан содир бўлади. жараённинг биринчи босқичи –  $R^+$  карбокатионнинг ҳосил бўлиши катализатор билан белгиланади. Сўнгра занжирни узатиш босқичи боради:

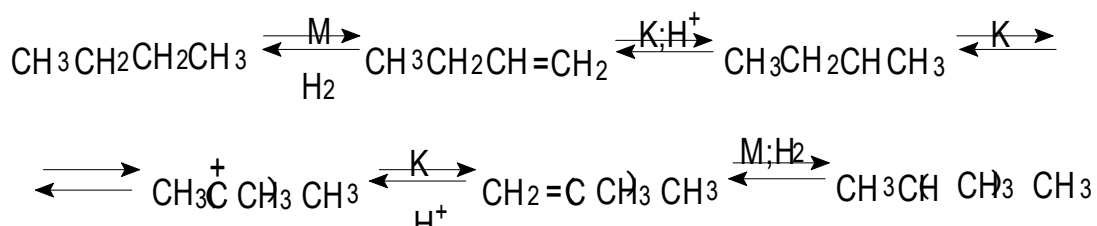


Кейинги иккита реакция занжир ҳалқаси бўлиб ҳисобланади:



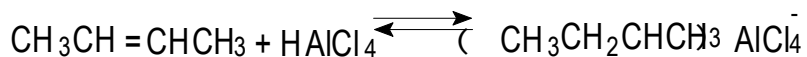
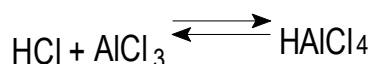
Бу ҳалқанинг такрорланиши билан занжирнинг ривожланиши амалга ошади. Занжирнинг узилиши протонни карбокатиондан катализаторга ўтиши натижасида содир бўлади.

Электрон турдаги катализатор (гидрогенлаш ва дегидрогенлаш) иштирокида молекулаларнинг бошланғич диссоциаланишини рухсат этувчи радикал механизмининг эҳтимоли кўпроқдир. Бифункционалли катализатордаги изомерланиш механизмини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин: аввал металл катализатор (М)нинг фаол марказида нормал алканнинг дегидрогенланиши содир бўлади, сўнгра эса кислотали марказ (К) да ҳосил бўлган алкен карбокатионга айланади, изомерланади ва протонни катализаторга бергандан кейин тармоқланган алкен шаклида ажралиб чиқади. Алкен эса металлда гидрогенланади:



Кислотали фаол марказда катион, анион билан ионли жуфт ҳолатда бўлади, бутан изомерланганда қўшимча маҳсулотлар бўлмайди. Пентан ва углерод атомларининг сони кўп бўлган алканларнинг изомерланишидан дастлабки углеводороддан енгилроқ ва оғирроқ бўлган алканларни ва алкен ҳамда циклоалкенларни оладилар. Қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлишини оралиқ алкенларни алкиллаш, циклланиш, водороднинг қайта тақсимланиши ҳамда углерод атомларининг сони катта бўлган карбокатионлар парчаланиши билан тушунтирилади.

**Изомерланиш катализаторлари.** Саноат жараёнининг илк модификацияларида изомерланиш промотор сифатида алкен ва курук водород хлоридни қўллаш билан алюминий хлориди ёки бромидида амалга оширилган. Карбоний ионлари қуйидаги схема ёрдамида ҳосил қилинган:

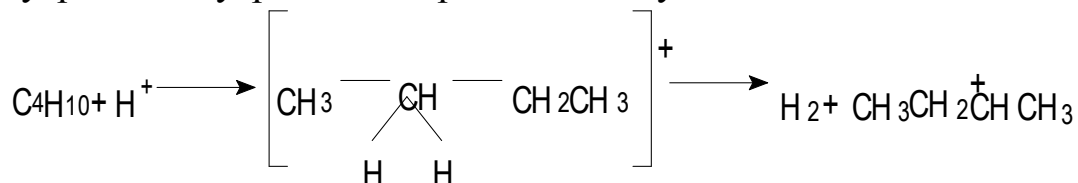


Жараён анча паст ҳарорат 90–120 °С да амалга оширилади ва реакция мувозанати тармоқланган алканлар томонига силжиган бўлади. Бу жараённинг камчиликларига қуйидагилар киради: катализаторнинг юқори коррозияга эришмиши, углеводородларни катализатордан қийинчилик билан ажралиши, кўп миқдорда қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлганлиги сабабли жараён танланувчанлигининг пастлиги, катализаторнинг гидролизланиши ва углеводородларда эриши натижасида унинг кўп миқдорда йўқолиши тахминан 1 %.

Бу камчиликлар унинг саноатдаги аҳамиятининг йўқолишига олиб келади. Ҳозирги алканларни изомерлаш саноат катализаторлари риформинг катализаторлари туридаги «металл–ташувчи» бифункционалли тизимдир. Катализаторни металл компоненти сифатида платина ёки палладий тушувчи сифатида – фторланган ёки хлорланган алюминий оксиди, алюминий оксиди матричасига киритилган аморф ёки кристалл алюмосиликатлар қўлланилади. Катализатор коксланишини олдини олиш учун жараённинг водороднинг 1,4– 4 МПа босими остида олиб борадилар. Таркибида 1–2 % хлор ёки фторни сақлаган биринчи алюмоплатинали катализаторларнинг фаоллиги унча юқори бўлмаган,

шунинг учун жараён юқори ҳарорат (350–400 °С) да олиб борилади, бу эса термодинамик жиҳатидан изомерланиш даражасини пасайтиради. Бу жараён техникада юқори ҳароратли изомерланиш номини олди. Катализатор фаоллигини ошириш ва ишчи ҳароратларни 230–280 °С гача пасайтириш металлоцеолитли катализаторларга ўтишда ташувчининг кислоталигини ошириш йўли билан эришилди (ўрта ҳароратли изомерланиш). Таркибида 7 – 10 % хлорни сақлаган алюминий оксидида платинали ёки палладийли катализаторлар энг юқори фаолликка эга. Улар реакцияни 100–200 °С ҳароратда ўтказишга имкон беради (паст ҳароратли изомерланиш). Бифункционалли катализаторларда, каталитик риформинг-ники каби бўлгандай, изомерланишнинг зарур шартлари бўлиб хомашё ва водород сақлаган газни катализаторни захарлайдиган намлик, олтингугурт, азот ва кислород қўшимчаларидан тубдан тозалаш ҳисобланади. Катализаторда галогеннинг йўқолишини қоплаш учун хомашёга бир оз миқдорда галоген сақлаган бирикмалар киритилади.

Охирги вақтларда изомерланиш катализаторлари сифатида «ўта кислоталар», яъни HF–BF<sub>3</sub>, HF– SbF<sub>5</sub>, HSO<sub>3</sub>F – SbF<sub>5</sub> ва бошқалар таклиф қилинди. Бу катализаторлар иштирокида водород атмосферасида алканларнинг изомерланиши 20–50 °С ҳароратга тез амалга ошади. Катион тўғридан – тўғри алканлардан ҳосил бўлади:

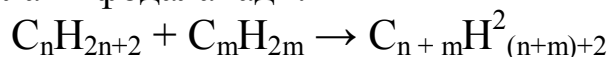


Аmmo бу катализаторлар ҳам саноат миқёсида ишлатилмайди.

Ҳозирги вақтда паст ва юқори ҳароратда изомерланиш жараёнлари катта аҳамиятга эга.

**Изоалканларни алкенлар билан алкиллаш.** Нефтни қайта ишлаш саноатида изобутанни алкиллаш жараёни юқори октанли бензиннинг компонентини олиш мақсадида қўлланилади. Алкилат эксплуатацион хоссаларнинг қулай комплексига эга бўлади, изобутанни бутен билан асосий алкиллаш маҳсулоти 2,2,4 – триметилпентеннинг октан сони 100 деб қабул қилинган.

Тармоқланган алканларни алкенлар билан алкиллаш умумий ҳолда қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

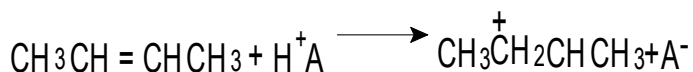


Реакция иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради (85 – 90 кЖ/моль), шунинг учун жараённи паст ҳароратда олиб бориш афзалроқдир.

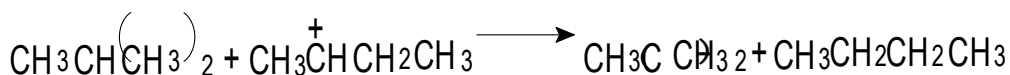
Кислотали катализаторлар иштирокида алкиллаш механизми – карбокатионли – алкиллашдир.



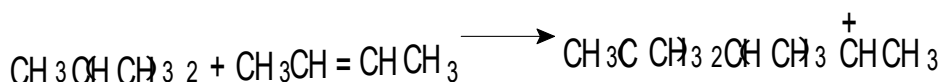
Биринчи босқичда алкен (бутен –2) катализатор протони билан ўзаро таъсирлашади:



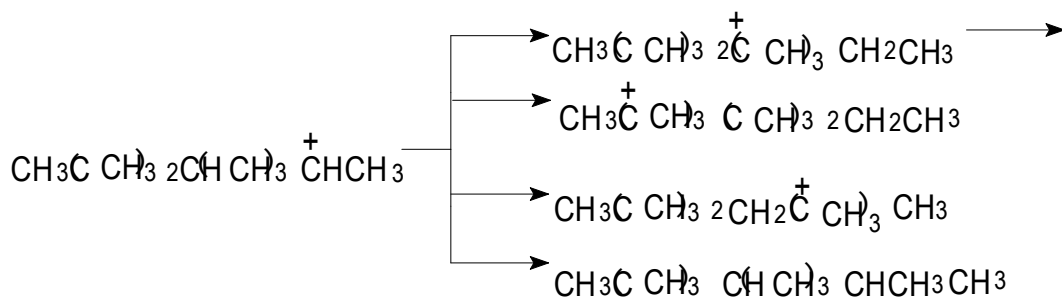
Бутилли катион тармоқланган алкан таъсирлашади:



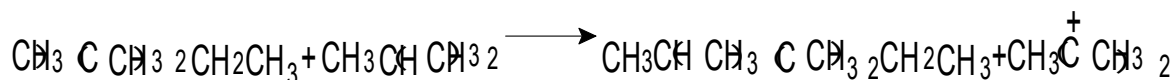
Ҳосил бўлган учламчи бутил карбокатиони алкен молекуласига бирикади:



Иккиламчи алкил карбокатион анча барқарор бўлган учламчига айланади:

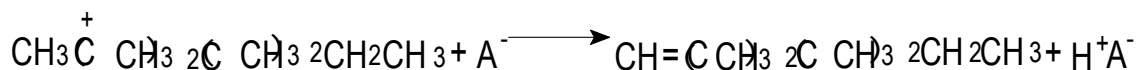


Изомерланган ион тармоқланган дастлабки алкан билан реакцияга киришиб реакциянинг охириги маҳсулоти бўлган изооктанлар ва янги карбокатионларни ҳосил қилади:



Учламчи карбокатионнинг алкен молекуласига бирикиш реакцияси, иккиламчи октил карбокатионининг изомерланиш ва охириги маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш реакциялари занжир ҳалқаси бўлиб ҳисобланади, бу занжир ҳалқасининг такрорланиши занжирли жараёнга олиб келади.

Протонни карбокатиондан кислота анионига ўтиш пайтида занжирнинг узилиши содир бўлади:



Алкиллаш пайтида бир қатор қўшимча реакциялар кузатилади, улар қуйидагилар: деструктив алкиллаш, алкенларни полимерланиши, алкенларни катализатор (сульфат кислота) билан ўзаро таъсирлашиб мураккаб эфирлар (алкенларни сульфолаш) ҳосил қилишидир.

Деструктив алкиллаш оралик карбокатионларнинг  $\beta$ -парчаланиши натижасида содир бўлиб,  $C_5 - C_7$  углеводородларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳароратнинг пасайиши билан бу жараённинг роли ҳам камаяди. Алкенларни полимерлаш  $C_8$  га қараганда молекуляр массаси каттароқ бўлган маҳсулотларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Полимерланиш жараёнларини изобутаннинг ортиқча миқдори секинлаштиради.

Углеводородлар суюқ фазада бўлгани учун алкиллашни босим остида олиб борилди. Жараён гетероген бўлиб, реакция кислота – углеводород эмульсиясида содир бўлади, катализатор сифатида қўланиладиган кислоталар ( $H_2SO_4$ , HF) углеводородларда кам эрийди, кам қутбли углеводородлар муҳитида эса тескари ион бўлмаса, карбокатионлар яшай олмайди. Шунинг учун реакция фазаларнинг ажралиш чегарасида ёки кислота муҳитида (юпқа пардада) содир бўлади.

Алкиллаш жараёни углеводородли фазадан кислотали фазага реагентларнинг массали етказилиши билан белгиланади, шу сабабли бир жинсли эмульсияни ҳосил қилиш учун зарур бўлган интенсив аралаштириш муҳим рол ўйнайди.

**Алкиллаш катализаторлари.** Юқори октанли алкилатларни олишда сульфат ва водород фторидли кислоталар катализатор сифатида асосий аҳамиятга эга. Одатда алкиллаш учун (96 – 98 %) ли сульфат кислота ишлатилади. Кейинчалик сульфат кислота концентрациясининг оширилиши углеводородлардаги оксидланиш ва сульфолаш жараёнлари ролининг ошишига олиб келади. Кислота концентрациясининг камайиши унинг алкиллаш реакциясидаги фаоллигини камайтиради, алкенларнинг сульфат кислотадаги эрувчанлиги изобутаннинг эрувчанлигига қараганда анча катта бўлганлиги сабабли алкенларнинг полимерланиш реакцияси тезлиги сезиларли даражада ортади. Бундан ташқари, кислотани суюлтириш жиҳозларга коррозияланиш хавфини туғдиради. Сульфат кислотанинг жараён давомида концентрациясини пасайтириш (ва демак фаоллигини ҳам) хомашё сақлаган ва углеводородларнинг қисман оксидланишидан ҳамда кам даражада оксидлаш ва сульфолаш маҳсулотлари ҳисобига ҳосил бўладиган сув ёрдамида суюлтириш билан белгиланган. Сульфат кислотанинг қўшимча жараёнлардаги сарфи 1 тонна алкилатга 100–160 кг ни ташкил қилади.

Водород фторид сульфат кислотага қараганда изобутанни анча яхшироқ эритади, шунинг учун реакция зонасидаги (реакция содир бўладиган кислота пардасида) изобутан: алкен нисбати анча юқоридир. Шу сабабли алкиллаш қўшимча реакцияларсиз амалга ошади ва асосий маҳсулотларнинг чиқиши сульфат кислота катализаторлигидагига қараганда юқори бўлади. Катализаторда сувнинг миқдори 1,5 % дан

юқори ва органик суьултирувчиларники 12 % дан юқори бўлмаганда унинг юқори фаоллиги сақланади. Водород фториднинг зарур бўлган концентрациясини катализаторнинг бир қисмини регенерациялашга олиш ҳисобига сақлаб турадилар. Водород фторид сувдан ҳайдаш йўли билан осон ажратилади. HF нинг 1 тонна алкилатга сарфи тахминан 0,7 кг ни ташкил қилади.

МДХда алкилатни фақатгина сульфат кислота билан катализ қилганда олинади.

**Саноатда сульфат кислотали алкиллаш.** Сульфат кислота иштирокида алкиллашни 5–15 °С ҳароратда, 0,3– 0,6 МПа босим остида, сульфат кислотанинг концентрациясини 88–99 %, кислота: углеводородлар нисбати 1,1:1,5 ва изобутан:алкенлар нисбати (6–10):1 бўлганда ўтказилади.

Паст ҳароратнинг қўлланилиши тармоқланган алканлар мувозанатли чиқишининг ва оралиқ ионларнинг β–парчаланиш, сульфолаш ва оксидланишлар кўшимча реакциялари ролининг пасайиши билан белгиланади. Юқори босим реакциялар аралашмани суьук ҳолатга ушлаб туриш учун зарурдир.

Кислота: углеводород нисбати (1,1:1,5):1 бўлганда углеводородли фазани эмульсияга тўлиқ киритилишига эришилади. Изобутаннинг ортиқча миқдори полимерланиш жараёнларининг бормаслигига ва алкилат чиқимининг ошишига ёрдам беради.

Алкиллаш қурилмалари учун хомашё бўлиб асосан каталитик ва термик крекинг жараёнларида олинган изобутан, бутан–бутиленли ва пропан–пропиленли фракциялари ҳисобланади. Нормал тузилишли C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub> алканлар алкиллаш реакциясига киришмайди ва инерт кўшимчалар бўлиб ҳисобланади; уларнинг хомашёдаги концентрациясининг ошиши таъсирлашаётган моддаларнинг етказиб бериш тезлигининг пасайишига олиб келади, шунинг учун бу алканларнинг миқдори минимал бўлиши керак, тармоқланган алканлардан изобутан энг катта аҳамиятга эга. Алкиллаш учун хомашё сифатида изопентанни қўллаш мақсадга мувофиқ эмас, чунки у бензиннинг қимматбаҳо юқори октанли компоненти ҳамда изопрен ишлаб чиқариш учун хомашё бўлиб хизмат қилади.

Алканларнинг таркиби жараён кўрсаткичларига сезиларли таъсир кўрсатади. Этилен изобутанни деярли алкилламайди, у асосан сулфоланади ва полимерланади. Пропилен изобутан билан реакцияга киришади, аммо октан сони бутиленларни ишлатгандагига қараганда камроқ бўлади (14,4–жадвал), бундан ташқари изобутанни соф пропилен билан алкилланганда сульфат кислотанинг сарфи жуда катта бўлади. Юқори алкенлар (C<sub>5</sub> ва ундан юқори) реакция жараёнида катта молекуляр массага эга бўлган ионларни ҳосил қилади, бу ионлар эса алкилатнинг

чиқимини пасайтирадиган паст молекулали маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши билан борадиган парчаланишга мойилдир. Шундай қилиб, изобутанни алкиллаш учун оптимал хомашё бўлиб бутиленлар ҳисобланади.

Саноат шароитида алкенли хомашё сифатида одатда пропан–пропиленли ва бутан–бутиленли фракцияларнинг аралашмаси ишлатилади, бу фракцияларнинг нисбати пропиленнинг миқдори C<sub>3</sub> ва C<sub>4</sub> алкенлар йиғиндисидан 50 % дан кам бўлмаслигини таъминлаш керак.

#### 14.4- жадвал.

*Изобутанни алкиллаш жараёни кўрсаткичларининг занжир узунлигига боғлиқлиги*

Кўрсаткичлар	Хомашё		
	Пропилен	Бутилен	Амилен
Алкенларнинг ҳажмий чиқиши алкенга ҳисобланганда, % :	175–187	170–172	160
Изобутаннинг ҳажмий сарфи, алкенли хом ашёга ҳисобланганда, %:	127–135	111–117	96–140
Алкилатни октан сони:			
мотор усули:	87–90	92–94	87–89
тадқиқот усули:	89–91	92–96	88–90

Бензинни юқори октанли компоненти сифатида ишлатиладиган енгил алкилат (к.к. 185 °С) асосий маҳсулот бўлиб ҳисобланади. Қулай шароитда алкилатнинг чиқими хомашёда бўлган C<sub>3</sub> ва C<sub>4</sub> алкенларни миқдоридан 200 – 220 % ни ташкил қилади.

Компонентлар	Кирилди, %:	Олинди, %:
Пропан:	6,8	6,3
Пропилен:	19,7	–
<i>n</i> -Бутен:	4,2	4,5
Бутиленлар:	19,8	–
Изобутан:	49,5	2,1
Енгил алкилат (к.к. 195 °С):	–	83,1
Оғир алкилат (195 °С дан юқори):	–	3,0
Йўқотилиш:	–	1,0
Жами:	100,0	100,0

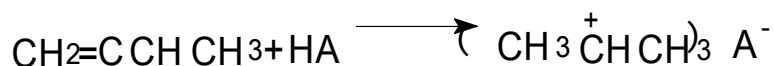
Алкилатнинг октан сони 91–94 га тенг (мотор усули бўйича). Қурилмадан енгил алкилатдан ташқари реакцияга киришмаган C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> нормал тузилишли инерт алканлар, ортикча изобутан ҳамда оғир алкилат (185–310 °С фракция) чиқариб юборилади. C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> газлар нефт кимёсида хомашё сифатида, оғир алкилат турли мақсадларда эритувчи ёки дизел ёқилғиси компоненти сифатида қўлланилади. Алкиллашнинг моддий баланси қуйида келтирилган (хомашё – C<sub>3</sub> ва C<sub>4</sub> алкан–алкенли фракцияларининг аралашмаси):

**Алкенларнинг полимерланиши.** Пропилен ва бутилен сақанган фракцияларни полимерлаш жараёни мотор ёқилғилари ва нефт кимёси учун хомашё ишлаб чиқаришда қўлланиладиган қуйи молекуляр полимерларни олиш учун мўлжалланган.

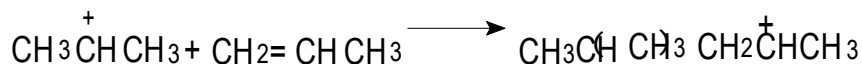
**Жараённинг термодинамикаси, макрокинетику ва механизми.** Алкенларни полимерланиши ҳарорат 227–277 °С дан юқори бўлганда термодинамик жиҳатдан (Гиббснинг эркин энергияси қиймати манфий) содир бўлиши мумкин. Реакция экзотермик, 1 моль полимерланган алкенга иссиқлик эффекти 70 к/Жоуль ни ташкил қилади. Мувозанатли полимерланиш даражаси босимининг ошиши ва ҳароратнинг пасайиши билан ошади.

Кислотали катализаторларда реакция карбокатионли механизм билан боради: бунда алкен газли фаза бўлади ва реакция қаттиқ катализаторларнинг юзасида ёки кислота пардасида боради. Қаттиқ катализаторларда карбокатионлар катализатор фазасига кирган анион билан фақатгина ионли жуфт ҳолида мавжуд бўлиши мумкин; кислота пардасида ионли жуфтларнинг бир қисми кинетик мустақил ионларга диссоциланиши мумкин.

1. Катализаторда алкенларнинг протонланиши:

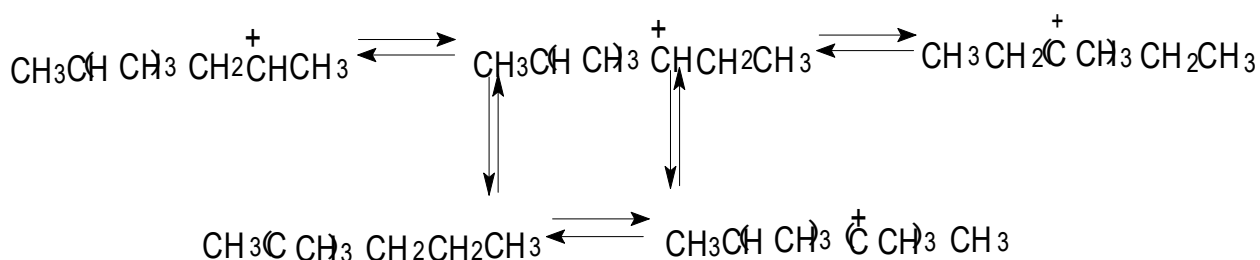


2. Ҳосил бўлган ионнинг алкен молекуласи π–боғига бирикиши:



Гексил карбокатиони сўнгра бирин–кетин алкеннинг бир неча молекуласини бириктириб C<sub>9</sub> ва C<sub>12</sub> ионларини ҳосил қилади.

3. Ионларнинг изомерланиши-иккиламчи карбокатионлар мустаҳкамроқ бўлган учламчиларга айланади:



C<sub>9</sub> ва C<sub>12</sub> ионлар ҳам изомерланишга дучор бўлади, аммо улар жуда осон парчаланadi. C<sub>9</sub> ва C<sub>12</sub> ионларнинг парчаланиши учга каррали бўлмаган углерод атомларининг сонига эга бўлган маҳсулотларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

4. Реакция протонни карбокатиондан катализатор ёки дастлабки алкенга ўтиши билан тугайди; дастлабки алкендан карбокатион томонидан гидрид–ионни ажратиб олиш эҳтимоли ҳам бор. Охирги ҳолда алкенил иони ҳосил бўлади, унинг кейинги ўзгаришлари катализатор юзаси билан мустаҳкам боғланган ўта тўйинмаган маҳсулотларнинг ёки ҳалқали углеводородларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Алкенлар полимерланишга мойил жиҳатидан қуйидаги қаторда жойлашган: изобутилен > бутилен > пропилен > этилен.

Саноат шароитида катализатор сифатида қизелгур, фосфат кислотаси ишлатилса, реакциянинг тезлиги вақт бирлигида ҳосил бўлган маҳсулот миқдори билан белгиланади. Бунда фаолланиш энергияси атиги 21–31 кЖ/моль ни ташкил қилади. Реакция тартиби 1 га яқин ва унинг тезлиги шундай қилиб, алкенларнинг парциал босимига тўғри пропорционалдир.

Жараёни ўтказиш ҳарорати жуда ҳам паст бўлмаслиги керак, чунки ҳарорат ҳатто 130 °С бўлганда полимерланиш ўрнига фосфат кислота эфирлари ҳосил бўлади. Ҳароратнинг ҳаддан ташқари ошишига ҳам йўл қўймаслик керак, чунки 220 °С дан юқори бўлган ҳароратда полимер карбокатионларнинг парчаланиш эҳтимоли ошади. Бундан ташқари, юқори ҳароратда дастлабки алкенлардан гидрид–ионнинг ажралиши реакциялари жадаллашади ва бунинг натижасида катализатор юзасини ўраб олган қатронсимон тўйинмаган маҳсулотларнинг чиқими ошади. Полимерланиш 270 °С дан юқори бўлган ҳароратда термодинамик жиҳатдан мумкин бўлмай қолади, 190–230 °С ҳарорат қулай ҳарорат бўлиб ҳисобланади.

Босимнинг ошиши жараёни нафақат тезлаштиради, балки катализаторнинг яшаш муддатини ҳам оширади, чунки катализатор юзасидан қатронли қатламларни ювиб ташлайдиган олигомер маҳсулотларни суяқ фазада ушлаб туради. Босим ортганда полимер бензиннинг оғирлашишига кўмаклашмайди, чунки қўлланиладиган ҳароратларда юқори молекуляр массага эга бўлган карбокатионлар тез

парчаланеди, шунинг учун полимерланишни одатда 1,7–8,0 МПа босим остида олиб борилади.

Қўшимча реакциялар содир бўлмаслиги учун жараёнда алкенларни тўлиқ охиригача ишлатилмайди, балки ҳарорат, босим, катализаторнинг фаоллигини тартибга солиб туради, тахминан алкенлар 90 % ли бўлган ҳолда ҳажмий тезлик 1,7–4,0 соат<sup>-1</sup> ташкил қилади.

**Полимерланиш катализаторлари.** Бензинларнинг қайнаш ҳароратлари чегарасида ҳайдаладиган тармоқланган алкенларнинг аралашмасини олиш билан борадиган C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub> алкенларнинг полимерланиши катионли полимерланишнинг турли хил катализаторлари билан катализланади. Жараёнда фосфат кислота (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кизелгурда) энг катта аҳамиятга эга. Катализаторнинг тахминий таркиби P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O катализаторнинг фаоллиги (57–64 % гача P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) хомашёдаги сувнинг миқдори (0,035–0,040 % гача) ва жараён ҳароратига боғлиқ бўлади. Сувнинг миқдори ортиқча бўлса, катализаторнинг зичланиши ва реакторда босим ўзгариб туришини ошиши кузатилади. Баъзи бир чет эл схемаларида жараён охирида маҳсулотлардан ажратиб олиб нейтралладиган катализатор эритмалари (хомашёда 1 % гача) қўлланилади.

**Полимербензинни саноатда олиш.** Саноат шароитида полимербензинни олиш алкенларнинг полимерланиши 190–230 °С ҳароратда босим тахминан 6 МПа бўлганда, фосфат кислотали катализаторлар иштирокида амалга оширилади. Полимерланиш жараёнининг хомашёси бўлиб 30–37 % алкенларни сақлаган каталитик крекингнинг пропан–пропиленли ва бутан–бутиленли фракциялари (ППФ ва ББФ) ёки алкенларнинг юқорироқ концентрациясига эга бўлган пиролизнинг фракциялари ҳисобланади.

ППФнинг полимерланиши маҳсулотлари асосан изогексанлар 81–84 (мотор усули бўйича) ва 94–97 гача (тадқиқот усули бўйича) октан сонига эга. ББФ полимерланиш маҳсулотлари анча юқорироқ октан сонига эга: 85 гача (мотор усули бўйича) ва 100 атрофида (тадқиқот усули бўйича). ППФ ва ББФларнинг сополиконденсатлари октан сонларининг оралик қийматлари билан тавсифланади.

Углеводородларнинг аралашмасининг октан сони углеводородлар октан сонининг аддитив функцияси бўлиб ҳисобланмайди.

Полимербензин бошқа табиатли бензинга қўшилганда детонация турғунлигини анча оширади; унинг аралашмиш октан сони 90–130 ни (мотор усули бўйича) ташкил қилади. Бошқа бензинлар билан аралашма ҳосил қилганда, у ўзини октан сони 90–130 (мотор усули бўйича) бўлган компонент каби тутди.

Бутиленларни метил–учламчи–бутил эфири, алкилат ёки иккиламчи бутил спиртини ишлаб чиқаришда қўлланилиши туфайли пропан–

пропиленли фракциядан бензининг юқори октанли компонентларини олиш жараёнларининг ролини оширади.

Нефт кимёси учун хомашё ишлаб чиқаришда жараённинг маҳсулотлари пропиленнинг тример ёки тетрамерлари ёки  $C_8$  олигомерлар ҳисобланади. Қўшимча маҳсулотлар сифатида  $C_3 - C_4$  газларнинг ишлатилган фракциялари ажралади.

**Суюқ ҳолидаги газлар ва юқори октанли кислород сақлаган маҳсулотлар.** Суюқ ҳолидаги углеводородли газлар юқори антидетонацион барқарорликка эга (октан сони тадқиқот усули бўйича 93–100) ва этилланмаган бензиннинг тўла қийматли ўринбосари бўлиб ҳисобланади. Бундан ташқари, суюқ ҳолидаги газлар экологик тоза ёқилғи бўлиб ҳисобланади: бензиндан суюқ ҳолдаги газларга ўтишда углерод оксидини ҳаво чиқариб юбориши 5 мартага, углеводородларнинг ажралиб чиқиши 50 % дан кўпга камаяди. ТУ 38001302–73 га биноан, газ ҳолидаги ёқилғи 75–85 % пропан ва 15–25 % бутанлардан иборат. Газ баллонли автомобилларни ишлатишни кенгайтириш бензин фракцияларини сифатини яхшилаш учун гидрокрекинг жараёнларининг қўлланилиши мақсадга мувофиқлигини оширади, чунки олинган суюқ ҳолидаги газ юқори сифатли бензин каби қимматбаҳо ёқилғидир.

Бензинларга юқори октанли қўшимчалар сифатида октан сонлари 120–150 тенг бўлган кислород сақлаган аралаш бирикмалар (куйи алифатик спиртлар, метил–учламчи–бутил эфири) ҳам қўлланилади.

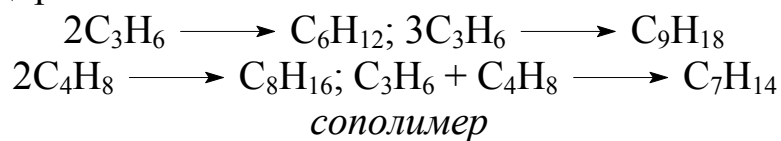
## **14.5–§. Мотор ёқилғилари компонентларини кимёвий синтези жараёнлари**

**Пропилен ва бутиленларни полимерлаш натижасида мотор ёқилғисини олиниши.** Олдинги бобларда бензинга қараганда молекуляр массаси юқорироқ бўлган нефт маҳсулотларидан қўшимча миқдорда бензин олиш усуллари кўрсатилган эди. Мотор ёқилғиси захираларини оширишнинг бошқа йўли ҳам мавжуд. Бу углеводородли газлардан суюқ углеводород  $C_5 - C_{10}$  ларни полимерлаш ва алкиллаш усуллари билан синтезлашдир. Бу параграфда полимерланиш реакциялари кўриб чиқилади.

Термик крекингда, айниқса кокслаш, пиролиз ва каталитик крекинг газларида  $C_3 - C_4$  тўйинмаган углеводородлар кўп миқдорда сақланади. Бундан ташқари пропилен ва бутиленлар захираси жуда катта бўлган нефт йўлдош газлари  $C_3$  ва  $C_4$  тўйинмаган углеводородларни кўп миқдорда сақлайди. Бундан ташқари пропилен ва бутиленлар захираси жуда катта бўлган нефт йўлдош газларининг  $C_3$  ва  $C_4$  фракцияларини дегидрогенлаш йўли бутиленлар суюқ углеводородларга айлантирилиши мумкин бўлган



дастлабки хом ашё бўлиб ҳисобланади. Бу ҳолатда полимерлашларнинг мақсади конверсия юқори бўлмаган полимерлашнинг маҳсулотларини, яъни полимер ва бутиленларнинг димер, тример ва сополимерларини олишдан иборатдир.



Маҳсулот чиқими юқори бўлмаган полимерлаш реакциясига бошқа газларнинг аралашмаси билан биргаликда этилен ҳам қатнашади. Аммо уни бошқа синтезларда қўллаш мақсадга мувофиқдир. Баъзида полимерли деб аталиши бензинни олиш учун  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  газлар билан бирга пентан-пентенли фракцияни ҳам қўлланилади.

Полимерланиш реакцияси иссиқлик ажралиши ва ҳажмнинг камайиши билан боради.

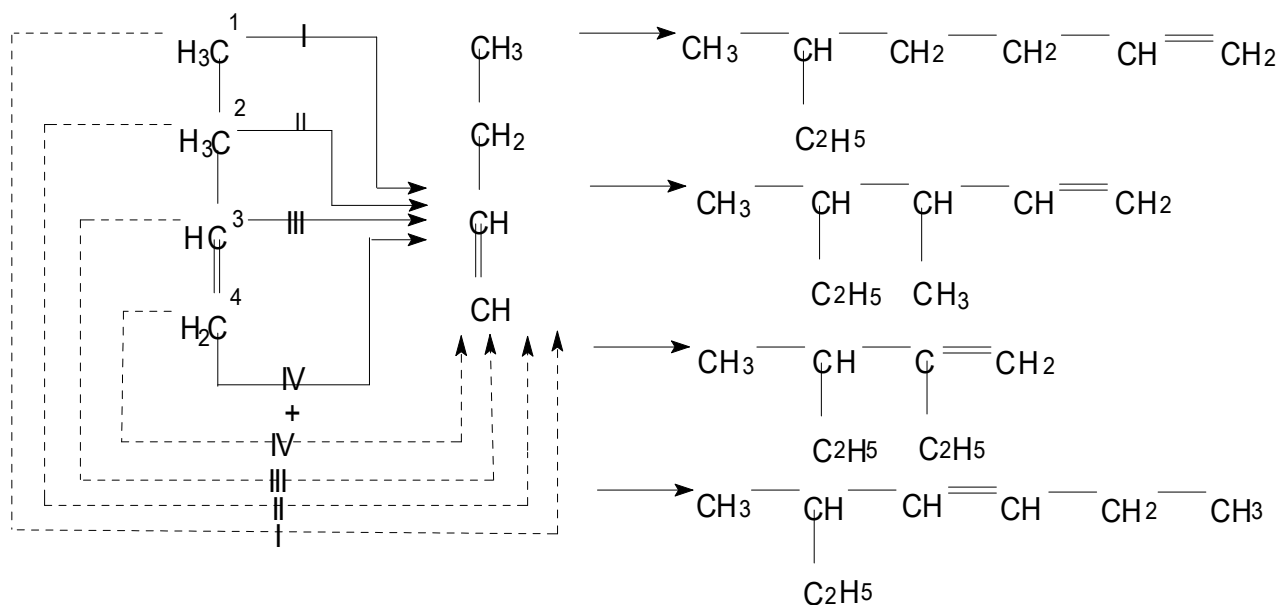
Термодинамик нуқтаи назардан реакцияни боришини паст ҳарорат ва юқори босим яхшилади. Аммо паст ҳароратларда реакциянинг тезлиги жуда кичикдир, ҳароратни  $>500^\circ\text{C}$  дан юқори ошириш ёки катализаторларни ишлатиш керак.  $\Delta Z_{500}$   $\text{C}_2 - \text{C}_4$  углеводородларнинг чуқур бўлмаган полимерланиш реакцияси учун мусбат. Шунинг учун, термик полимерланиш деб аталувчи нокаталитик жараённи 70–200 атм. босим остида ўтказиш керак. Таъкидлаш зарур  $\Delta Z$  ва  $K_p$  нинг натижалари этиленнинг полимерланишга мойиллигини кўрсатади. Пропилен ва нормал бутиленлар оралик ҳолатни эгаллайди. Изобутелен бу реакцияга энг қийин киришади.

Олефинларнинг термик полимерланиши бимолекуляр реакция бўлиб ҳисобланади. Мономернинг иккита молекуласидан димер ҳосил бўлади. Димер мономернинг дастлабки молекуласи билан таъсирланиб тримерни ҳосил қилади ва ҳ.к. Аммо бу босқичларнинг сони катта эмас. Полимерланиш механизми реакцияга киришаётган молекулалардан бирининг водород ва радикалга диссоциациланиш ва фаолроқ бўлмаган молекуланинг қўш боғига бирикишидан иборатдир. Водороднинг бирикиши Марковников қоидаси бўйича амалга оширади.

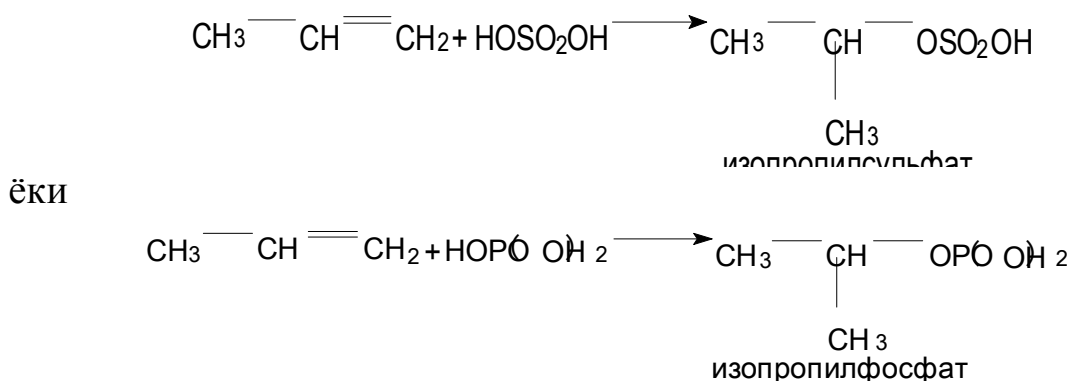
Гидрогенланиш даражаси бир хил бўлганда водород энг оддий радикал билан боғланган углерод атомига бирикади (Зайцев қоидаси). Бундай механизм юқори октан сонига эга бўлган тармоқланган димер ва тримерларнинг мукамал ҳосил бўлишига олиб келади. Мисол тариқасида бутен –1 нинг димерланишини кўриб чиқамиз.

Бутен молекулаларининг бирида углерод атомларини рақамлаб чиқамиз. Водород эҳтимолликнинг ҳар хил улуши билан диссоциацияланган молекуланинг турли углерод атомларидан ўтиб туриш ва иккинчи

молекулага Марковников қоидаси бўйича бирикиши мумкин. Шунинг учун изомер димерларининг аралашмаси ҳосил бўлади.



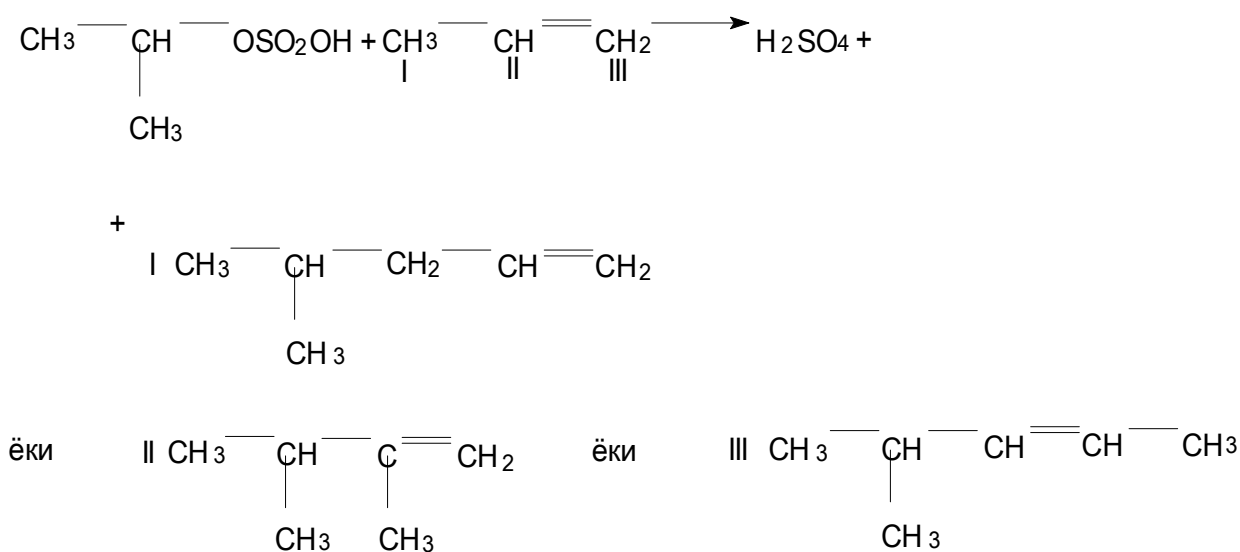
Термик полимерланиш жараёнлари кенг тарқалмади ва ўз ўрнини каталитик жараёнларга бўшатиб берди. Катализатор сифатида қаттиқ ташувчи масалан, кизелгурга жойлаштирилган сульфат ёки ортафосфор кислота қўлланилди. 1873 йилда изобутеленни сульфат кислотали померланиш реакциясининг мураккаб эфирли механизми Бутлеров томонидан таклиф қилинган эди. Кейинчалик Ипатьев худи шундай реакцияни фосфат кислота иштирокида ҳам боради деб кўрсатди. Сульфат ёки фосфат кислота реакциянинг биринчи босқичида дастлабки олефинга бирикиб алкилсульфат ёки алкилфосфатни ҳосил қилади. Бу реакцияни пропилен мисолида кўриб чиқамиз:



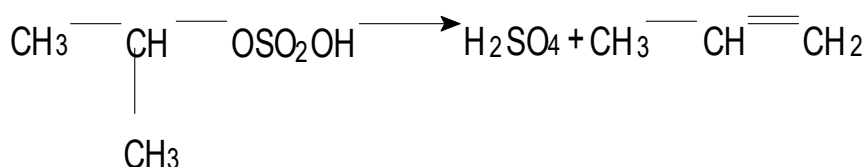
Алкилсульфатлар ва алкилфосфатлар жуда фаол ва беқарор оралик маҳсулотлардир. Улар мономерларнинг кейинги молекуласи билан осон реакцияга киришади. Бу реакциянинг фаолланиш энергияси мономерларни димерга тўғридан тўғри бирикиш фаолланиш энергиясидан анча паст ( $-\text{OSO}_2\text{OH}$ ), алкилсульфатлар пропиленнинг иккинчи молекуласи

ҳисобидан водород билан тўйинади ва сульфат кислота ҳар қандай катализаторлар каби эркин ҳолда ажралиб чиқади, иккита тўйинмаган радикал эса димер молекуласини ҳосил қилади. Аммо бу босқичда бир нечта изомерлар ҳосил бўлиши мумкин, чунки водороднинг сульфат кислота қолдиғидан ўтиши углерод атомлари занжирида ҳам содир бўлиши мумкин:

Пропилен молекуласидаги С–Н боғининг энергияси миқдорига асосан изомерларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги қуйидаги I,III,II.тартибда камаяди:



Сульфат кислота мураккаб эфирдан ажралишда пропиленнинг иккинчи молекуласидан водородни ажратиб олмаслиги ҳам мумкин.



Яъни нордон эфир ҳосил бўлиш реакциясига тесқари бўлган реакция рўй беради, бу ҳолда полимерланиш ривожланмайди тесқари реакциянинг боришига тезликнинг ошиши ёрдам беради. Сульфат реакцияси иссиқлик ажралиши билан борганлиги учун мувозанатни нордон эфирлар ҳосил бўлиш томонга силжитишга тизимдан реакция иссиқлигини чиқариб юбориш керак.

Изопропил фосфатни пропилен билан ўзаро таъсирида ҳам димерлар шундай ҳосил бўлади. Термик полимерланишдан фарқли ўлароқ кислотали катализаторлар иштирокида изобутилен энг осон, сўнгра нормал бутиленлар ва пропилен реакцияга киришади. Этилен энг қийин полимерланади. Бу ҳол реакциянинг икки босқичда бориш кинетикаси билан тушунтирилади. Жараённинг умумий тезлигини белгилаб берувчи

энг секин босқич, мураккаб эфир ҳосил бўлиши ҳисобланади. Шу билан бирга шу нарса маълумки, сульфат кислота учламчи углеводород атомини сақлаган тўйинмаган углеводородлар билан тезроқ таъсирлашади, этилен энг қийин сульфоланади. Бир хил концентрацияли сульфат кислота томонидан этиленни ютиш тезлиги изобутенни ютиш тезлигидан беш марта кам, бошқача қилиб айтганда этиленни ютиш учун сульфат кислотанинг энг катта концентрацияси керак.

Сульфат кислотали полимерланишда кислотанинг концентрацияси катта аҳамиятга эга. Суюлтирилган кислоталар (50 % ва паст) олефинларни яхши ютади:



Яқин вақтгача сульфат кислотали полимерланиш крекинг–газларнинг бутан–бутиленли фракцияни диизобутиленларга айлантириш учун танланган полимерлашда ишлатилган, диизобутиленлар эса гидрогенлаш йўли билан изооктанлар айланади. Ҳосил бўлган «техник изооктан»нинг октан сони 100 га яқин бўлган:



Ҳозирги вақтда бу икки босқичли жараён бир босқичли – изобутанни бутиленлар билан алкиллашга алмаштирилган.

Энди полимерланиш жараёни фосфат кислотали катализатор устида газ ҳолдаги хомашёнинг таркибига қараб ҳарорат 150–205 °С ва босим 20–60 атм. бўлганда амалга оширилди. Катализатор фосфат кислотани тўйинган кизелгур билан аралаштириб тайёрланади. Сўнгра катализатор таблетка ҳолига келтирилиб қиздирилади. Ортофосфат кислотанинг миқдори P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> га ҳисобланганда – 60 %. Қиздирилган ортофосфат кислота (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) дегидратланади ва пиррофосфат кислота (H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)га ўтади.

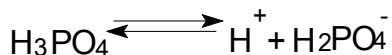
Катализаторни ўта қиздирилиши (300 °С гача) метофосфат кислотанинг (HPO<sub>3</sub>) ҳосил бўлишига олиб келади, у эса катализаторнинг фаоллигини йўқотилмаслиги учун полимерланишни сув буғи иштирокида олиб борилади.

Фосфат кислота ташувчининг кремний оксиди билан реакцияга киришиши натижасида силикофосфат кислоталар ҳосил бўлади. Катализаторнинг эмпирик таркибини қуйидагича ифодалаш мумкин SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O. Катализаторнинг хизмат муддати 3–4 ойни ташкил қилади.

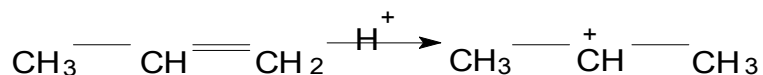
Фосфор–кислотали полимерланиш бутан–бутиленли фракциядан полимерли бензинни олиш учун қўлланилади.

Кислотали катализаторлар устида полимерланиш механизмини тушунтириш учун ионли тушунчалар ҳам кенг қўлланилади.

Карбоний–ионлар назариясига биноан фосфор кислотали полимерланиш ҳолида фосфор кислота ионларга диссоциацияланади ва демак протонлар манбаи (донор) бўлиб ҳисобланади.

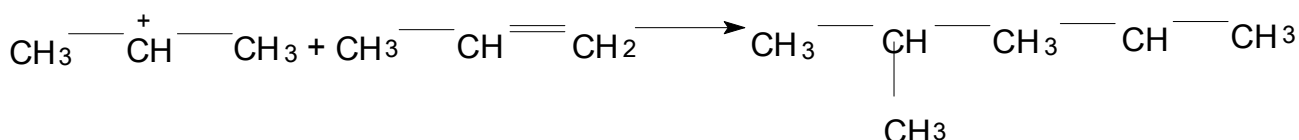


Тўйинмаган мономер, масалан пропилен, бу протонни осон бириктириб карбоний ионига айланади:

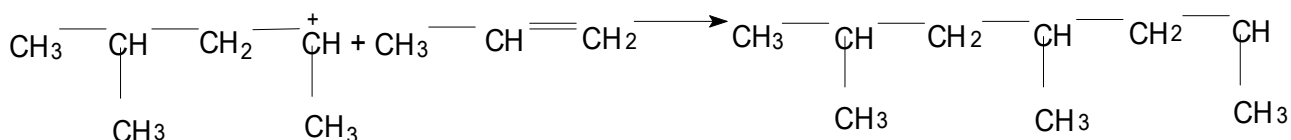


Бошқача қилиб айтганда, кислотадан ажралиб чиққан водород иони  $\pi$ -электронларга бирикади. Натижада учламчи карбоний иони ҳосил бўлади.

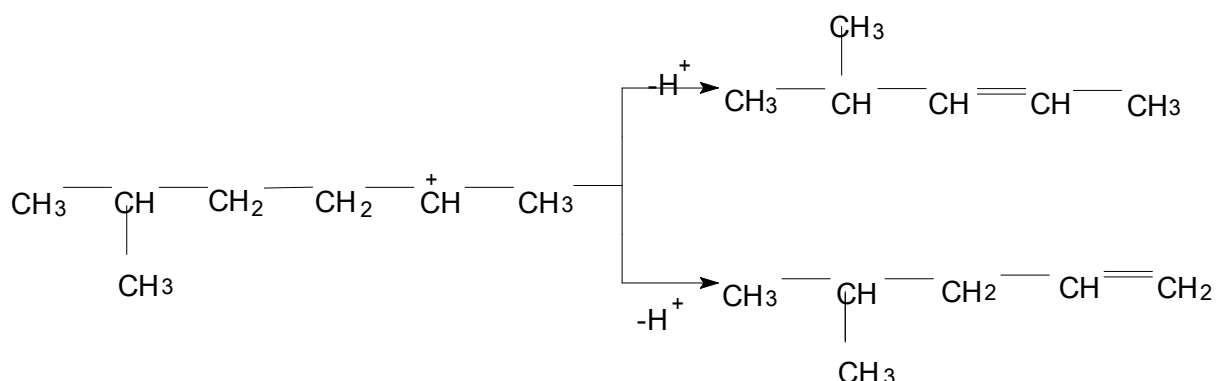
Катализатор юзасида ҳосил бўлган карбоний иони пропиленнинг кейинги молекуласи билан осон таъсирлашади:



Ундан кейин яна битта ёки кўпи билан иккита пропилен молекуласи бирикади:



Ёки бу мураккаброқ карбоний ионлари катализаторга протонни қайтариб бериб, изомер олефинларга айланади:



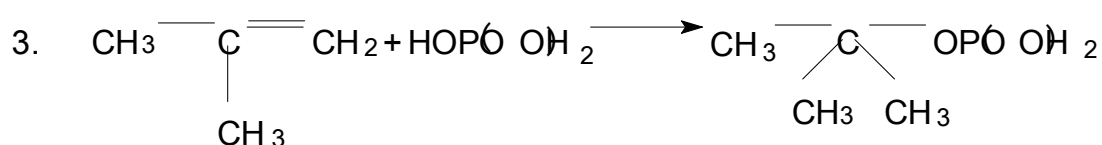
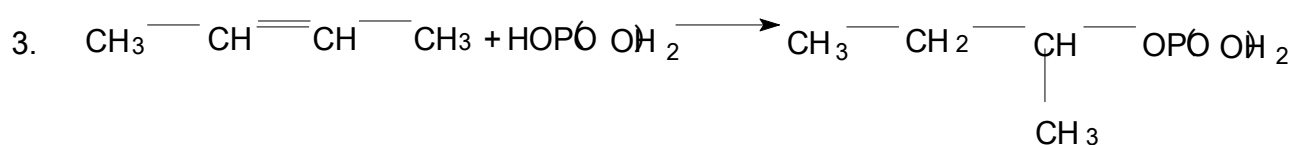
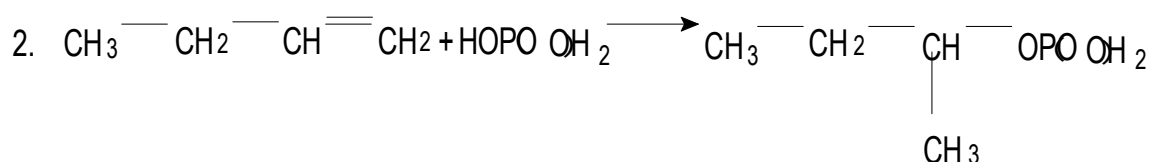
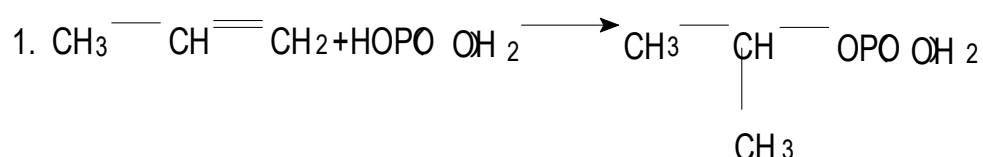
Кўриниб турибдики келтирилган механизм мураккаб эфир механизмига мосдир. Кислотали катализаторлар иштирокида зичланиш реакциялари билан бир қаторда изомерланиш реакциялари ҳам боради. Ҳарорат 150 °C дан юқори бўлганда углерод атомларининг сони мономер

молекуласидаги углерод атомларининг сонига қаррали бўлмаган полимерлар ҳосил бўлиши ҳам кузатилади.

Бу реакция маҳсулотларнинг бир қисми деполимерланиш, ҳосил бўладиган заррачаларнинг дастлабки мономер билан сополимерланиш реакциясига киришиши билан тушунтирилади.

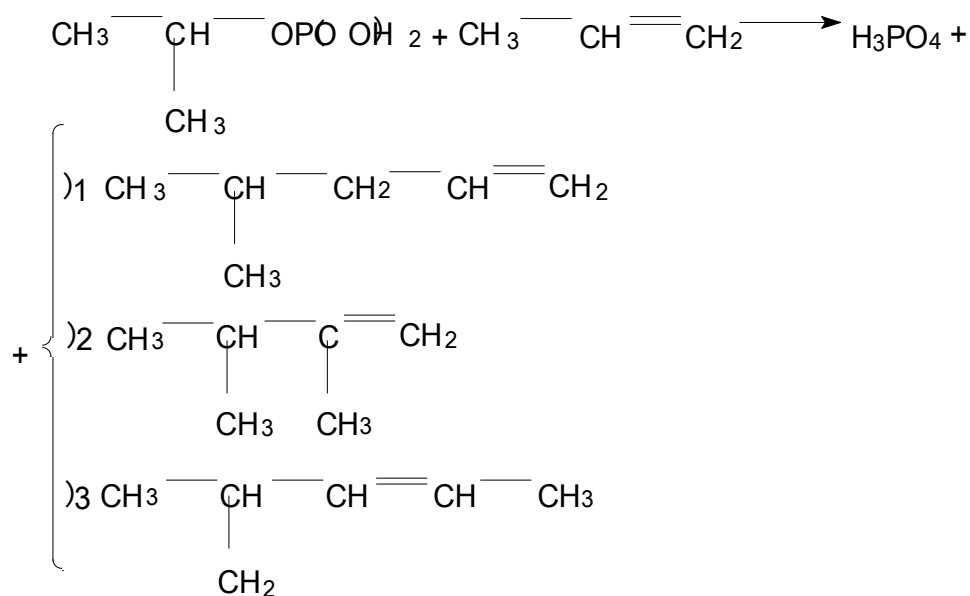
Одатда полимерли бензинни олиш учун дастлабки ҳам ашё сифатида  $C_3 - C_4$  фракциясини ишлатилади. Бу фракциянинг 20–40 % олефинлар аралашмаси: пропилен, бутен–1, бутен–2 ва изобутенларни сақланиши мумкин, қолганлари тўйинган углеводородлардир. Бундан аниқ бўлиб турибдики, қўшимча реакцияларни ҳисобга олмаган тақдирда ҳам олинадиган полимерли бензиннинг таркиби жуда ҳам мураккабдир. Фосфор кислотали полимерланишнинг механизмини ва бу хомашёни фақат димерларгача сополимерланишини схема тарзида ифодалаймиз.

### Алкилфосфатларнинг ҳосил бўлиши

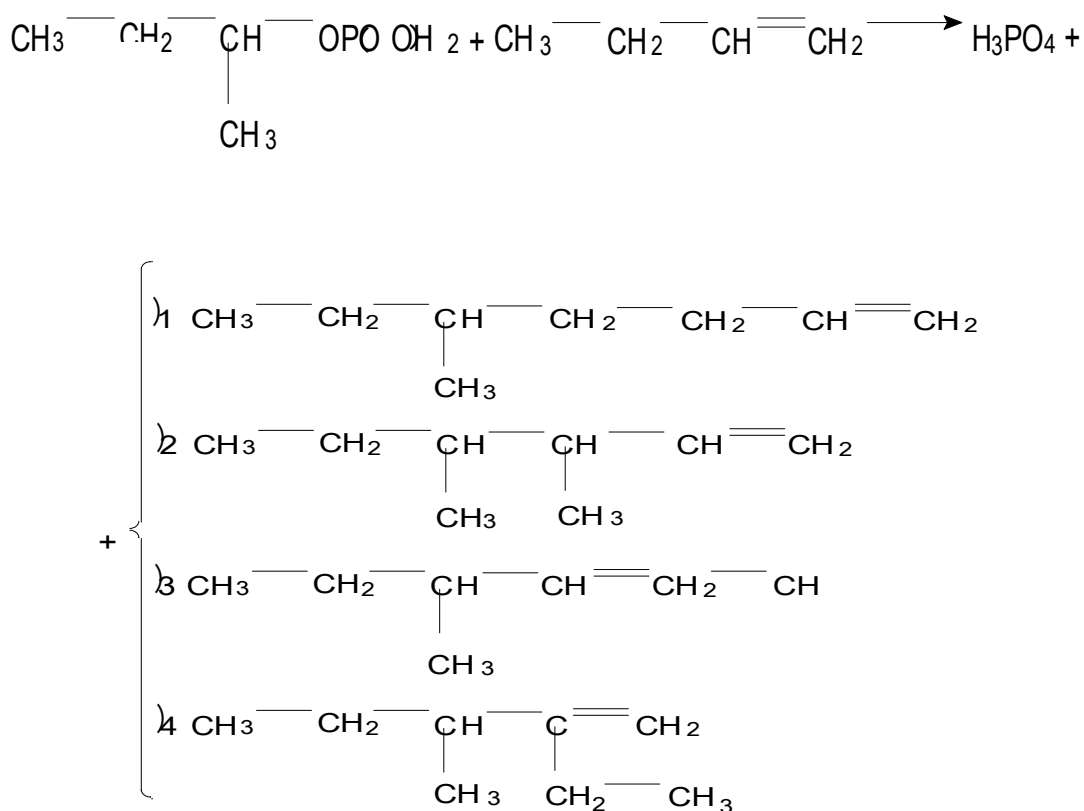


## Димерланиш реакциялари:

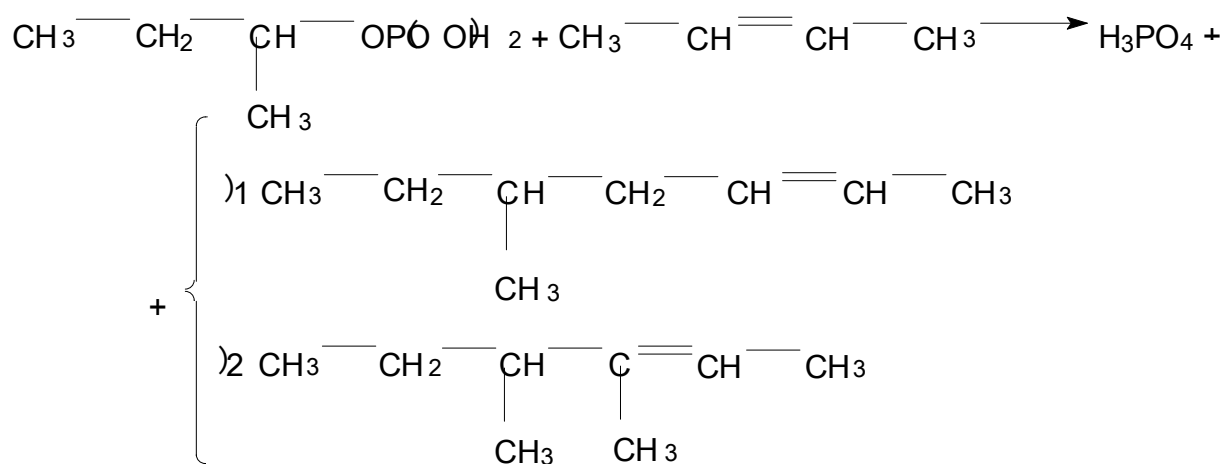
*пропилен*



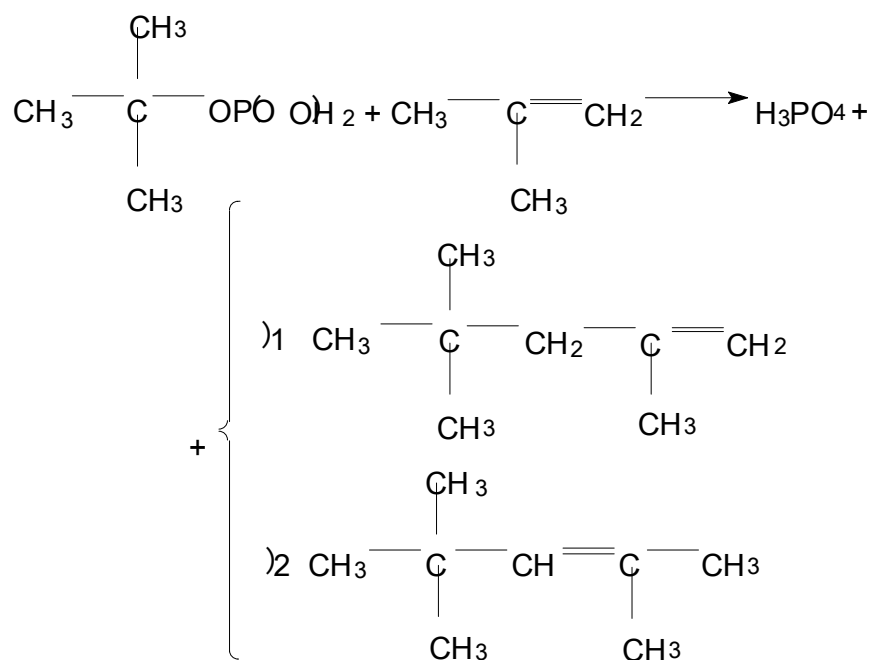
*бутен-1*



*бутен-2*



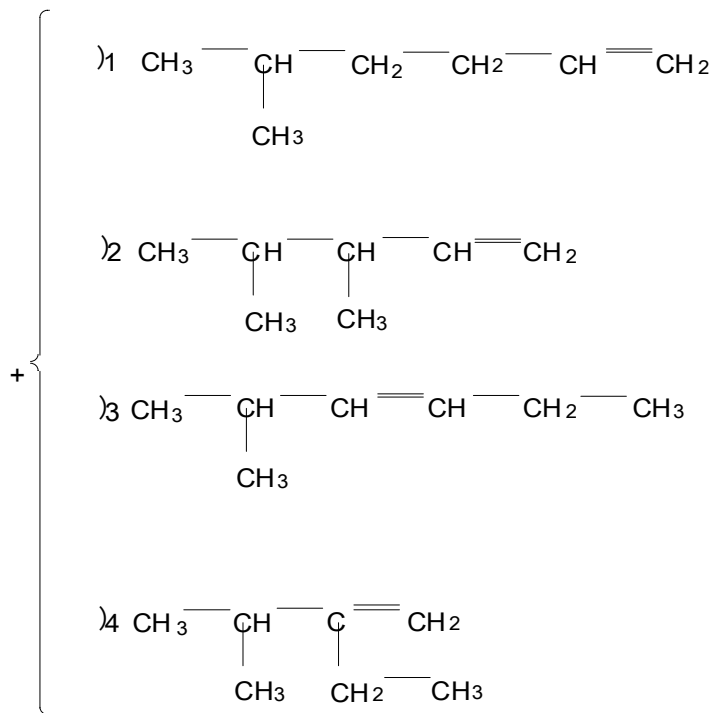
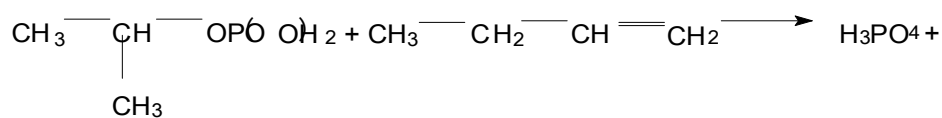
*Изобутелен*



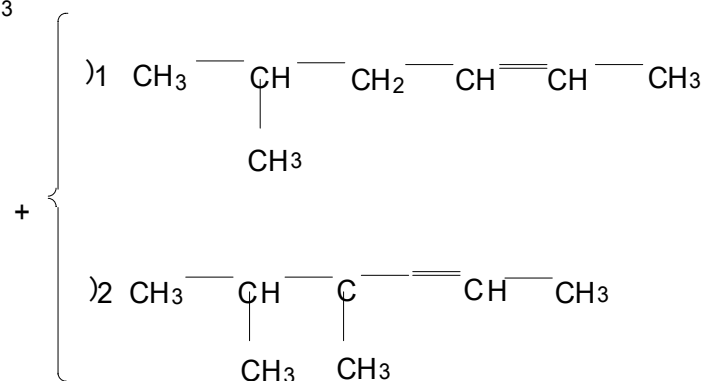
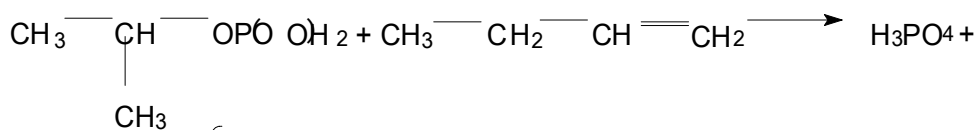


## Сополимерланиш реакциялари:

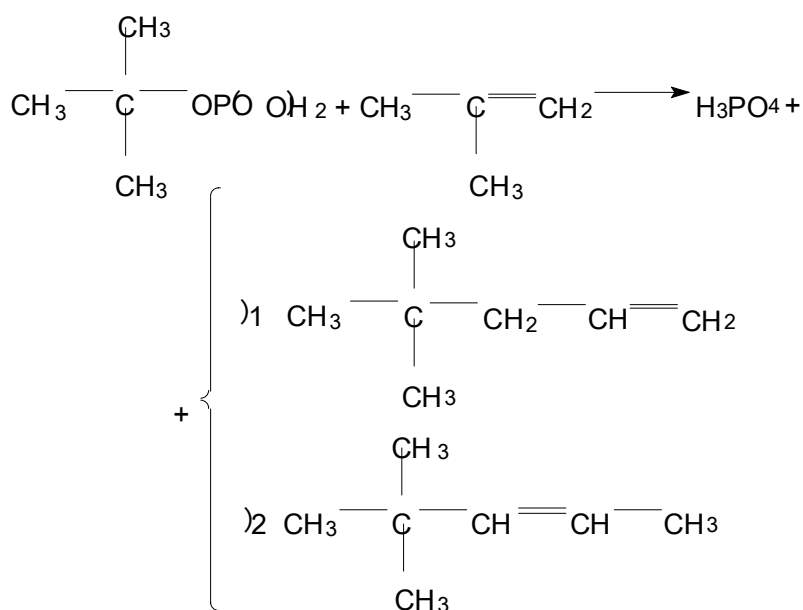
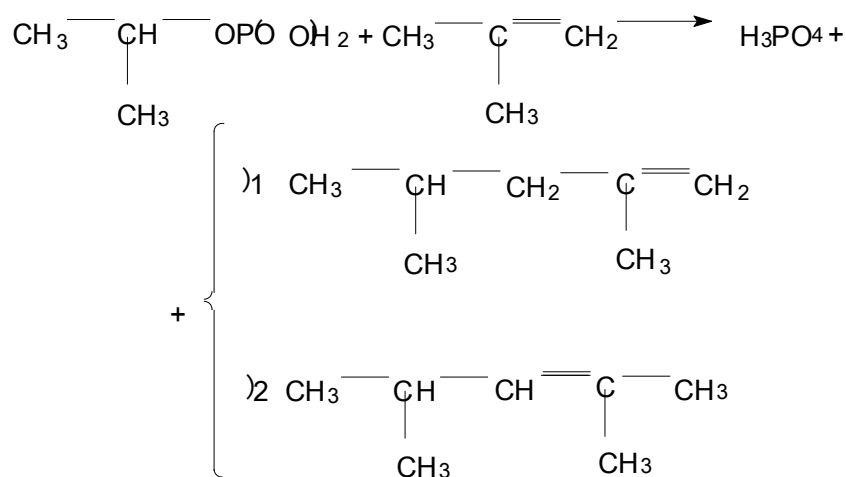
### Пропилен бутен-1 билан



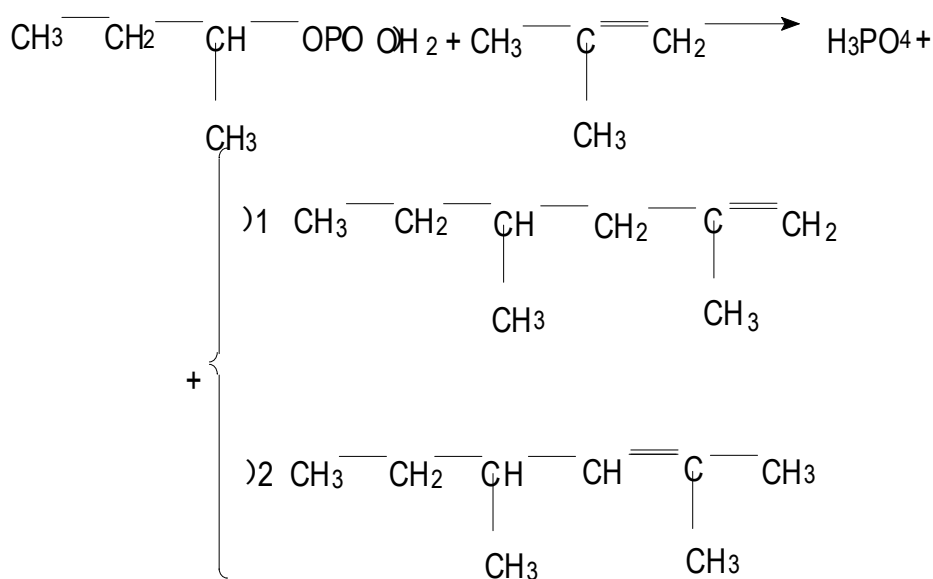
### пропилен бутен-2 билан



пропилен изобутелен билан ёки изобутелен пропилен билан

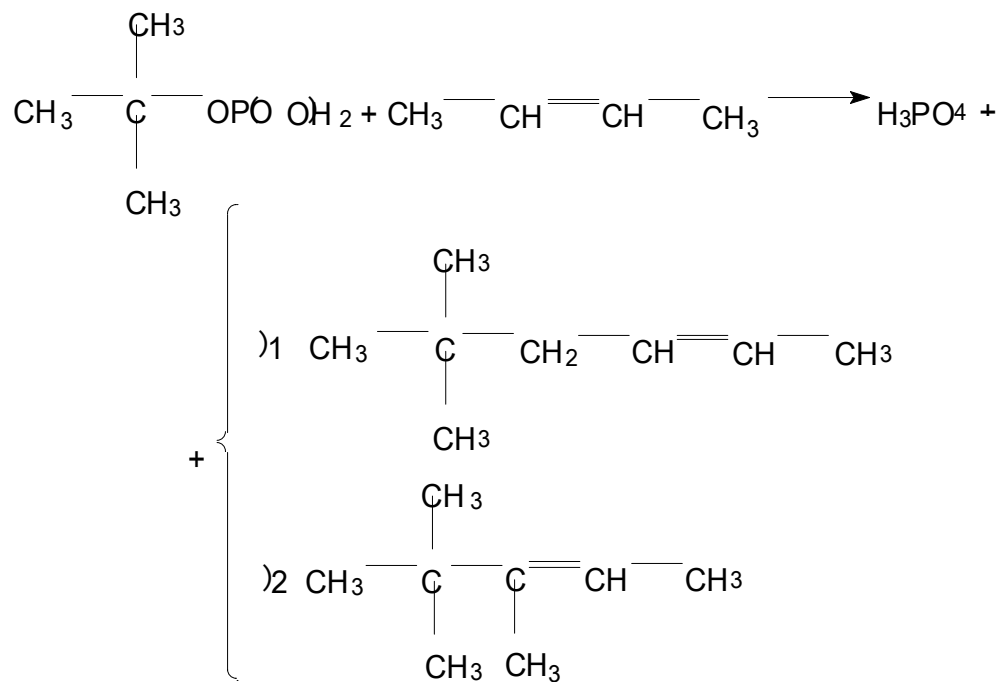


*бутенлар изобутенлен билан*

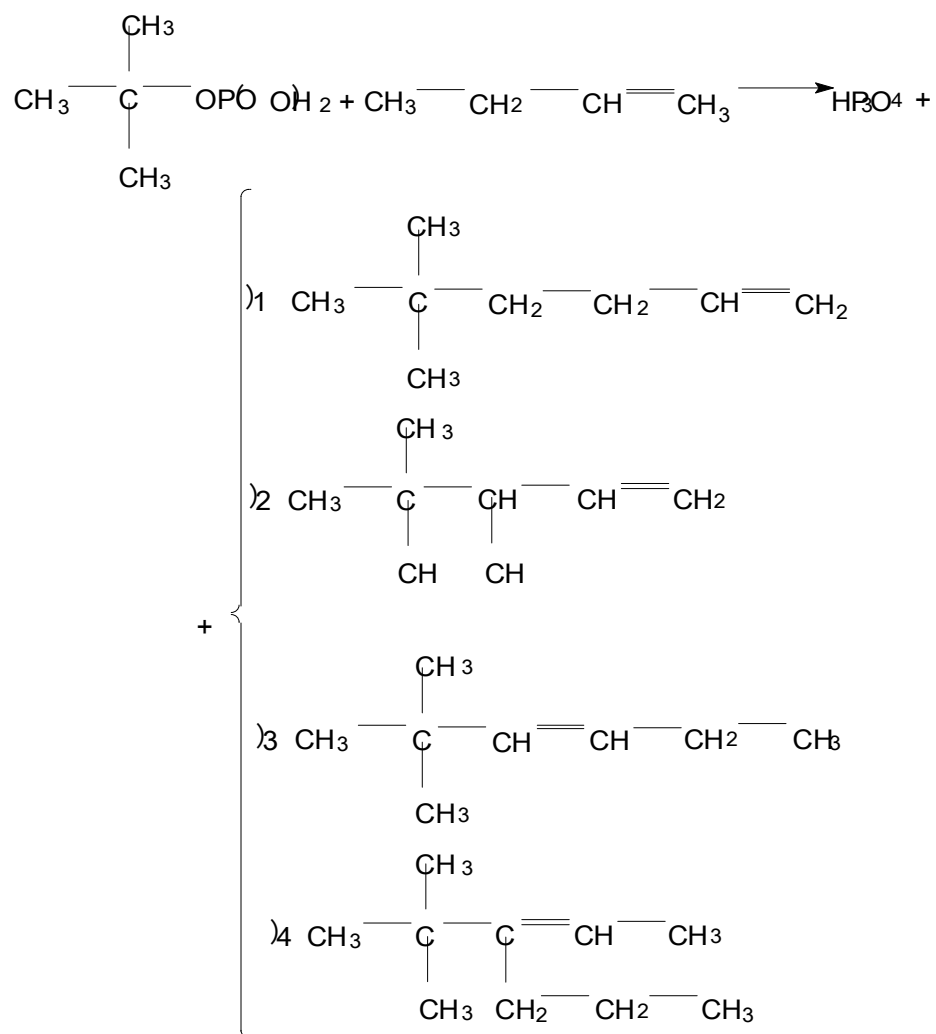


*изобутелен бутенлар билан*

a)



b)



Юқоридаги реакциялар 30 дан ортиқ гексен, гептен, октенларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Агар яна тримерларнинг ҳосил бўлишини ҳамда кўшимча ўзгаришларнинг маҳсулотлар ҳисобга олинса, полимерли бензин асосан тўйинмаган углеводородларнинг мураккаб аралашмаси эканлиги аниқ бўлиб қолади.

Мотор усули бўйича полимерли бензинларнинг октан сонлари 80–85 ТЭЖ дан юқори эмас деб қабул қилинган. Уларнинг кимёвий барқарорлиги етарли эмас, шунинг учун антиоксидловчиларни қўшиш талаб қилинади.

## 14.6–§. Изобутанни олефинлар билан алкиллаш

Парафин углеводородларга олефинларнинг бирикиш реакциялари парафин углеводородларини алкиллаш деган номини олган.

Ҳозирги замон мотор ёқилғилари ишлаб чиқариш саноатида бу реакциянинг аҳамияти жуда каттадир. Каталитик жараённинг юмшоқ шароитларида бир босқичда газ ҳолидаги углеводородларни ишлаб чиқаришга жалб этиб авиацион ва автомобил бензинларнинг юқори октанли кимёвий барқарор изопарафинли компонентни ҳосил қилишга эришилди:



Ҳам қуйи молекулали, ҳам юқори молекулали углеводородлар алкиллашга дучор бўлади. Аммо бензин компонентларини олиш учун фақат  $C_2$ – $C_5$  углеводородларининг реакциялари амалий аҳамиятга эга. Парафин углеводородлардан метан ва этан реакцияга киришмайди. Учламчи углерод атомини сақлаган изобутан энг осон алкилланади. Бундан ташқари унинг тармоқланган тизимини антидетаноцион нуқтаи-назардан қараганда қулай тузилишли синтез маҳсулотларини олишга имкон беради. Барча саноатдаги алкиллаш жараёнлари учун дастлабки парафинли хомашё бўлиб изобутан ҳисобланади. Каталитик крекинг газининг бутан–бутенли фракциясида изобутан етарли миқдорда бўлмаса уни нормал бутанни изомерлаб олинади. Нормал бутанни изомерлаш яхши ўрганилган каталитик жараён бўлиб, уни суюқ фазада 80–90 °С да катализатор сифатида  $AlCl_3$  нинг  $SbCl_3$  даги эритмаси иштирокида 21 атм. босим остида амалга ошириш мумкин. Изобутаннинг чиқиши 95 %. Нормал бутанни платинали катализатор устида ҳарорат >300 °С ва босим остида водород билан изомерлаш янги жараён бўлиб ҳисобланади.

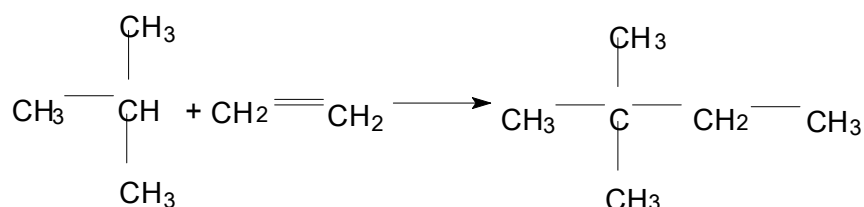
Олефин углеводородларидан изобутанни алкиллаш учун паст молекулали  $C_2$ – $C_5$  углеводородларини қўллаш керак.

Алкиллаш реакциялари ҳам иссиқлик ажралиши ва ҳажмнинг камайиши билан боради.

Введенский томонидан қуйидаги реакциялар учун турли шароитларда мувозанатдаги аралашмаларнинг таркиблари ҳисоблаб чиқилган:

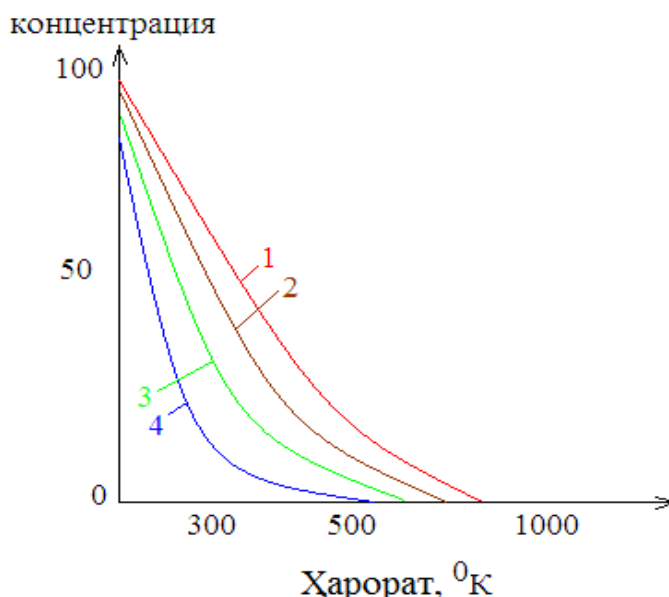
1.  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{изо-C}_6\text{H}_{14}$  (2,3 – диметилбутан)
2.  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{изо-C}_7\text{H}_{16}$  (2,3 – диметилпентан)
3.  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{изо-C}_4\text{H}_8 \longrightarrow \text{изо-C}_8\text{H}_{18}$  (2,2,4 – триметилпентан)
4.  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{изо-C}_5\text{H}_{10} \longrightarrow \text{изо-C}_9\text{H}_{20}$  (2,2,5 – триметилгексан)

Бу ҳисоблашларнинг натижалари реакция охириги маҳсулоти моляр фоизлари ва мувозанатдаги аралашманинг ҳароратга боғлиқлиги эгри чизиқлари тарзида 14.3–расмда келтирилган. Келтирилган эгри чизиқлардан кўриниб турибдики, бу реакциялар учун энг қулай ҳарорат  $0^\circ\text{C}$  яқин бўлган ҳароратдир ва олефиннинг молекуляр массаси қанча катта бўлса шунча ҳарорат паст бўлиши керак. Катализатор бўлмаган ҳолда паст ҳароратларда алкиллаш реакцияси деярли бормайди. Реакцияни тезлаштириш учун ҳароратни  $350\text{--}500^\circ\text{C}$  гач кўтариш, мувозанатни ўнгга силжишни таъминлаш учун босимни  $350$  атм. гача ошириш керак. Синтезнинг ҳатто шундай қаттиқ шароитларида ҳам охириги маҳсулот чиқими кам бўлади. Бу турдаги жараёнларнинг биринчиси бўлиб изобутанни этилен билан  $510^\circ\text{C}$  ва  $350$  атм. да алкиллаш ҳисобланади:



Неогексаннинг (2,2–диметилбутан) чиқими 25–35%.

Саноатда каталитик алкиллаш кенг тарқалган. Бу реакция учун комплекс ҳосил қилувчи кислотали катализаторлар: алюминий хлорид, сульфат кислота, суюқ водород фторид энг яхши катализаторлар бўлиб ҳисобланади. Топчиев ва Паушкин бор фторидининг комплексларини  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  катализатор сифатида таклиф қилди, бу комплекслар технологик жараённи ўтказиш учун қулайроқ. Водород хлорид билан промоторланган алюминий хлориди *n*-бутанни изобутанга изомерлашда бир вақтнинг ўзида катализаторлик қиладиган жуда фаол катализатордир. Каталитик алкиллашнинг механизми жуда мураккаб.



**14.3–расм.** Алкиллаш реакцияси мувозонатини ҳароратга боғлиқлик графиги

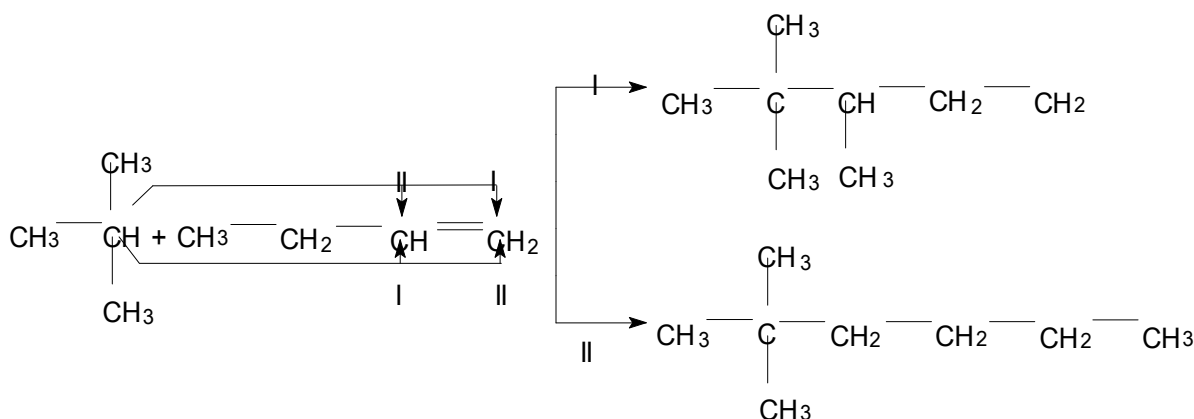
Масалан, битта изопарафинли ва битта олефин углеводородларининг реакцияга киришиши натижасида реакция маҳсулотида юқори молекуляр массага эга бўлган битта изопарафинли углеводород эмас, балки йигирматагача углеводород борлиги аниқланади. Изобутанни нормал бутанлар аралашмаси билан сульфат кислотали алкиллаш натижасида ҳосил бўлган алкилатни таҳлил қилганда  $C_6 - C_9$  таркибли ҳар хил тизимли углеводородлар борлиги аниқланади (14.5–жадвал).

**14.5–жадвал**

*Изобутанни бутиленлар билан алкиллаганда ҳосил бўлган алкилатнинг таркиби*

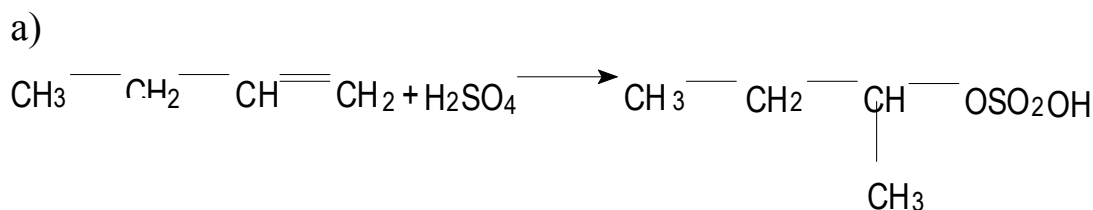
Углеводород	Алкилатда а, %	Углеводород	Алкилатда, %
2,3–Диметилбутан	4,7	3,5–Диметилгексан	6,6
2–Метилпентан	1,1	2,4–Диметилгексан	6,6
3–Метилпентан	0,4	2,2,3–триметилпентан	1,2
2,2–Диметилпентан	0,2	2,3,4–триметилпентан	13,0
2,4–Диметилпентан	3,4	2,3,3–триметилпентан	12,3
2,2,3–Триметилбутан	0,2	2,3–Диметилгексан	3,0
2,3–Диметилпентан	2,3	3,4–Диметилгексан	0,4
2–Метилгексан	0,3	2,2,5–триметилгексан	4,5
3–Метилгексан	0,3	2,3,5–Триметилгексан	0,9
2,2,4–Триметилпентан	24,3	Тўла ўрганилмаган	21,0
2,2–Диметилгексан	0,2		

Нокаталитик алкиллашдаги одатдаги реакция механизмидан келиб чиққан ҳолда изобутандаги учламчи углерод атомидаги водород қўш боғни тўйинтириш учун ҳаракат қилганда иккита тўйинмаган радикаллар бирлашиб янги молекулани ҳосил қилганда 2,2,3–триметилпентан ҳосил бўлиши (Марковников қоидаси бўйича) мумкин. Аммо жадвалдан кўриниб турибдики унинг миқдори фақат 1,2 % ни ташкил қилади.

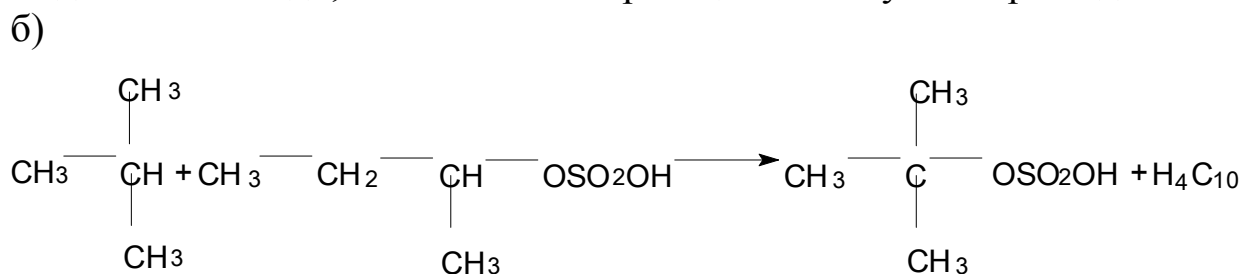


Карбоний иони назариясига кўра алкиллаш реакцияси босқичларда боради. Бу реакцияни изобутанни бутен–1 билан сульфат кислотали алкиллаш мисолида кўриб чиқамиз. Реакция схемасини яхши тушуниш учун уни молекуляр ва ион шаклида ёзамиз.

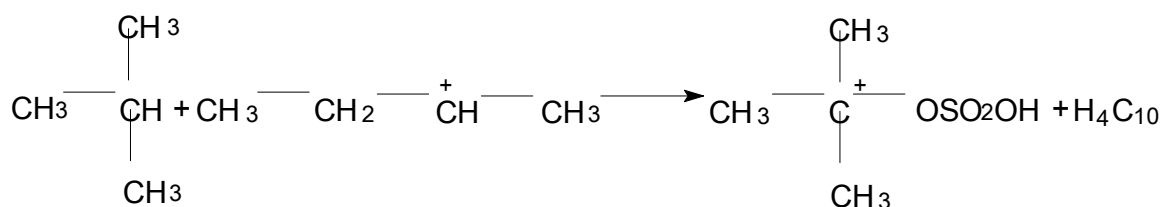
*Биринчи боскичда* олефин катализатор билан таъсирлашиб унинг протонини бириктириб олади:



Ўйлаш мумкинки, бундан кейин полимерланиш реакцияси боради деб, аммо саноатдаги жараён шароитида [паст ҳарорат ( $0^\circ\text{C}$  атрофида) ва изобутаннинг кўп қаррали ортиқча миқдори] полимерланиш маълум даражада секинлашади, кейинчалик эса реакцияга изобутан киришади:

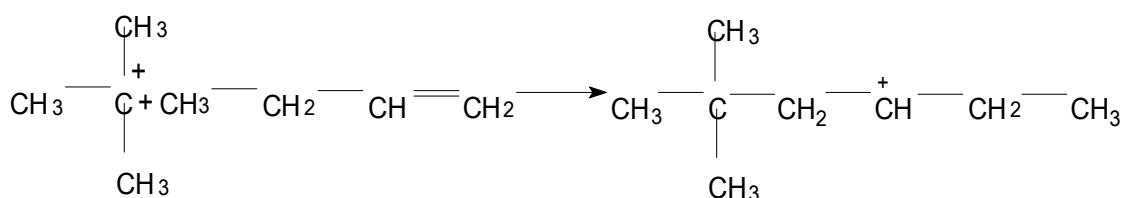
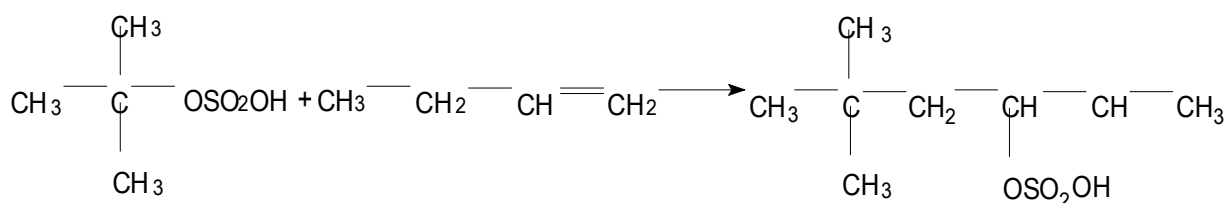


ёки



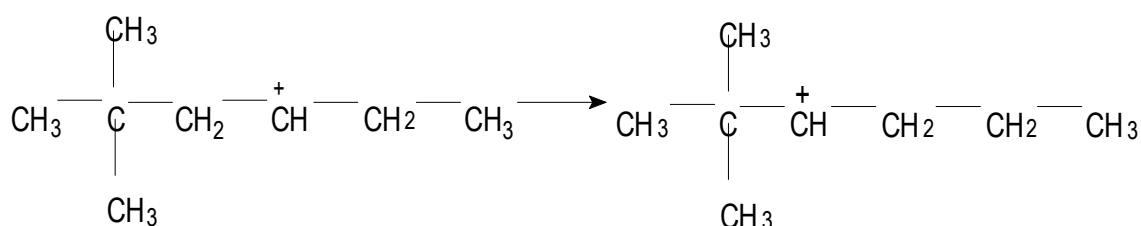
ва учламчи карбоний кони ҳосил бўлади. У орқали тўйинмаган углеводороднинг бириктиш реакцияси ривожланади.

*Иккинчи босқич* – занжирнинг ўсиши:



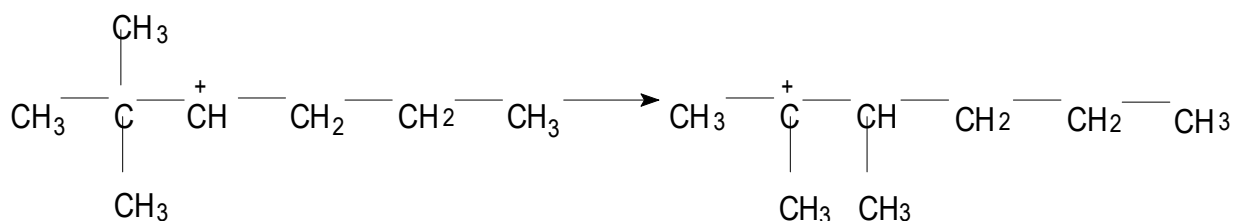
янги карбоний конининг ҳосил бўлиши билан давом этади.

*Учинчи босқич* ҳар хил ўзгаришлар билан мураккаблашган бўлади. Биринчидан, водороднинг ўтиши кузатилади ва заряднинг ўрни ўзгаради:



Водороднинг ўтиш энг осон –  $\text{CH}_2$  – гуруҳдан, –  $\text{CH}$  – гуруҳидан эса қийинроқ метил гуруҳи –  $\text{CH}_3$  дан эса умуман кузатилмайди.

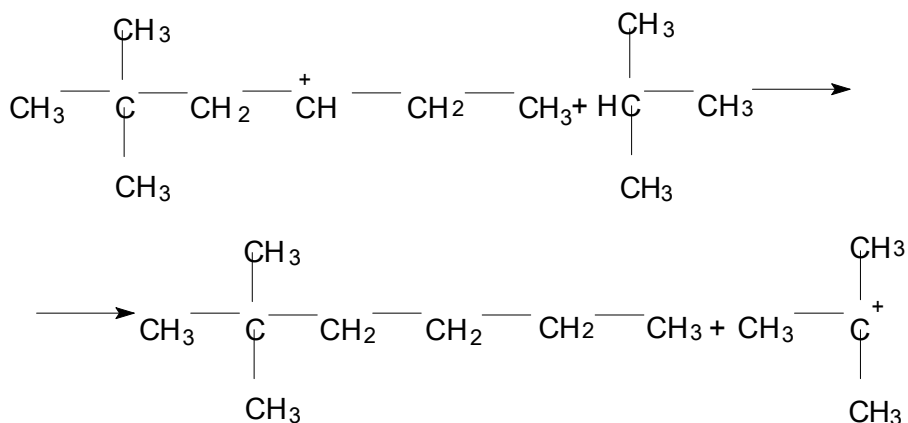
Иккинчидан, катта тезлик билан занжир изомерияси содир бўлади. – метил гуруҳининг заряд ташувчи углерод атомига сакраб ўтиши:



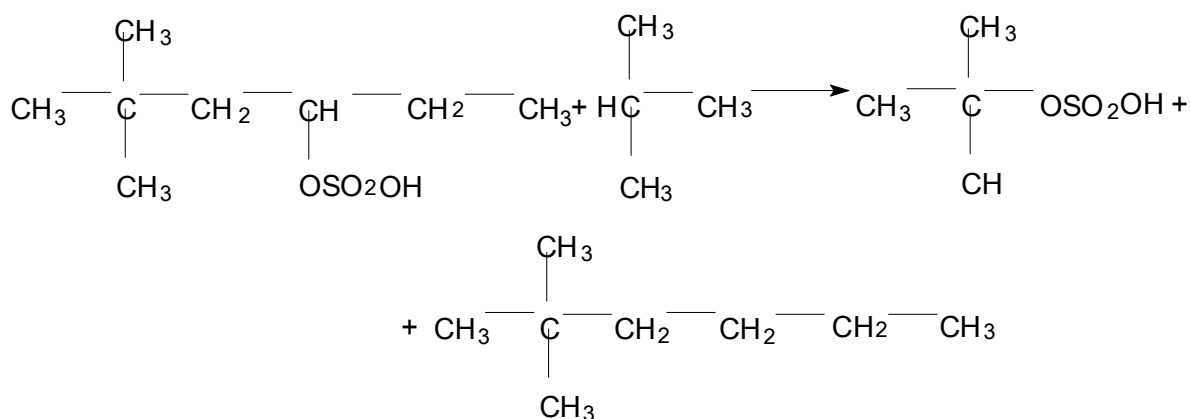
Метил гуруҳининг ўтиши тўртламчи углерод атомидан ўтиш эҳтимоли кўпроқ, лекин учламчидан ҳам ўтиш мумкин.

Бу босқичда ҳосил бўладиган барча изооктилионлар охирида изобутан билан реакцияга киришиб унинг учламчи углерод атомидаги водородни тартибга олади, масалан:





Бу босқичда реакциянинг охириги маҳсулоти ҳосил бўлади ва яна фаол учламчи карбоний иони вужудга келади, реакция эса дастлабки олефиннинг янги молекулалари билан давом этади. Буни молекуляр шаклда ёзамиз:



Учинчи босқичда содир бўлган қайта гуруҳланишни ҳисобга олиб диметилгексанларнинг аралашмасини ҳосил қиламиз. Изобутанни бутен–2 ва изобутилен билан алкиллаганда юқорида келтирилган механизм асосида алкилатда асосан 2,2,3–; 2,2,4–; 2,3,3–; 2,3,4., триметилпентанлар тўпланади.

Худди шу углеводородлар изобутанни бутен–1 билан алкиллаганда ҳам тўпланади. Юқорида қўрилган механизмда бу нарса ўз изоҳини топмади. Эҳтимол кислотали катализатор таъсирида бутен–1, бутен–2 га изомерланади, чунки бу турлаги катализатор бўлганда қўш боғнинг ўрнини ўзгартириши тавсифлидир.

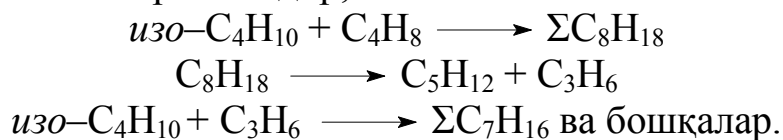
Катализатор ва реакцияга киришаётган углеводородлар орасида водород алмашилини нишонланган атомлар ёрдамида исботланган. Таркибида водород ўрнига тритий бўлган сульфат кислота ишлатилган ва тритий алкилатда аниқланган.

Алкилатлар таркибининг мураккаблиги фақат карбоний ионининг изомерланиши билан тушунтирилмайди. Алкиллаш шароитида турли қўшимча жараёнлар чунончи:

1. деструкцияли алкиллаш;

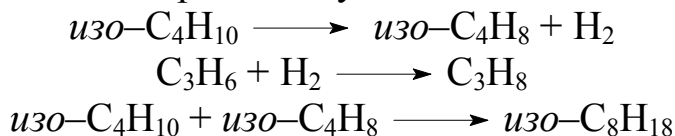
2. водороднинг қайта тақсимланиши;
3. полимерланиш ва тақсимланиш.

Деструкцияли алкиллаш деб парчаланиш ва синтез реакцияларига айтилади, ҳосил бўлган изопарафинли углеводородларнинг янги углеводородларга парчаланиш ва уларни ўз навбатида изобутан билан алкиллаш реакциясига киришишдир, масалан:

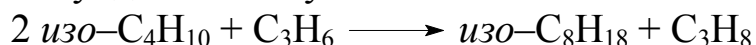


Изобутанни қисман дегидрогенлаб изобутиленни ҳосил қилишда водороднинг қайта тақсимланиш кузатилади. Ҳосил бўлаётган изобутилен изобутанни алкиллаб изооктанни ҳосил қилади.

Масалан, изобутан пропилен билан алкилланганда изогептанлар билан бир қаторда изооктанлар ҳосил бўлади.



Умумий қилиб шундай ёзиш мумкин:



Ўзгаришларнинг бундай тури аутоалкиллаш деб аталади. Бу йўналиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки изобутаннинг кўп сарфланишига олиб келади. Полимерланиш маҳсулотларини сульфат кислотада эритиб унинг концентрациясини пасайтирилади. Бу жараённинг олефинли компоненти-нинг полимерланиши қўшимча реакция ҳисобланади. Полимерлашнинг олдини олиш учун реакцион аралашмада изобутаннинг ортиқча миқдорини ва углеводородли фазанинг сульфат кислота билан яхши аралашини таъминлаш керак.

Сульфат кислотали алкиллаш жараёни учун хомашё бўлиб каталитик крекинг газларининг бутан–бутиленли фракциялари хизмат қилади. Катализатор 90 % ли сульфат кислота. Алкиллаш жараёнида кислота сув ва реакциянинг турли қўшимча маҳсулотлари билан суюлтирилади. Кислота концентрацияси 85 % дан кам бўлмаслиги керак, чунки бундай ҳолда полимерланиш реакциялари устун бўлади. Шунинг учун ишлатилган кислотанинг бир қисмини чиқариб юбориб тоза кислота билан аралаштириш керак. Кислота сарфи олиннадиган алкилат массасига нисбатан 20–25 % ни ташкил қилади. Бу сульфат кислотали жараённинг камчилигидир. Жараён паст (–1+16°C) ҳароратлар оралиғида олиб борилади. Реакторда изобутаннинг 6–7 каррали ортиқча миқдори сақланиб турилади. Реакцион аралашма яхши аралаштирилади ва совутилади. Алкилатнинг чиқими бутиленларга ҳисоблаганда 160–180 % ни ташкил қилади. Бензинларни қайнаш ҳарорати чегараларида

ҳайдалгандан кейин авиаалкилат ва автоалкилат олинади. Алкилатнинг октан сонлари хом ашёга қараб 86–96 ТЭК ташкил этади. Дастлабки газда пропилен ва пентенларнинг борлиги октан сонини пасайтиради.

### **Таянч сўз ва иборалар**

Термокаталитик, катализ, катализатор, фаоллик, оксидланиш–қайтарилиш, дуплетлар, мультиплет, карбокатион, гидрокрекинг, каталитик крекинг, реформинг, изомерланиш, алкиллаш, циклоалканлар, юқори октанли, изомерланиш, кинетика, полмерланиш.

### **Мавзун мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Нефт ва газ углеводородларининг термокаталитик ўзгаришларига мисоллар келтиринг?
2. Нефтни қайта ишлашда ёқилғиларни олиш учун қандай каталитик жараёнлар кенг қўлланилади?
3. Катализ ва катализаторлар тўғрисида умумий маълумот беринг.
4. Катализаторларнинг фаоллиги, танланувчанлиги ва барқарорлигини тушунтиринг?
5. Каталитик заҳарларга мисоллар келтиринг?
6. Оксидланиш–қайтарилиш туридаги катализаторларнинг таъсир қилиш механизмини тушинтиринг?
7. Карбокатионларнинг реакциялари. Изомерланишга мисоллар келтиринг?
8. Карбокатионларнинг алкен ва аренларга бирикиш реакциясига мисоллар келтиринг?
9. Каталитик крекинг қандай жараён эканлигини изоҳланг?
10. Алканлар, циклоалканлар, алкенлар, аренлар ўзгариш реакцияларига мисоллар келтиринг?

## XV БОБ НЕФТНИ ҚАЙТА ИШЛАШДА ГИДРОГЕНЛАШ ЖАРАЁНЛАРИ

### 15.1–§. Гидрогенлаш жараёнларини синфланиши (классификацияси)

Нефтни қайта ишлашда ва нефт кимёсида гидрогенлаш жараёнлари кенг қўлланилади. Барқарор юқори октанли бензинларни олишда; дизел ва қозонхона ёқилғилари ҳамда сурков мойларининг сифатини яхшилашда бу жараёнлардан фойдаланилади. Нефт кимёси саноатида гидрогенлаш реакциялари ёрдамида циклогексан ва унинг ҳосилалари, кўпгина аминлар, спиртлар ҳамда бир қатор мономерлар олинади.

*15.1– жадвал*

Дунёнинг турли мамлакатларида гидротозалаш жараёнларининг  
улуши (тўғри ҳайдашдан % ҳисобида):

Жараён	МДХ	АҚШ	Англия	Италия	Франция	Япония	ГФР
Каталитик риформинг учун хомашёни гидротозалаш	6,2	19,4	14,5	8,8	11,4	9,0	11,6
Ўрта дистиллятларни гидротозалаш	19,2	31,2	20,6	10,6	16,1	15,2	17,3
Қолдиқларни гидроолингугуртсизлантириш	–	10,3	13,3	10,8	14,7	37,5	20,9

Охири йилларда гидрогенлаш жараёнларининг тез ривожланиши товар маҳсулотларининг сифатига талабларнинг ошиши, водород ишлаб чиқаришнинг нархи анча пасайиши ва юқори таъсирли катализаторларнинг кашф этилиши билан тушунтирилади.

Нефтни қайта ишлаш саноатида гидрогенлаш жараёнларини қайта ишланадиган нефт фракцияларининг углеводородли ва фракцион таркибини тартиблаштириш учун, улардан олтингугурт ва азот сақлаган бирикмаларни ажратиб чиқариш учун, нефт ёқилғилари, мойлари ҳамда нефт кимёси хомашёсининг фойдаланиш характеристикаларини яхшилаш учун қўллайдилар.

Асосий гидрогенлаш жараёнлари қуйидагилардир:

1. Маҳсулотларнинг сифатини яхшилаш ёки уни кейинги қайтаишлашга тайёрлаш мақсадида нефт фракцияларини олтигугурт, азот ва кислород сақлаган бирикмалардан гидротозалаш;

2. Нефт фракцияларида алкен ва аренларни гидрогенлаш;

3. Нефт фракцияларининг гидрокрекинги.

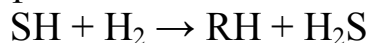
Қайта ишлаш кўлами жиҳатидан гидротозлаш жараёнлари етакчи ўринни эгаллайдилар (15.1–жадвал).

## 15.2–§. Нефт ва нефт маҳсулотларини гидротозалаш

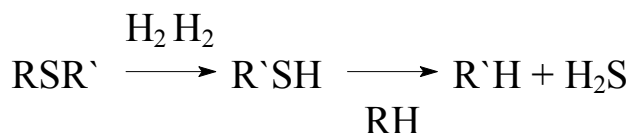
Гидротозалаш – бу нефт маҳсулотларидан гетероатомли, тўйинмаган бирикмалар ва қисман полициклик аренларни катализаторларда водород муҳитида чиқариб юбориш жараёнидир.

**Гидротозалаш жараёнининг кимёвий асослари.** Гетероатомларнинг чиқариб юборилиши C–S, C–N ва C–O боғларнинг узилиши ва ҳосил бўлган парчаларнинг тўйиниши натижасида ҳосил бўлади, бунда олтигугурт, азот ва кислород тегишли равишда H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> ва H<sub>2</sub>O ҳолида ажралиб чиқади. Алкенлар қўшбоғ ҳисобига водородни бириктиради. Полициклик аренлар қисман гидрогенланади.

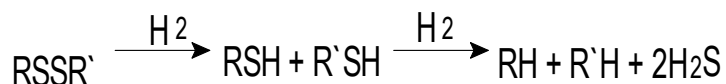
**Олтигугурт сақлаган бирикмаларни ўзгариши.** Меркаптанлар углеводород ва водород сульфидига айланади:



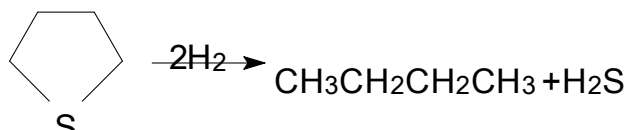
Сульфидлар меркаптанлар ҳосил бўлиш босқичи орқали гидрогенланади:



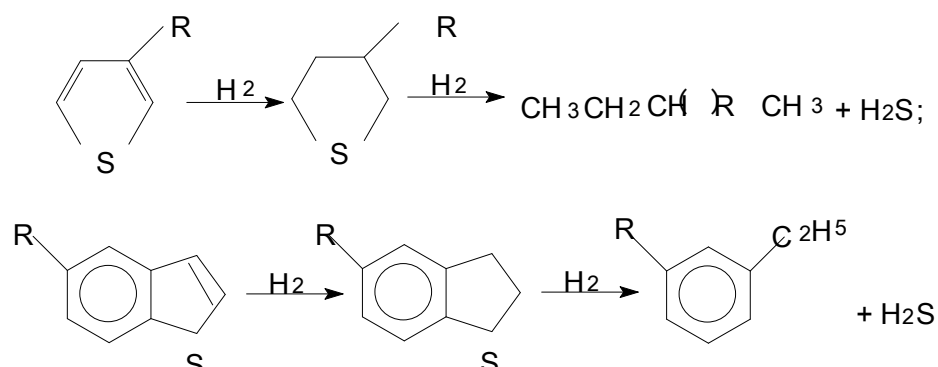
Дисульфидлар водород сульфид ва тегишли углеводородгача ҳам меркаптанлар ҳосил бўлиш босқичи орқали гидрогенланади:



Ҳалқали сульфидларга, масалан, тиофанда аввал ҳалқа узилади, сўнгра водород сульфид ажралиб чиқиб тегишли углеводород ҳосил бўлади:



Тиофен, бензин ва дибензтиофен аввал тетрагидротиофеннинг ҳосилаларигача гидрогенланади, кейин эса алканлар ва аренларнинг алкил ҳосилаларига айланади:



Ҳароратнинг ошиши билан (20–500 °С оралиғида) меркаптан, сульфид ва дисульфидларнинг мувозанат константаси ошади, тетрагидро-тиофен ва тиофенларники эса пасаяди. Шунинг учун нефт маҳсулотларининг тиофен ҳолидаги сақланадиган олтингугуртдан чуқур тозаланиши фақатгина нисбатан паст ҳароратда (< 425 °С) ва водороднинг юқори парциал босим остида (3 МПа ва юқори) содир бўлиши мумкин.

Олтингугуртли бирикмаларнинг гидрогенланиш кинетикаси уларнинг тузилишига жуда ҳам боғлиқ бўлади. реакциянинг тезлиги қуйидаги қаторда камайиб боради (меркаптанлар (7) = дибензил–сульфидлар (7) > иккиламчи алкилсульфидлар (4,3–4,4) > тиофен ва унинг ҳосилалари (3,8–4,1) > бирламчи алкилсульфидлар (3,2) > тиофеннинг ҳосилалари ва диарилсульфидлар (1,1–2,0).

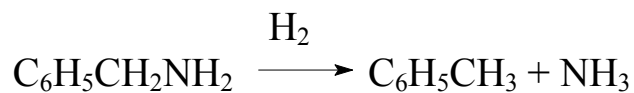
Бир синф бирикмалари доирасида гидрогенлаш тезлиги молекуляр массасининг ошиши билан камаяди, яъни оғир нефт фракцияларидан олтингугуртни чиқариб юбориш энгил фракцияларидан кўра катта қийинчилик билан амалга ошади.

Турли синфларнинг индивидуал олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг гидротозалаш шароитида водород билан ўзаро таъсирлашиши биринчи тартибли реакция бўйича амалга ошади. Нефт фракцияси гидрогенланганда унинг таркибига кирувчи индивидуал моддалар ҳам биринчи тартиб бўйича реакцияга киришади, аммо реакция қобилияти энг кучли бўлган моддаларнинг чиқарилиб юборилиши билан реакция тезлигининг константаси камаяди, баъзи ҳолларда эса фракциянинг гидротозалаш жараёнидаги олтингугурт миқдорининг ўзгариши бўйича олинган тажрибадаги маълумотлар иккинчи тартибли тенглама билан яхшироқ ифодаланади. Водород бўйича реакция тартиби гидротозалаш шароити ва хомашёнинг хоссаларига қараб ҳар хил бўлиши мумкин. Олтингугурт сақлаган бирикмалар гидрогенланишининг кўринадиган ёки зоҳирий фаолланиш энергияси гидротозалашнинг одатдаги катализаторларида 350–425 °С ораликда (интервалда) 46–48 кЖ/мольни ташкил қилади.

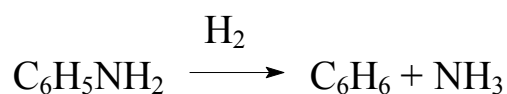
Эҳтимол, бу ҳарорат оралиғидаги барча ҳолларда реакция ички диффузион соҳада содир бўлади.

**Азот сақлаган бирикмаларни ўзгариши.** Нефт маҳсулотларида азот асосан гетероциклда пиррол ва пиридиннинг ҳосилалари ҳолида сақланади.

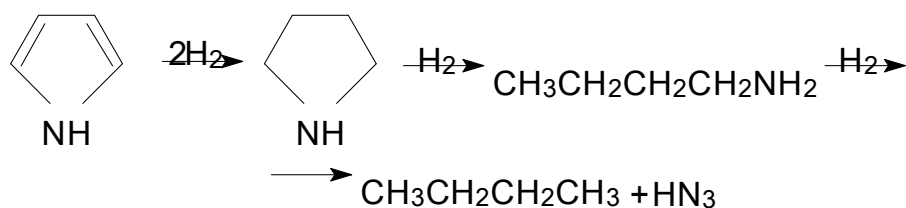
C–N боғнинг гидрогенолизи C–S боғиникига қараганда қийинроқ амалга ошади, шунинг учун гидротозалаш жараёнларида олтингугуртга қараганда азотни йўқотиш қийинроқ бўлди. Аминлар энг осон гидрогенланади:



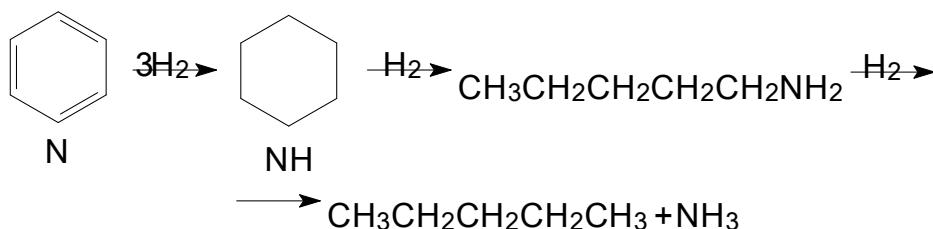
Амин гуруҳни ароматик ҳалқада сақлаган анилин анча қийинроқ гидрогенланади:



Азот ҳалқали тузилишлардан жуда қийинчилик билан ажратиб чиқарилади. Пиррол, бутан ва аммиакга гидрогенланади:

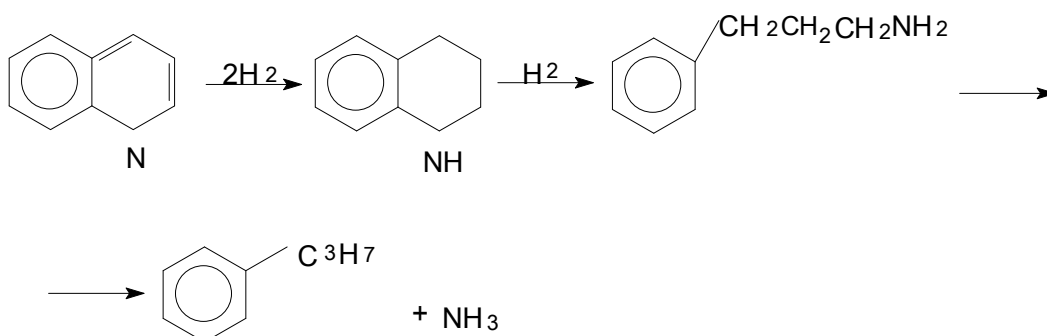


Пиридин, пентан ва аммиакга куйидаги схема билан айланади:



Пиридин молекуласидаги таъсирлашган электронли система пиррол-никига қараганда мустаҳкамроқ бўлганлиги учун пирролга қараганда пиридин қийинроқ гидрогенланади.

Бициклик ва полициклик аренларн гидрогенлаш гетероатомни сақлаган ҳалқадан бошланади:

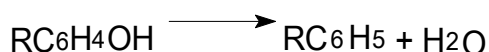
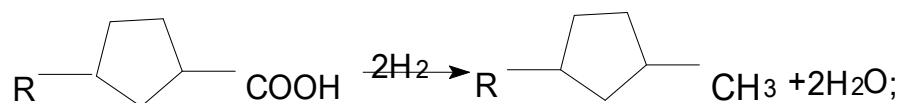


Гидротозалашнинг одатдаги катализаторлари иштирокида азот сақлаган бирикмаларнинг деярли тўлиқ гидрогенланишига эришилади.

**Кислород сақлаган ва металлорганик бирикмаларнинг ўзгариши.**

Нефт маҳсулотларининг ўрта дистиллятти фракцияларида кислород: спиртлар, эфирлар, феноллар ва нафтен кислоталар ҳолида учрайди. Юқори ҳароратда қайнайдиган фракциялардаги кислород асосан кўприкчали боғларда ва молекулаларнинг халқаларида жойлашган. Кислород сақлаган бирикмаларнинг энг кўп миқдори смола ва асфальтенларда тўпланади.

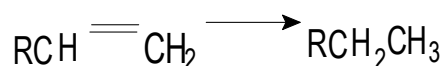
Кислород сақлаган бирикмаларнинг гидрогенланишидан тегишли углеводородлар ва сув ҳосил бўлади:



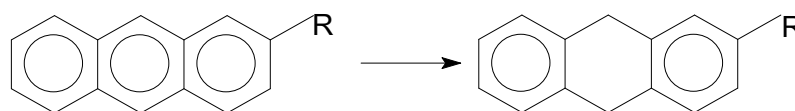
Смола ва асфальтенлар ундан ҳам паст молекулали бирикмаларга айланади. Кислород сақлаган бирикмалардан гидротозалаш олтингугуртли кўшимчалардан тозалашдаги ўхшаш шароитда амалга ошади. Одатдаги гидротозалаш катализаторлари иштирокида кислород сақлаган бирикмалар деярли тўлиқ чиқариб юборилади.

Нефт фракцияларида мавжуд бўлган металлорганик бирикмалар фаол катализаторларда парчаланиб каталитик захар бўлган эркин метални ҳосил қилади. Гидротозалаш натижасида металлорганик бирикмаларнинг анча кўп қисимни яъни (75–95 %) ни чиқариб юборишга имкон беради

**Углеводородларнинг ўзгариши.** Гидротозалаш жараёни шароитида алкан ва циклоалканлар реакцияга киришмайди. Алкен, алкадиен ва қисман полициклик аренлар гидрогенлашга дучор бўлади. Гидротозалаш катализаторлари иштирокида алкандиенлар алканларгача 300–350 °С ҳароратда водороднинг босими 0,5–2 МПа бўлганда гидрогенланади. Алкенларнинг қаттиқроқ шароитда яъни ҳарорат 350–400 °С, босим 2–3 МПа бўлганда гидрогенланади:



Полициклик аренлар алкен гидрогенладиган ҳароратда аммо юқорироқ босим 3–7 МПа гача бўлганда гидрогенланади:





Агар боғланиш энергиялари солиштирилса, унда  $\pi$ -C-C боғлар осонроқ парчаланеди ва гидрогенланади, сўнгра C-S, кучсиз  $\sigma$ -C-C, ундан кейин C-N ва C-O. Бу боғларнинг энергиялари тўғрисидаги ўртача маълумотлар куйида келтирилган:

### 15.2– жадвал

*Гидрогенлаш жараёнида  $\pi$  ва  $\sigma$  боғларни парчаланishi кўрсаткичи*

Боғланиш	Боғланиш энергияси, кДж/моль:
$\pi$ -C-C(алкен)	167
$\sigma$ -C-C(кучсиз)	294
C-S	272
C-N	335
C-O	377

Аmmo катализатор иштирокида бирикмаларнинг тузилиши бир хил бўлганда боғларнинг гидрогенлашга нисбатан барқарорлиги куйидаги қаторда ошади:



Бу ҳодиса S,N,O атомларининг электродонорлик қобилияти ҳисобига C-S, C-N ва C-O боғларнинг узилиши уларнинг катализаторларда мустаҳкамроқ хемосорбцияси туфайли енгиллашиши билан белгиланган.

**Гидротозалаш жараёнининг катализаторлари.** Гидротозалаш жарёнида турли заҳарлар билан заҳарланишга қарши турадиган катализаторлар, ўзгарувчан валентликка эга бўлган Ni, Co, Mo, W каби металлларнинг оксид ва сульфидлари шунингдек, бошқа кўшимчалар кўшилган алюминий оксиди ишлатилади. Ҳозирги замон гидротозалаш жараёнларининг кўпчилигида алюмокобальтмолибденли (АКМ) ёки алюмоникельмолибденли (АНМ) катализаторларни кўллайдилар. Бу катализаторлар 10–14 % MoO<sub>3</sub> ни ва фаол –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> да 2–3 % промотор (CoO ёки NiO) ни сақлайдилар. Бошланғич операциялар босқичида ёки хомашё (занжири)нинг бошида гидротозалаш катализаторларни H<sub>2</sub>S ва H<sub>2</sub> оқимида олтингугуртлашга дучор қиладилар: бунда катализаторнинг фаоллиги ошади.

Водород сульфиддан ташқари H<sub>2</sub>S гача осон гидрогенландиган бошқа олтингугурт сақлаган бирикмаларни ҳам ишлатадилар, бу бирикмаларни хомашё оқимида меъёри билан юборадилар. Катализатор билан боғланган олтингугуртнинг миқдори 4–6 % ни ташкил қилади.

Саноат катализаторлари катта танлаш қобилиятига эга. АКМ катализатори иштирокида катта тезлик билан C-S боғларнинг узилиши билан борадиган реакциялар амалга ошади, бу катализатор алкенларни тўйинтириш, C-N ва C-O боғларнинг узилиш реакцияларида анча

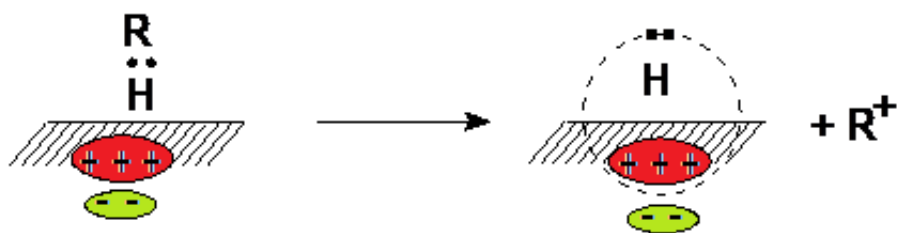
фаолдир. С–С боғларнинг узилиши содир бўлмайди. Бу катализатор ҳар қандай нефт фракцияларини гидротозалаш учун деярли яроқлидир. АНМ – катализатори полициклик аренларни тўйинтириш ва азотли бирикмаларни гидрогенлаш реакцияларида анча фаолдир, шунинг учун уни каталитик крекингнинг оғир юқори ароматланган хомашёсини тозалашда тавсия этадилар. Алюмоникел– ва алюмокобальтвольфрамли катализаторлар (АНВ ва АКВ) парафинларни гидрогенловчи тозалаш, мойларни гидрогенлаш жараёнларида азот сақлаган ва ароматик бирикмаларни чуқур гидрогенлаш учун мўлжалланган.

Ҳозирча бу катализаторларни кам қўллайптилар, аммо улар оғир хом ашёни қайта ишлашда кенг қўлланлиши мумкин. Охирги йилларда юқори фаоллиги ва барқарорлиги билан ажралиб турадиган цеолит негизли катализаторлар кенг тарқалаяпти. Иш жараёнида катализатор кокс билан қопланади ва ўзининг фаоллигини йўқотади. Уни тиклаш учун катализаторни регенерациялайдилар, бунинг учун унинг юзасидаги кокс  $530^{\circ}\text{C}$  гача бўлган ҳароратда куйдирадилар.

Гидротозалаш катализатори фаоллигининг табиати тўғрисидаги савол ҳозирча ўзини ечимини топмаган. Сульфидирлангандан кейин АКМ катализатори таркибида молибденнинг оксиди ҳам, сульфидлари ҳам мавжуд. Йиғиндили стехиометрик фаза  $\text{MoO}_2 + \text{MoS}_2$  нинг ҳосил бўлишига эмас, балки  $\text{MoO}_x\text{S}_y$  ( $x+y=3$ ) ҳосил бўлишига тўғри келади, шунинг билан бирга молибден ташувчи мустақкам боғланган турли валент ҳолатларда ( $4^+$  дан  $6^+$  гача) мавжуддир. Молибден ва вольфрам оксидлари  $n$ -ярим ўтказгичлар (электронли) бўлиб ҳисобланади. Уларнинг фаоллиги юзада эркин электронларнинг борлиги билан белгиланади, бу электронлар адсорбцияланиш, гетеролитик парчаланиш ва адсорбцияланган органик молекулаларнинг гидрогенланишига ёрдам беради.

Оксидли АКМ– катализаторлар  $\text{Co}^{2+}$  ионларининг  $\text{Al}_2\text{O}_3$  га сингдирилиши ва молибденнинг  $\text{Al}_2\text{O}_3$  билан кучли электронли ўзаро таъсирлашиши кузатилади, бу эса эҳтимол, гидрогенлаш–дегидрогенлаш фаол марказлар сонининг ошишига ёрдам берса керак.

Сульфидли катализаторлар  $p$ -ярим ўтказгичлар бўлиб ҳисобланади. Бу моддаларнинг тешикли ўтказувчанлиги олтингугуртнинг қўшимчалари билан белгиланади. Шунинг учун вольфрам сульфидининг формуласи  $\text{WS}_2$  эмас, балки  $\text{WS}_{2,2}$  дир. Тешикларнинг таъсирида катализаторлар юзасида органик муҳитда гетеролитик жараёнлар содир бўлиши мумкин:



Сульфидирланган контактларда кобальт  $\text{CoMoS}_2$  фаза ҳолида аниқланади.

Шундай қилиб, гидротозалашнинг сульфидирланган катализаторлари бифункционал бўлиб ҳам ионли ҳам радикалли жараёнларни тезлаштириши мумкин.

**Гидротозалаш жараёни макрокинетикаси.** Нефт фракциялари гидротозалаш реакцияларининг бориш тезлиги хомашёнинг кимёвий табиати ва физикавий хоссалари, катализаторнинг тури, водороднинг парциал босими, хомашё етказишнинг ҳажмий тезлиги, ҳарорат ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади.

Ҳароратнинг ошиши билан гидрогенлаш реакциясининг тезлиги ошади. Аммо ҳароратнинг юқори чегараси чегараланган ( $400\text{--}420\text{ }^\circ\text{C}$ ), бу эса тиофен ҳамда эҳтимол, хиолин ва бензохиолинларнинг ҳам гидрогенланишининг маъқул бўлмаган термодинамик мувозанати билан боғлиқдир. Бундан ташқари, ҳароратнинг ошиши полициклик циклоалканларнинг гидрокрекинг, дегидрогенлаш реакциялари ва кокс ҳосил бўлишига ёрдам беради. Дастлабки хомашёнинг сифати ва тозаланган маҳсулотнинг талаб қилинадиган сифатига қараб гидротозалашни  $250\text{--}420\text{ }^\circ\text{C}$  ҳароратда ўтказадилар.

Газ фазада реакциянинг тезлиги (енгил нефт фракцияларини гидротозалашда) водороднинг парциал босими тахминан  $2\text{--}3$  МПа гача оширилганда ошади ва кейинчалик деярли ўзгармайди. Суюқ фазада жараёнда (юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларни тозалаганда) водороднинг босими жуда юқори кўрсаткичларгача кўтариш реакция тезлигини оширади ҳамда водородни суюқлик пардаси орқали катализатор юзасига етказилишини тезлаштиради. Босим ошишининг чегараси одатда қурилманинг қимматлашиши билан чегараланади ва  $7\text{--}8$  МПа ни ташкил қилади.

Хомашё етказиб беришнинг ҳажмий тезлиги хомашёда бўлган гетероатомли бирикмаларнинг миқдори ва тури, хомашёни (бирламчи, иккиламчи) олиш технологияси ва тозалашнинг талаб қилинадиган даражасига боғлиқ бўлади. Одатда у кенг чегараларда  $-0,5$  дан  $10\text{ соат}^{-1}$  гача ўзгаради. Тиофеннинг миқдори кўп бўлган хомашёнинг гидротозаланиш ҳажмий тезлиги олтингугуртни меркаптанлар ва

сульфидлар ҳолида сақлаган хомашёнинг ҳажмий тезлигига караганда секинроқ бўлади. Оғир хомашё ва келиб чиқиши иккиламчи бўлган хомашё таркибида тўйинмаган ва полициклик аренлар миқдори кўп бўлганлиги ҳамда юқори молекулали гетероатомли бирикмаларни чиқариб юбориш қийинлиги сабабли уларни қайта ишлаш учун кичик ҳажмий тезлик талаб қилинади.

**Саноатда гидротозалаш.** Саноатда нефт фракцияларининг гидротозаланиши  $380\text{--}420\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳароратда босим  $2,5\text{--}4\text{ МПа}$  бўлганда АКМ (ёки АНМ) катализаторлари иштирокида амалга оширадilar. Водород: хомашё  $\text{м}^3$  даги нисбати одатда  $(300\text{--}600):1$  ни ташкил қилади. Бу шароитда гетероатомлар, металлларнинг тўлиқ чиқариб юборилиши ва алкенларнинг гидрогенланиши содир бўлади; оғир фракцияларда полициклик аренлар қисман гидрогенланади. Барча фракцияларни ҳамда нефт қолдиқларини гидротозалашга дучор қилинади.

**Бензинли фракцияларни гидротозалаш.** Бензинларнинг гидротозаланиши асосан хомашёни риформинг жараёни учун тайёрлаш мақсадида ўтказилади. Риформинг катализатори гетероатомли бирикмалар билан заҳарлангани учун тозалаш жуда чуқур ўтказилиши керак: риформинг хомашёсида олтингугуртнинг қолдиқли миқдори платина катализаторда  $4\text{--}5\text{ млн.}^{-1}$  (мг/кг) дан юқори, биметалли катализаторларда  $1\text{ млн.}^{-1}$  (мг/кг) дан юқори бўлиши мумкин эмас. Бензинларни гетероатомли ва металлорганик бирикмалардан тозалашда одатда нефтни тўғри ҳайдаш  $320\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳароратда  $3\text{--}5\text{ МПа}$  босим остида, хомашё водород сақлаган газининг (айланиши)  $200\text{--}500\text{ м}^3/\text{м}^3$  ва ҳажмий тезлиги  $5\text{--}10\text{ соат}^{-1}$  бўлганда амалга ошади. Келиб чиқиши иккиламчи бўлган бензинларни (каталитик крекинг, термик жараёнлар) тозалашда гетероатомларни чиқариб юборишдан ташқари аренларни сақлаб қолган ҳолда алкенларни танлаб гидрогенлаш масаласи қўйилади. Буни амалга ошириш учун жараённи кичикроқ ҳажмий тезлик ( $0,5\text{--}5\text{ соат}^{-1}$ ) билан водороднинг хомашёга нисбатан катта ( $400\text{--}600\text{ м}^3\text{ Н}_2/\text{м}^3$  хомашёга) бўлганда ўтказилади.

**Керосинли фракцияни гидротозалаш.** Жараённинг мақсади, кам олтингугуртли реактив ёқилғини, ёритувчи керосинни ёки эритувчини ажратиб олиш ҳисобланади. Жараённи тўғри ҳайдалган бензинни гидротозалаш шароитидаги шароитда олиб борилади. Товар реактив ёқилғида олтингугуртнинг миқдори  $0,1\text{ \%}$ , ёритувчи керосинларда эса  $0,05\text{--}0,1\text{ \%}$  дан кўп бўлмаслиги керак.

Реактив ёқилғиларнинг бошқа яна бир муҳим характеристикаси бўлиб аренларни миқдори ҳисобланади, бу миқдор Т-6 ёқилғиси учун  $10\text{--}16\text{ \%}$  дан ва Т-1, Т-2, Т-8 ва РТ ёқилғилари учун  $18\text{--}22\text{ \%}$  дан ошмаслиги керак. Тўғри ҳайдаш керосинларда аренларнинг миқдори  $14\text{--}30\text{ \%}$  ни,

каталитик крекингнинг энгил газойлида 60–70 % ни ташкил қилади. Айниқса би– ва полициклик аренларнинг кўшимчалари борлиги мақсадга мувофиқ эмас. Агар аренларнинг концентрациясини пасайтириш вазифаси қўйилса, жараёни фаолроқ катализатор устида босим 7 МПа гача бўлган шароитда олиб борилади.

**Дизел ёқилғиларини гидротозалаш.** Охириги йилларда ўрта дистиллятларни гидротозалаш жараёнларининг ривожланишига ошиб бораётган қизиқиш олтингугуртли ва юқори олтингугуртли нефтларни қайта ишлаш ҳажмини ошиши билан ҳам транспорт воситаларининг кенг дизеллаштирилиши билан ҳам боғлиқдир. МДХда ҳозирги вақтда дизел фракцияларининг 80 % дан ортиғини гидротозаланади.

Бунда олтингугуртнинг миқдори 0,2–0,5 % ни сақлаган дизел ёқилғиларини ишлаб чиқариш тахминан 90 % ни ташкил қилади. Тўғри ҳайдаладиган дизел фракцияларини АКМ катализаторларида 350–400 °С ҳароратда 3–4 МПа босим остида, хомашёни етказиб бериш ҳажмий тезлиги 2–5 соат<sup>-1</sup> ва хомашё водород сақлаган газининг айланиши 300–600 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> бўлганда уларнинг гуруҳли ва фракцион таркиби деярли ўзгармаган ҳолда гидротозалашга дучор қиладилар. Гидроолтингугурт–сизлантириш даражаси 85–95 % ни ташкил қилади.

Халқ хўжалигининг дизел ёқилғисига бўлган эҳтиёжининг ошиши билан келиб чиқиши иккиламчи бўлган дистиллятлардан, каталитик крекинг, секинлашган коксланиш, висбрекинг маҳсулотларидан юқори сифатли дизел ёқилғиларини олиш алоҳида долзарбликка эга. Бу хомашё тўғри ҳайдалгандан олтингугурт, азот, смолалардан, алкен ва аренларнинг миқдори кўплиги билан фарқ қилади. Уни тозалаш учун жараёни анча паст бўлган ҳажмий тезликда – тахминан 1 соат<sup>-1</sup>, водороднинг анча юқори босими остида – тахминан 5 МПа да ўтказадилар. Келиб чиқиши иккиламчи бўлган дизел ёқилғилар аренларнинг юқори концентрациялари билан белгиланган паст цетан сонлари билан характерланади.

Цетанли характеристикаларни ошириш учун аренларнинг кўпроқ қисмини гидрогенлаш керак, бу эса фаол катализаторларда 400 °С ҳароратда водороднинг босими 10 МПа гача бўлганда амалга оширилади.

**Вакуумли дистиллятларни гидротозалаш.** Вакуумли дистиллятлар (вакуумли газойллар) каталитик крекинг, гидрокрекинг, электродли кокс олиш жараёнларида хомашё бўлиб ҳисобланади. Бу жараёнлар натижасида чиқадиган маҳсулотларининг унумини ошириш ва сифатларини яхшилаш ҳамда атроф–муҳитни олтингугурт оксидлари билан ифлослантиришни камайтириш учун ишлаб чиқарилаётган вакуумли газойлларнинг кўп қисми гидротозаланади.

Нефтни бирламчи ҳайдашда ҳосил бўлган вакуумли газойлнинг гидротозаланиши кўп қийинчилик туғдирмайди. Уни ўрта дистиллятларни

гидротозалашдаги шароит ва жиҳозларда ўтказадилар, яъни ҳарорат 360–410 °С, босим 4–5 МПа, хомашё етказишнинг ҳажмий тезлиги 1–1,5 соат<sup>-1</sup>. Бунда гидроолтингургуртсизлантиришнинг даражаси 90–94 % га етади, азотнинг миқдори 20–25 % га камаяди, металларики – 75–85 % га, аренларики – 10–12 % га, коксланиши – 65–70 % га тенг. Келиб чиқиши иккиламчи бўлган оғир вакуумли газойллар (секин борувчи кокланиш, висбрекинг) олтингургурт, азот, алкенлар, аренлар, смолаларнинг юқори миқдори билан характерланади. Бундай газойлларни бирламчилар билан аралашмада қайта ишлашни тавсия этадилар, бирламчилар эса 30 % гача бўлган миқдорда қўшилиши керак.

Агар иккиламчи жараёнларнинг оғир газойллари техник углерод олиш учун хомашё сифатида мўлжалланган бўлса, уларни гидротайёрлаш жараёнида эса аренларга тегмасдан фақатгина олтингургурт ва азотнинг бирикмаларини чиқариб юбориш керак, бундай масалани шароит ва катализаторни танлаш билан ҳал қилинади.

**Мой ва парафинларни гидротозалаш.** Мойли фракцияларни гидротозалаш гетероатомли полициклик ва смолали моддаларни чиқариб юбориш йўли билан барқарорлик, ранг, коксланиш каби хоссаларни яхшилаш учун хизмат қилади. Сульфат кислотали ва контактли тозалаш олди жараёнига нибатан бу жараённинг технологиклиги юқорироқдир. Мойли фракцияларнинг гидротоза–ланиши 300–325 °С ҳароратда, 4 МПа да АКМ ва АНМ катализаторларида ўтказадилар. Промоторли алюмотемирмолибденли катализатор истиқболли катализатор бўлиб ҳисобланади, бу катализаторларда мойларни гидротозалаш 225–250 °С ҳароратда 2,7–3,0 МПа босим остида муваффақиятли ўтади.

Парафин, церизин ва петролатумларни гидротозалаш улардаги олтингургурт, органик бирикмалар, алкенлар, смолаларнинг миқдорини пасайтиради, ранги ва барқарорлигини яхшилади. Жараёни мойларни гидротозалаш жараёнининг шароитларига яқин бўлган шароитда ўтказадилар. АКМ ва АНМ катализаторларидан ташқари алюмохром–молибденли ва никельвольфрамтемирли сульфидирланган катализаторлар қўлланилади.

**Нефт қолдиқлари гидротозалаш.** Нефт қолдиқлари (мазут, гудрон)нинг нефтга ҳисоблаганда чиқиши 45–55 % га етади. Нефтни чуқур қайта ишлашнинг ва очиқ рангли нефт маҳсулотларини ажратиб олишни ошириш йўллари билан бири бўлиб нефт қолдиқларини каталитик қайта ишлаш ҳисобланади. Дистиллятли хомашёга нисбатан қолдиқлар олтингургуртли, азотли ва металлорганик бирикмалар, смолалар, асфальтенлар, кул миқдорининг анча кўплиги билан характерланади. Нефт қолдиқларини қайта ишлашга тайёрлаш учун бир қатор тўғридан–тўғри бўлмаган гидроолтингургуртсизлантириш усуллари таклиф

қилинган. Бу усулларнинг моҳияти мазутни вакуумли ҳайдаш ва ажралиб чиққан гудронни деасфальтенлаб кейинчалик вакуумли газойл ва деасфальтизатни гидротозалашдан иборатдир. Агар тозаланган маҳсулотлар деасфальтенлаш қолдиғи билан аралашмаса, унда қозонхона ёқилғисидан олтингугуртнинг миқдори анча пасаяди (0,2–0,3 % гача). Тозаланган маҳсулотлар қолдиқ билан аралаштирилганда ёқилғидаги олтингугуртнинг миқдори 0,4–1,4 % ни ташкил қилади.

Нефтни қайта ишлаш заводларининг ҳозирги замон схемаларида кўпроқ мазутнинг тўғридан–тўғри олтингугуртсизлантирилишини ёки вакуумли дистиллят ва гудроннинг ажратилган каталитик қайта ишлашни қўллайдилар. Мазутнинг тўғридан – тўғри гидроолтингугуртсизланишини куйидаги шароитда ўтказадилар: ҳарорат 370–427 °С, босим 10–15 МПа, АКМ катализаторида ҳомашё етказишнинг ҳажмий тезлиги 0,5 соат<sup>-1</sup>. таркибидан 0,3 % гача олтингугуртни сақлаган мазутнинг чиқиши 97–99 % ни ташкил қилади. Олтингугуртсизлантириш билан бир вақтнинг ўзида азот, смолалар, асфальтенларнинг чиқариб юборилиши ва хомашёнинг қисман деструкцияси содир бўлади.

Гудронни гидротозалаш мазутларни гидротозалашига қараганда мураккаброқ масаладир. Бундай хомашёни самарали қайта ишлашни фақатгина уни олдиндан деметалланганда ёки деасфальтенлаганда амалга ошириш мумкин.

Қолдиқларни тўғридан–тўғри гиролит гугуртсизлантириш жараёнининг асосий камчилиги бўлиб катализаторда кокс ва металлнинг тўпланиши натижасида унинг фаоллигини тез йўқолиши ҳисобланади. Кокс билан заҳарланганда катализаторнинг фаоллиги регенерациялаш йўли билан тикланади. Металлар (V, Ni) билан заҳарланганда оксидловчи регенерациялаш катализаторининг фаоллигини тикламайди. Қолдиқларни гидротозалаш технологиясига деметаллаш жараёнини киритиш катализаторнинг сарфини 3–5 мартага камайтиришга имкон беради.

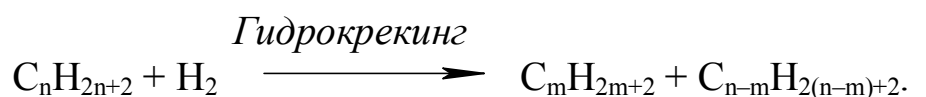
### 15.3–§. Гидрокрекинг

Гидрокрекинг–молекуляр массаси олинадиган мақсадли маҳсулотларнинг массасидан каттароқ бўлган нефт хомашёсини водород босими остида қайта ишланганда очик рангли нефт маҳсулотларини (бензин, керосин, дизел ёқилғиси) C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> суюқ ҳолдаги газларни олиш учун мўлжалланган каталитик жараёндир.

Гидрокрекинг нефт маҳсулотларининг жуда кўп турларини деярли исталган нефт хомашёсидан тегишли катализаторларни ва шароитини танлаб олишга имкон беради ва нефтни қайта ишлаш жараёнларининг энг самаралисидир.

**Гидрокрекинг жараёнининг кимёвий асослари.** Гидрокрекинг маҳсулотларининг характеристикаси кучли даражада катализаторнинг хоссалари, яъни унинг гидрогенловчи ва кислотали фаоллиги билан белгиланади. Гидрокрекинг катализаторларини юқори гидрогенловчи ва юқори кислотали фаолликка эга бўлганларга бўлиш мумкин.

**Алканларнинг ўзгариши.** Кислотали хоссаларга эга бўлган монофункционалли гидрогенловчи катализаторларда алканларнинг гидрогенолизи битта C–C боғининг катализаторда диссоциланиши ва кейинчалик бўлакларнинг водород билан тўйиниши йўли билан қуйидаги схема бўйича амалга ошади:



Турли C–C боғларнинг парчаланиш тезлиги асосан танланган катализаторларга боғлиқ бўлади: платинада барча C–C боғларнинг гидрогенолизи тезлиги деярли бир хил, никельда чеккадаги C–C боғлар тезроқ парчаланаяди ва метанни ҳосил қилади. C–C боғларнинг гидрогенолиз жараёнида баъзи бир цеолитлар ҳам юқори фаолликка эга. Реакция гомолитик узилиш билан катализатор электронларининг иштирокида амалга ошади.

Кислотали ва бифункционалли катализаторларда алканлар гетеролитик механизм билан крекинг ва изомерланишга дучор бўлади.

Дастлаб гидрогенлаш – дегидрогенлаш фаол марказларда алкенлар ҳосил бўлиш билан углеводородларнинг дегидрогенланиши содир бўлади. Сўнгра алкенлар катализаторларнинг кислотали марказларида карбкатионларга осон айланади, каталитик крекингникига ўхшаган занжирли карбкатионли жараённи иницирлайди. Каталитик крекингда бўлгани каби гидрокрекинг тезилиги алкинлар молекуляр массасининг ошиши билан ошади. Учламчи углерод атомли изоалканлар тармоқланмаган алканларга караганда каттароқ тезлик билан гидрокрекингга учрайди.

Каталитик крекингнинг гидрокрекингдан асосий фарқи шундаки, алканларнинг умумий конверцияси гидрокрекингда каталитик крекингникига караганда юқоридир. Бу гидрокрекинг катализаторлари гидрогенловчи–дегидрогенловчи марказларида алкенларнинг осон ҳосил бўлиши билан белгиланган. Натижада занжирли жараённинг энг секин ва энергия кўп сарфлайдиган босқичи-занжирни иницирлаш бутун жараённинг тезлигини белгиловчи бўлиб гидрокрекингда каталитик крекингникига караганда тезроқ амалга ошади. Гидрокрекинг маҳсулотлари тўйинган характерга эга. Гидрокрекинг катализаторлари



деярли кокс билан қопланмайди, чунки алкенлар тез гидрогенланишга дучор бўлади ва кейинги полимерланиш ва зичлашиш реакцияларига киришишга улгурмайди.

Алканларнинг гидрокрекинг маҳсулотлари чиқишининг нисбати карбкатионларнинг изомерланиш, парчаланиш ва барқарорлашиш тезликларининг нисбати билан белгиланади. Юқори кислотали ва меъёрли гидрогенлаш фаолликка эга бўлган катализаторларда гидрокрекинг катта тезлик билан боради, шу билан бирга паст молекулали изоалканлар кўп миқдорда ҳосил бўлади. Бу кучли кислотали марказларда карбкатионларнинг изомерланиш ва парчаланиш тезлигининг юқорилиги билан тушунтирилади. Юқори гидрогенловчи ва меъёрли кислотали фаолликка эга бўлган катализаторларда алканларнинг ўзгариш даражаси унча катта эмас, эҳтимол бу карбкатионларнинг қуйидаги турдаги реакцияларда тезда тўйиниши билан белгиланса керак:

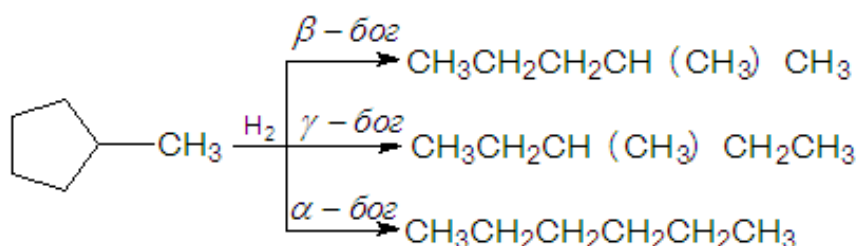


бу ерда  $A^-$  – катализатор  $HA$  нинг аниони;  $\Gamma$  – гидрогенлаш -дегидрогенлаш каталитик маркази.

Шунга ўхшаш ўзгаришлар натижасида асосий маҳсулотлар бўлиб углерод атомларининг сони каттароқ ва кислоталиги юқори бўлган катализатордагига қараганда камроқ тармоқланган алканлар ҳисобланади.

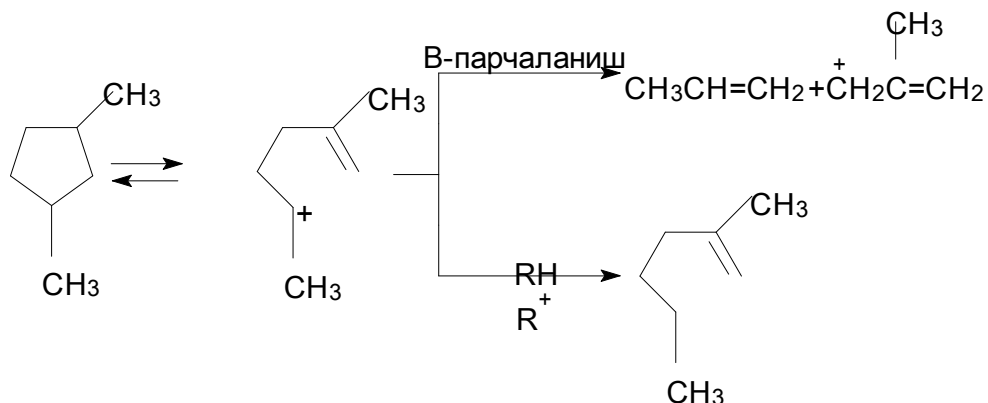
**Циклоалканларнинг ўзгариши.** Алмашинмаган ва метилалмашган моноциклоалканларнинг гидрогенлаш катализаторлари иштирокида ўзгаришлари асосан гидрогенолизи, яъни катализатор томонидан белгиланадиган боғлар бўйича ҳалқанинг парчаланиши ҳамда ҳосил бўлган бўлакнинг икки чети тўйинишни ўз ичига олади.

Кислотани фаоллиги нисбатан паст бўлган бифункционалли катализаторларда  $C-C$  боғлар бўйича узилиш ўринбосарларга нисбатан асосан  $\beta$ -ҳолатда содир бўлади, бу ҳол учламчи карбкатионнинг ҳосил бўлиши ва унинг  $\beta$ -боғланиш бўйича парчаланиши билан тушунтирилади. Масалан,  $250-270^\circ C$  ҳароратда водороднинг босими  $2,1$  МПа бўлганда алюмоплатинали катализаторда метилциклопентан 2-метилпентан, 3-метилпентен ва  $n$ -гексанларга  $7:2:1$  нисбатда қуйидаги схема бўйича боради:



Юқори кислотали ва паст гидрогенлаш фаоллигига эга бўлган катализаторларда асосан олти аъзоли циклоалканларнинг беш

азолиларига ва ўринбосарларнинг ўрнига қараб изомерланиш реакциялари содир бўлади. Ҳалқанинг очилиши унчалик даражада бўлмайди. Юқори кислотали фаолликка эга бўлган катализаторлардаги гидрокрекингида циклоалкан ҳалқаларининг юқори барқарорлиги ҳалқанинг парчаланишида ҳосил бўладиган карбкатион учун тескари реакция  $\beta$  – қоида бўйича борадиган кейинги парчаланишга қараганда ёки дастлабки молекулада гидрид ионнинг ажралиши ҳисобига барқарорлашишига қараганда тезроқ амалга ошиши билан тушунтирилади:



Узун алкилли ён занжирга эга бўлган циклоалканлар гидрокрекинг шароитида асосан алкилли ўринбосарларнинг изомерланиши ва парчаланишига дучор бўлади. Бициклик циклоалканлар пентан ҳосилаларининг юқори чиқиши билан моноцикликларга айланади.

**Алкенларни ўзгариши.** Алкенлар катализаторларнинг кислотали марказларида карбкатионларга айланади ва бу заррачаларга хос бўлган реакцияларга киришади. Улар изомерланади ва  $\beta$ –қоида бўйича парчаланишга дучор бўлади. Бир вақтнинг ўзида гидрогенлаш марказларида ҳам дастлабки, ҳам парчаланишида ҳосил бўлган алкенларнинг тўйиниши содир бўлади:

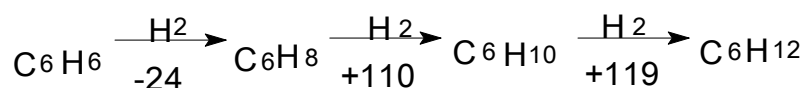
Алкенларнинг гидрогенланиши реакциялари тезликларининг нисбати ва уларнинг ионли йўл билан ўзгаришларини катализаторнинг фаоллиги белгилайди. Юқори кислотали фаолликка эга бўлган катализаторларда ионларнинг изомерланиш ва парчаланиш тезлиги тўйиниш тезлигидан юқоридир. Юқори гидрогенлаш фаолликка эга бўлган катализаторларда алкенларнинг шиддатли тўйиниши содир бўлади, бунинг натижасида катта молекуляр массага ва кичик изомерланиш даражасига эга бўлган алканлар ҳосил бўлади.



К– катализаторнинг кислотали маркази; Г–гидрирлаш–дегидрирлаш фаол маркази.

Алкенларнинг тўлиқ гидрогенланиши уларнинг молекуляр массасига ва жараённинг тартиби (режими)га ҳам боғлиқ бўлади. Гидрогенлаш тезлиги тўйинмаган бирикма молекуласидаги углерод атомлари сонининг ортиб бориши билан пасаяди. Октилен этиленга қараганда тахминан икки марта секинроқ гидрогенланади.

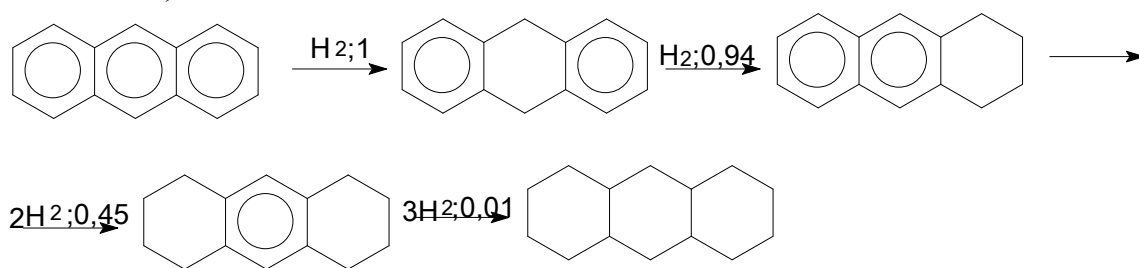
**Аренларнинг ўзгариши.** Юқори гидрогенлаш ва паст кислотали фаолликка эга бўлган катализаторларда арен халқаларининг тўйиниши содир бўлади. Аренлар алкенларга қараганда қийинроқ гидрогенланади. Ҳар қандай қўшбоғга водороднинг бирикиши иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради, бензолни эса 1,2–дегидробензолгача гидрогенлаш эндотермикдир. 1,2–дегидробензолнинг кейинчалик гидрогенланиши осон боради ва экзотермик жараёнда боради (рақамлар – кЖ/моль да боғланиш энергияси):



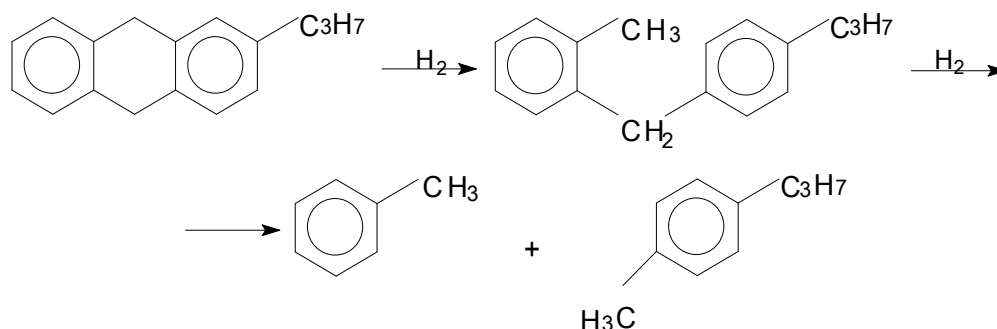
Бензолнинг гомологлари бензолга нибатан қийинроқ гидрогенланади, чунки катализатор юзасида адсорбцияланишдаги фазовий қийинчиликлар бунга сабаб бўлади. Агар бензолнинг гидрогенланиши тезлиги бир деб қабул қилинса, унда гомологлар учун тезликлар тахминан куйидагича бўлади: Толуол-0,6, Изопропилбензол-0,3, Этилбензол-0,4 1,3,5–Триметил-бензол- 0,2.

Полициклик аренларга биринчи халқанинг гидрогенланиши бензолнинг гидрогенланишидан тезроқ боради, бу ҳодиса полициклик бирикмаларда π–электрон зичликнинг бир меъёрда тақсимланмаганлиги билан тушунтирилади. Масалан, антраценнинг 9,10–дегидроантраценга

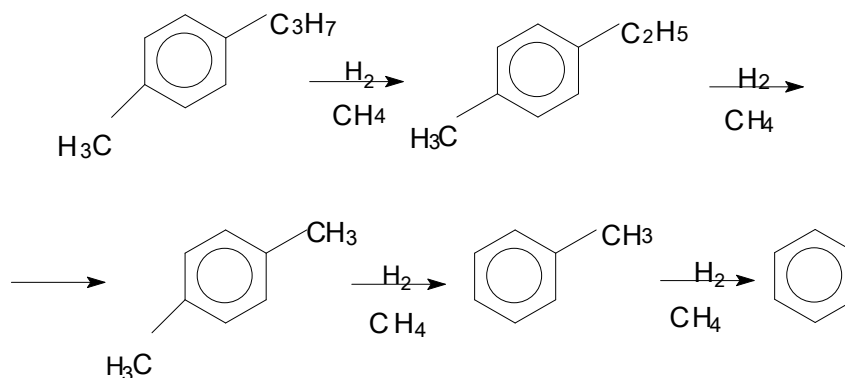
айланиш тезлиги бензолнинг гидрогенланиш тезлигидан 3,3 марта юқоридир. Туташган ароматик системаларни гидрогенлашнинг асосий тамойили бу бензол ҳалқаларининг водород билан бирин–кетин тўйинишидир, шу билан бирга тўйиниш сари реакция тезлиги пасаяди. Масалан, агар антраценни 9,10–дегидроантраценга ўртадаги ҳалқанинг γ–углерод атомларини тўйинтириш билан борадиган гидрогенлаш реакциясининг нисбий тезлигини бирга тенг деб олсак, унда водороднинг кейинги моли 0,94 тезлик билан бирикади, охирги ҳалқанинг гидрогенланиш тезлиги 0,01 ни ташкил қилади (рақамлар реакциянинг нисбий тезлиги):



Ароматик ҳалқаларнинг кетма–кет гидрогенланишидан ташқари ҳосил бўлган тўйинган ҳалқалар парчаланиши ва алкилалмашган аренлар ажралиб чиқиши мумкин:

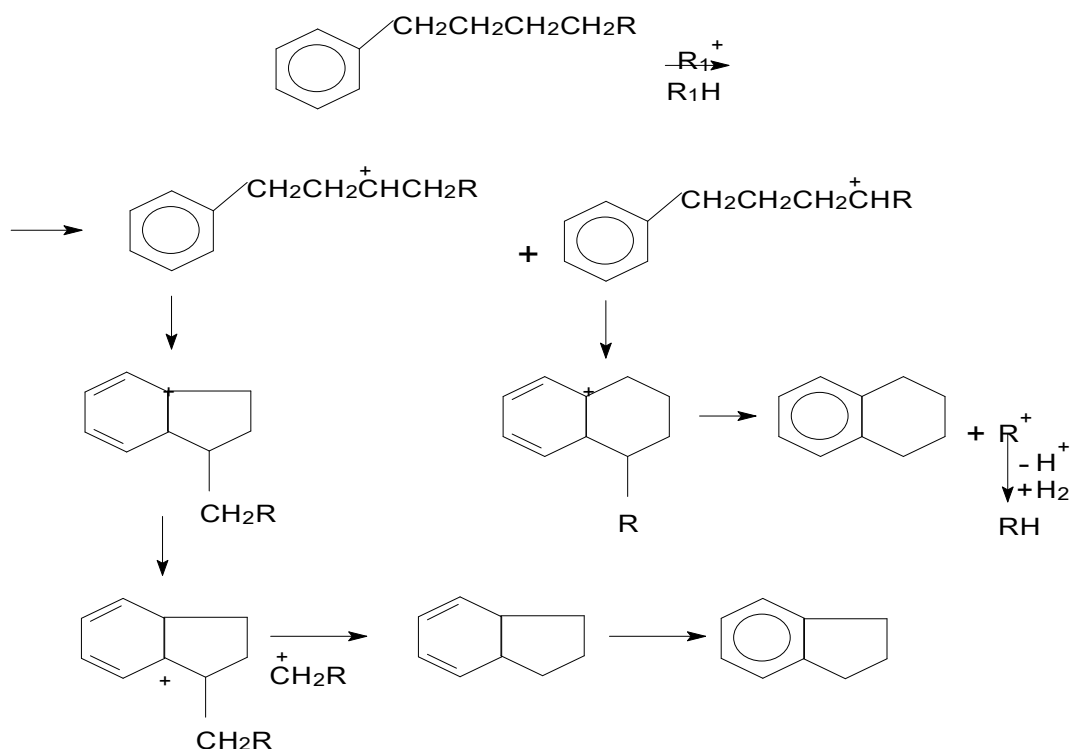


Алкилбензоллар юқори гидрогенлаш фаоллигига эга бўлган катализаторларда асосан бирин–кетин метанни ажратиб чиқариш билан борадиган гидрогенолизга учрайди:



Юқори кислотали ва паст гидрогенлаш фаолликка эга бўлган катализаторларда аренларнинг ўзгаришлари кўпгина жиҳатдан каталитик крекингникига ўхшайди. Алмашинмаган моноциклик аренлар барқарор-

дир. Метил– ва этилбензоллар ўринбосарларнинг ўрнига қараб изомерланиш ҳамда диспроцияланиш реакцияларига киришади. Анча узун занжирларга эга бўлган алкилбензоллар деалкилланади. Ҳосил бўлган алкил карбокатионлари изомерланишдан кейин β–парчаланишга дучор бўлади ва алканларнинг гидрокрекинги учун ифода этилган схема бўйича тўйинади, бунда нормал ва изотузилишли паст молекуляр алканларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. алкилбензоллар бундан ташқари тетралин ва инданга қуйидаги схема билан айланиши мумкин:



Полициклик аренлар юқори кислотали катализаторларда турли алкил ўринбосарларга эга бўлган моноциклик аренларгача гидрогенланади, сўнгра эса алкилбензоллар сингари парчланади. Полициклик аренларнинг гидрокрекинги натижасида анча миқдорда тетралин ва инданнинг ҳам ҳосилалари ҳосил бўлади.

Турли синф углеводородлари гидрокрекингининг тезликларини солиштириш шундан далолат берадики, полициклик тузилишларни бирта ароматик ёки алициклик ҳалқани сақлаган углеводородларгача гидрогенлаш жуда тез амалга ошади. Охирги ҳалқанинг бузилиши билан арен ва циклоалканларни гидрогенлаш анча секин содир бўлади. Алканларнинг гидрокрекинги ҳам нисбатан секин ўтади. Шундай қилиб, реакция маҳсулотларида моноциклик арен ва циклоалканларнинг ҳосилалари ҳамда асосан тармоқланган алканлар тўпланади.

**Гидрокрекинги жараёни катализаторлари.** Гидрокрекинги катализаторларининг турлари анча кўп, бу жараён мақсадларининг турли–туманлиги билан тушунтирилади. Одатда улар қуйидаги компонентлардан

кислотали, гидрогенловчи–дегидрогенловчи ва боғловчи, механик мустаҳкамликни ва ғовакли тузилишни таъминловчилардан таркиб топган:

Крекингловчи ва изомерловчи функцияларни бажарадиган кислотали компонент сифатида цеолитлар, алюминий оксиди, алюмосиликатлар қўлланилади. Кислоталигини ошириш учун катализаторга галоген, қўшимча оксидли қўшимчаларни киритадилар ёки олдиндан цеолитнинг деалюминланишини ёки декатионланишини ўтказилади.

Гидрогенловчи компонент бўлиб одатда даврий системанинг VIII гуруҳ металлари (Pt, Pd, Ni, Co, Fe) ҳамда VI гуруҳнинг баъзи бир металлари (Mo, W) оксидлари ва сульфидлари хизмат қилади. Фаоллигини ошириш учун VIII гуруҳ металларини қўллашдан олдин водород билан қайтарадилар, оксидли молибден ва вольфрам сақлаган катализаторларни сульфидирлайдилар; бундан ташқари катализаторларни фаоллаштириш учун турли хил промоторлар қўлланилади. Промоторлар сифатида рений, родий, иридий, VIII гуруҳ металлари учун нодир ер элементлари, VI гуруҳ металлари асосидаги катализаторлар учун кобальт ва никель оксидлари маълумдир. Жуда кўп ҳолларда боғловчи функцияни кислотали компонент (алюминий оксиди, алюмосиликатлар) ҳамда кремний, титан, цирконий оксидлари, магний ва цирконий силикатлари бажаради.

Промоторли молибден ва вольфрам сульфидлари ва оксидлари бифункционалли катализаторлар бўлиб ҳисобланади: улар гидрогенлаш–дегидрогенлаш реакцияларида ҳам, кислотали каталитик реакцияларида ҳам фаолдир (гидротозалаш катализаторларига қаранг).

Гидрокрекингнинг юқори натижаларига эришиш учун юқори кислотали ва меъёрли гидрогенлаш фаолликка эга бўлган катализаторлар ишлатилади.

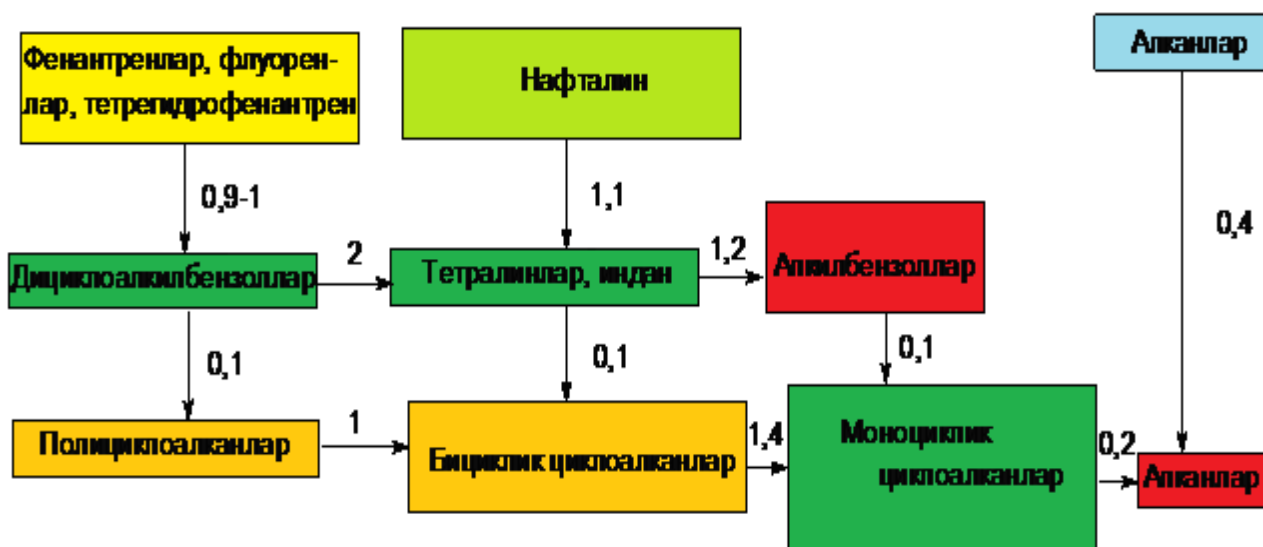
VIII гуруҳ металларини сақлаган кўпгина катализаторлар каталитик заҳарлар билан осон заҳарланади.

Каталитик заҳарларга V гуруҳ элементларига кирадиган (N, P, As, Sb, Bi) ва VI гуруҳнинг бир қисм элементлари (O, S, Se, Te) киради. Шунинг учун кўп миқдорда гетеро ва металлоорганик бирикмаларни сақлаган хомашёнинг крекингни одатда икки поғонада ўтказадилар. Биринчи поғонада полициклик аренларнинг гидротозаланиши ва чуқур бўлмаган гидрокрекинги ўтади. Бу поғона катализаторлари гидротозалаш катализаторлари билан бир хилдир. Улар фаол алюминий оксидида, алюмосиликат ёки цеолитда никель, кобальт, молибден ва вольфрам оксидлари ҳамда сульфидларни сақлайди. Иккинчи поғонада таркибида  $10^{-2}$  % дан кўп бўлмаган олтингугуртни ва  $10^{-4}$  % дан кўп бўлмаган азотни сақлаган тайёрланган цеолит Y да палладий ёки платинани ўз ичига олган катализаторларда қайта ишланади.

Дистиллятли фракцияларнинг бир поғонали гидрокрекингида бифункционалли катализаторлар қўлланилади, ундаги гидрогенловчи функцияни платина гуруҳи элементлари (0,1–3,0 %) ҳамда никель (2–10 %) ёки никель (кобальт)нинг композицияси 2,5–5 % миқдорда ва молибден (вольфрам)нинг 5–15 % сульфидли шакли бажаради. Кислотали компонент сифатида цеолит, алюминий оксиди ёки алюмосиликат қўлланилади.

Селектив гидрокрекинг жараёнида катализатор сифатида махсус молекуляр–элакли таъсирга эга бўлган модификацияланган цеолитларнинг ( модернит, эрионит ва бошқалар) ишлатадилар, цеолитларнинг ғоваклари фақат нормал тузилишли алканларнинг молекулалари учун имкон бор. Бундай катализаторлардаги гидрогенловчи–дегидрогенловчи функцияни бир поғонали гидрокрекингидаги худди ўша металллар ва бирикмалар бажаради.

**Жараённинг макрокинетиқаси.** Гидрокрекинг жараёни шароитида хомашёнинг ўзгариши куйидаги йўналишлар бўйича боради. Биринчи навбатда углеводород бўлмаган бирикмалар гидрогенолизга дучор бўлади, бунинг натижасида хомашёдан гетероатомлар  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  тарзида чиқариб юборилади. Бир вақтнинг ўзида тўйинмаган характерга эга бўлган углеводородларнинг гидрогенланиши содир бўлади. Полициклик аренлар ва циклоалканлар алмашинган моноцикликларгача гидрогенланади. Алканлар изомерланиш ва парчаланишга дучор бўлади. Охири ароматик ҳалқанинг тўйиниши ва алкан ҳамда моноциклоалканларнинг гидрогенолизи анча қийинроқ (каттиқроқ шароитда ёки фаолроқ катализаторлар иштирокида) содир бўлади. 10,5 МПа босимда юқори кислотали фаолликка эга бўлган катализаторда каталитик крекинг енгил газойли гидрокрекингидаги турли реакциялар тезлигининг нисбати 15.1–расмда келтирилган.



### *15.1– расм. Углеводородларнинг гидрокрекинг жараёнидаги ўзгариш схемаси.*

Парчаланиш ва изомерланиш биринчи тартибли реакциялар бўлиб ҳисобланади. Гидрогенлаш ва деструктив гидрогенлаш иккинчи тартибли реакциядир. Аммо системада водороднинг ортиқча миқдори бўлганлиги учун уларни ҳам биринчи тартибли тенгламалар билан ифодалайдилар. Шундай қилиб, гидрокрекингни тўлиқ қилиб ҳосил бўлаётган маҳсулотлар томонидан реакциянинг тўхтатилиши билан биринчи тартибли реакцияларнинг кинетик тенгламалари билан ифодалаш мумкин. 380–420 °С ҳарорат интервалида вакуумли газойл гидрокрекингининг зоҳирий фаолланиш энергияси 140–250 кЖ/мольни ташкил қилади.

Гидрокрекингнинг иссиқлик эффекти гидрогенлаш ва парчаланиш реакцияларининг нисбати билан аниқланади. Одатда парчаланишнинг манфий иссиқлик эффекти гидрогенлаш реакциясининг мусбат иссиқлик эффекти билан қопланади. Умуман гидрокрекинг жараёнининг иссиқлик эффекти– 208 дан 834 кЖ/хомашё кг гача ўзгариши мумкин. Реакцияга водороднинг сарфи жараённинг вазифаси, иш тартиби ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади. Водород сақлаган газ 500–2000 м<sup>3</sup>/хомашё м<sup>3</sup> миқдорида етказилади. Берилган хомашёдан олинадиган маҳсулотлар қанча енгил бўлса, шунча водороднинг сарфи кўп бўлади ва водород : хомашё нисбати ҳам шунча юқори бўлиши керак.

Гидрокрекинг ўтказишнинг оптимал ҳарорати одатда 300–425 °С. Анча паст ҳароратда реакция кичик тезлик билан боради. Ҳароратнинг ҳаддан ташқари кўтарилиши гидрогенланиш реакциясининг термодинамик омиллари ҳамда кокс ҳосил бўлиш тезлигининг ошиши билан чегараланади.

Бундан ташқари, юқори ҳароратда энг юқори фаолланиш энергияси билан борадиган парчаланиш реакциялари анча тезлашади, бунинг натижасида енгил фракциялар ва газнинг чиқиши ошади. Жараёни минимал ҳароратда ўтказиш хоҳиши бўлганлиги туфайли гидрокрекинг-даги хомашё етказиб бериш ҳажмий тезлиги кичикдир: 0,5–2,0 соат<sup>-1</sup>. Енгил газойлларнинг 400–425 °С да қайта ишлаш учун зарур бўлган минимал босим тахминан 7 МПа ни ташкил қилади. Босим 5 МПа дан кам бўлганда катализаторнинг жадал коксланиши бошланади.

Полициклик системаларда циклоалканли ҳалқаларнинг тескари дегидрогенланиш реакцияларнинг олдини олиш мақсадида оғир газойллар ва қолдиқли хомашё учун анча юқори босим (20–30 МПа гача) талаб қилинади.

**Саноатда гидрокрекинг.** Мақсадли вазифасига қараб саноатда татбиқ этилган гидрокрекинг жараёнларини қуйидагиларга бўлиш мумкин:



1. Суяқ ҳолатдаги нефт газини, нефт кимёвий синтез учун изотузилишли  $C_4-C_5$  углеводородларни ва автомобил бензинлари учун енгил юқори октанли компонентни олиш мақсадида бензин фракцияларининг гидрокрекинги;

2. Бензинлар ва реактив ёқилғиларни олиш мақсадида қайнаш ҳарорати  $200-350\text{ }^{\circ}\text{C}$  бўлган ўртача дистиллятларнинг (тўғри ҳайдалган ва келиб чиқиши иккиламчи бўлган) гидрокрекинги;

3. Бензинлар, реактив ва дизел ёқилғилар олиш мақсадида атмосфера ва вакуумли газойллар, кокслаш ва каталитик крекинг газойлларнинг гидрокрекинги;

4. Реактив ва дизел ёқилғиларини, сурков мойларни, кам олтингугуртли қозонхона ёқилғилари ва каталитик крекинг учун хомашё олиш мақсадида оғир нефт дистиллятларининг гидрокрекинги;

5. Октан сонларини ошириш мақсадида бензинларнинг селектив гидрокрекинги; реактив ва дизел ёқилғиларининг қотиш ҳароратини пасайтириш мақсадида; мойли фракцияларнинг рангини, барқарорлигини яхшилаш ва қотиш ҳароратини пасайтириш мақсадида;

6. гидродеароматлашда.

**Бензинли фракцияларнинг гидрокрекинги.** Бензинларнинг каталитик риформинг ва гидрокрекингнинг бирлаштирилган жараёни ишлаб чиқилган ва саноатда қўлланилмоқда, бу жараён *изоформинг* деб аталади. Бу жараёнда хомашё–оғир бензин фракциялари– риформингдан олдин гидротозалаш билан бирга гидрокрекингга дучор қилинади. Гетероорганик бирикмалардан тозаланган гидрокрекинг маҳсулоти 20 % гача паст молекулали алканларни (изокомпонентни) сақлайди, уларни ректификациялаш билан ажратилади. Ректификациялашдан кейинги қолдиқ дастлабки хомашёга нисбатан енгиллашган фракцион таркибга эга ва арен ҳамда циклоалканларнинг миқдори кўплиги билан характерланади, яъни у каталитик риформинг учун энг яхши хомашё бўлиб ҳисобланади. Бензинлар гидрокрекингининг оптимал натижалари никель – алюмосиликатли, никель – цеолитли ва никель – молибден – цеолитли катализаторларда  $300-350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳароратда, босим – 2–9 МПа, хомашё етказиб беришнинг ҳажмий тезлиги  $1-2\text{ соат}^{-1}$  ва водород сақлаган газнинг айланиши (циркуляцияси)  $1000-1500\text{ м}^3/\text{м}^3$  хомашё.

Изокомпонентнинг октан сони тадқиқот усули бўйича 86 пунктни ташкил қилади. Изокомпонентнинг риформат билан 3:7 нисбатда қўшилишидан Аи–93 бензини олинади.

Изоформингни камчилиги бўлиб газнинг чиқиши кўплиги ҳисобланади – изо компонент:газ нисбати 1:1 га тенг. Жараённинг самарадорлиги суяқ ҳолдаги газларни газ баллонли двигателлар учун ишлатганда ёки изобутанни ишлатадиган жараёнлар (изопрен, метил–

учламчи–бутил эфири, полиизо–бутиленларни ишлаб чиқариш) билан қўшилганда ошади.

Бензинли фракцияларни қайта ишлашнинг бошқа бир қўшилган варианты бўлиб риформингни гидроизомерлаш билан қўшиш ҳисобланади. Жараённинг моҳияти риформинг бензинида сақлаган аренларни циклоалканларга схема бўйича қисман гидрогенлаш: аренлар–олти аъзоли циклоалканлар–беш аъзоли циклоалканлар. Риформатларнинг гидроизомерланиши алюмоплатинали катализаторларда 250–450 °С ҳароратда 1,5–7 МПа босим остида ўтказилади. Бу жараёни амалга ошириш этилланмаган бензинга қўшиладиган изокомпонентларнинг миқдорини камайтиришга имкон беради, лекин юқори октан сони сақланиб қолинади. Метилалмашган циклопентанлар бензолга қараганда анча юқори аралашуш октан сонларига эга. Олинадиган бензиннинг қўшимча афзаллиги бўлиб бензиннинг энг заҳарли бўлаган компоненти бензолнинг концентрацияси пасайиши ҳисобланади (бензолнинг унча заҳарли бўлмаган гомологларининг гидрогенланиш тезлиги бензолникига қараганда паст бўлади). Жараён водороднинг катта сарфи билан боғлиқ бўлади ва водороднинг ортиқча ресурсларига эга бўлган нефтни қайта ишлаш заводларида иқтисодий жиҳатдан мақсадга мувофиқ бўлади.

**Ўрта дистиллятларнинг гидрокрекинги.** Бензинлар ва реактив ёқилғиларни олиш учун ўрта дистиллятларнинг (200–350 °С) гидрокрекинги ўрганилган, аммо хомашё ресурслари йўқлиги туфайли амалий аҳамиятга эга эмас.

**Оғир газойлли фракцияларнинг гидрокрекинги.** Саноатда бензин, реактив ва дизел ёқилғиларини олишда ҳамда сурков мойлари, қозонхона ёқилғиси ва каталитик крекинг ҳамда пиролиз хомашёсининг сифатини оширишга мўлжалланган оғир газойл фракцияларининг гидрокрекинги вариантлари амалга оширилган.

Кам олтингугуртли вакуумли дистиллятларнинг бензинга гидрокрекингланиши гетероатомли бирикмалар (сульфидли катализаторлар) билан заҳарланишга барқарор бўлган катализаторларда бир поғонада 340–450 °С ҳароратда водороднинг босими 10–20 МПа бўлганда амалга оширилади. Бензиннинг чиқиши одатда 30–40 % ни ташкил қилади, лекин 80–90 % гача етиши мумкин. Таркибида олтингугуртнинг миқдори 1,5 % дан юқори ва азотники 500–2500 млн.<sup>-1</sup> бўлган хомашёни қайта ишлаш учун биринчи поғонасида гидротозалаш босқичи бўлган икки поғонали жараён қўлланилади. Жараённинг иккинчи поғонасини VIII гуруҳ металлларини сақлаган катализаторларда 290–380 °С ҳароратда, 7–10 МПа босим остида амалга оширилади.

Бензиннинг чиқиши хомашёга ҳисобланганда 70–125 % (ҳажм)га етади. Ҳосил бўладиган енгил бензинни (190 °С) товар бензиннинг

компоненти сифатида ишлатадилар. Оғир бензинни риформингга юборадилар.

Ўрта дистиллятли фракцияларда (реактив ва дизел ёқилғиси) оғир газойлларнинг гидрокрекинги бир– ва икки поғонали схемалар бўйича ўтказилади. Заҳарларга сезгир бўлмаган катализаторларда 380–410 °С ҳароратда ва водороднинг босими 12–15 МПа бўлган бир поғонали жараён кенг тарқалган. Жараён тартиби (режими)ни шундай танлайдиларки, бензиннинг чиқиши юқори бўлмаса ҳам, 85 % гача реактив ёки дизел ёқилғисини олиш мумкин бўлсин. Россияда вакуумли газойл гидрокрекингининг бир поғонали жараёни ишлаб чиқилган. Бу жараён бир поғонада ГК–8 цеолит сақлаган катализаторда 52 % реактив ёқилғиси ёки аренларнинг қолдиқли миқдори 5–7 % бўлган қишки дизел ёқилғисини 70 % гача олишга имкон беради. Олтингугуртли нефтларнинг вакуумли дистиллятлари гидрокрекингининг икки босқичли схема бўйича ўтказилади.

Нефтни қайта ишлаш схемаларига гидрокрекингни киритилиши корхоналардан фойдаланишнинг ихчамлигини таъминлайди. Жараённинг технологик тартибини ва суюқ маҳсулотларнинг ректификациялаш шароитини ўзгартириб туриб, битта ускунанинг ўзида санаб ўтилган маҳсулотларнинг истаганини олиш мумкин: бензин, реактив ёки дизел ёқилғиси. Оғир дистиллятли хомашёнинг (тўғри ҳайдалган газойлнинг 350–500 °С даги фракцияси) икки поғонали гидрокрекинг жараёнининг турли вариантлари 15.3– жадвалда мисол тариқасида келтирилган. Бир вариантдан иккинчи вариантга ўтишни реакторларда ҳароратни ўзгартириш билан ҳамда гидрокрекинг маҳсулотларини ҳайдаш блокида тартиб ва оқимлар йўналишини ўзгартириш билан амалга оширилади.

Бензинли вариант хомашёга ҳисобланганда 51 % бензин олиш имконини беради. Бунда енгил бензин (C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> фракция)нинг октан сони 82, олтингугуртнинг миқдори 0,01 % бўлганда C<sub>7</sub>–C<sub>10</sub> фракциянинг октан сони эса 66 (мотор усули бўйича). Октан сонини ошириш мақсадида C<sub>7</sub>–C<sub>10</sub> фракцияни риформинг қиладилар. Бу вариантда хомашёга ҳисобланганда чиқиши 25,4 % бўлган олинадиган дизел ёқилғиси (180–350 °С даги фракция)нинг цетан сони 50–55, таркибида 0,01 % олтингугурт бор ва –10 °С дан юқори бўлмаган ҳароратда қотади. Бу фракция ёзги дизел ёқилғисига қўйиладидиган барча стандарт талабларига жавоб беради.

Бензинли вариант гидрокрекинг маҳсулотлари кўп жиҳатдан каталитик крекинг маҳсулотлари билан ўхшашдир: газ ҳолидаги маҳсулотларда кўп миқдорда C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> углеводородлари бор, суюқ маҳсулотларда тармоқланган бирикмалар кўп.

Каталитик крекингдан фарқли ўлароқ, гидрокрекинг маҳсулотлари тўйинган характерга эга ва деярли гетероатомли бирикмаларни сақламайди.

### 15.3– жадвал

Олтингугуртли нефтнинг вакуумли дистиллятли гидрокрекингининг маҳсулотлари

Кўрсаткичлар	Мақсадли маҳсулотлар (танлаш варианты)			
	Бензин	Реактив ёқилғиси	Дизел ёқилғиси	Бензин ва дизел ёқилғиси
100 %ли водороднинг сарфи,% Хомашёга ҳисобланганда чиқиши, %:	4,10	3,82	2,40	6,3
Куруқ газ (+ йўқотишлар)	6,50	7,62	5,70	6,83
Водород сульфид	2,30	2,30	2,30	2,30
C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub> фракция (сиқилган газ)	10,60	10,20	4,30	8,40
Бензинли фракциялар C <sub>5</sub> –C <sub>8</sub>	–	23,20	–	–
C <sub>5</sub> –C <sub>6</sub> (енгил бензин)	17,62	–	2,60	9,20
C <sub>7</sub> –C <sub>10</sub>	33,40	–	12,80	20,40
Керосин фракцияси 120–240 <sup>0</sup> С	–	41,50	–	–
Дизел фракцияси 180–350 <sup>0</sup> С	25,40	–	66,90	47,00
240–350 <sup>0</sup> С	–	10,00	–	–
Газойлли фракция 350–450 <sup>0</sup> С	8,30	10,00	7,90	9,50

Жараённинг шароитлари: босим 15 МПа; ҳар қайси поғонада ҳажмий тезлик 1 соат<sup>-1</sup>; водород сақлаган газнинг айланиш карралиги 100–1700 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> хомашё; I–погонанинг ҳарорати 420<sup>0</sup>С, АКМ катализатори; II–погонанинг ҳарорати 320–425<sup>0</sup>С, катализатор Ni ёки Pt алюмосиликатда.

Бундан ташқари, гидрокрекинг газойллари каталитик крекинг газойлларига қараганда камроқ ароматлашган.

Реактив ёқилғи варианты реактив ёқилғига қўйиладиган стандарт талабларига жавоб берадиган 120–240<sup>0</sup>С фракциядан 41,5 % гача миқдорда олишга имкон беради. Дизел ёқилғили йўналишга эга бўлган иккита бошқа вариантларда цетан сони 50 бўлган дизел ёқилғидан 47 ва 67 % олиш мумкин.

Гидрокрекингнинг истикболли йўнилиши бўлиб мойли фракцияларни (вакуумли дистиллятлар ва деасфальтизатлар) қайта ишлаш ҳисобланади. Мойларни чуқур гидрогенлаш қовушқоқлик индексини 36 дан 85–110 гача оширишга, олтингургуртнинг миқдорини 2 % дан 0,04 – 0,1 % гача пасайтиришга, қотиш ҳароратини анча камайтиришга, қотиш ҳароратини пасайтиришга имкон беради. Шароитни танлаб туриб (ҳароратни, хомашё етказиш ҳажмий тезлигини, катализаторни) амалда исталган нефтлардан юқори қовушқоқлик индексига эга бўлган мойларни олиш мумкин. Деструктив жараёнларни чегаралаш ва мақсадли маҳсулотларнинг чиқишини ошириш учун кўп ҳолларда жараённи икки босқичда олиб борадилар. Биринчи босқичда (ҳарорат 420–440 °С ва босим 20–30 МПа) АНМ катализаторларида полициклик бирикмаларни гидротозаланиши ва гидрогенланиши содир бўлади. Юқори босим полициклик арен ва циклоалканларнинг ҳамда смолалар чуқур парчаланиши ва гидрогенланиши учун зарур, бунинг оқибатида коксланиш пасаяди ва қовушқоқлик индекси ошади.

Иккинчи босқичда (ҳарорат 320–250 °С ва босим 17–18 МПа) бифункционалли катализаторларда мойларни охиригача тозалаш ва *n*-алканларнинг гидроизомерланиши содир бўлади. Изоалканлар нормал тузилишли алканларга қараганда анча ҳароратда қотганлиги учун гидроизомерланиш мойли фракцияларнинг қотиш ҳароратини пасайтиради ва эритувчилар билан депарафинлаш операциясини мустасно қилади.

Керосин газойлли фракцияларнинг бифункционалли–алюмоплатинали катализаторларда ёки алюминий оксидида никель ва вольфрамнинг сульфидларида гидроизомерланиши қотиш ҳароратини – 35 °С бўлган паст ҳароратда қотадиган дизел ёқилғисини олишга имкон беради.

**Селектив гидрокрекинг.** Жараён паст ҳароратда қотадиган ёқилғи ва мойларни олиш мақсадида хомашёдан гидрогенолиз йўли билан нормал тузилишли алканларни чиқариб юбориш учун мўлжалланган. Катализатор сифатида бу жараёнда геометрик селектив цеолитларни қўллайдилар. Бу цеолитларнинг кириш ғовақларининг ўлчамлари (0,5–0,55 нм) бўшлиққа эркин киришга ва у ерда фақатгина диаметри 0,49 нм бўлган нормал алканларнинг молекулалар билан таъсирлашишга имкон беради. Бошқа углеводородларнинг молекулалари катта диаметрга эга (масалан, 2 – метилпентан – 0,56; бензол – 0,58; циклогексан – 0,61) ва цеолитнинг бўшлиғига кира олмайди. Ўзгаришларнинг ҳосил бўлган маҳсулотлари *n*-алканларни гидрогенлаш учун цеолитга одатда гидрогенлайдиган компонентлар (платина гуруҳи металлари, никель ҳамда молибден ва вольфрамнинг оксид ва сульфидлари) киритилади.

Селектив крекингга тўғри хайдалган бензинни ҳамда риформинг бензинини ва аренларни экстракциялагандан кейин ҳосил бўлган бензин – рафинатни *n*-алканларнинг молекуляр массасини пасайиши ва қисман изомерланиши ҳисобига юқори октанли бензинларни олиш мақсадида амалга оширилади.

Риформинг ва селектив гидрокрекингни ўз ичига олган уйғунлашган жараён селектоформинг деб аталади. Жараён риформат ёки рафинатни (аренларни ажратиб олгандан кейин) гидрокрекингнинг селектив катализаторларида қуйидаги шароитда қайта ишлашдан иборат: ҳарорат 360 °С атрофида, босим 3 МПа, ҳажмий тезлик 1 соат<sup>-1</sup>, водород сақлаган газнинг айланиш қарралиги 1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> хомашё. Жараён натижасида бензиннинг октан сони 10–15 пунктга ошади. Селектоформинг индивидуал аренларни ишлаб чиқарувчи катта қувватга эга бўлган нефтни қайта ишлаш заводларида самаралидир.

Керосин ва дизел ёқилғиларидан *n*-алканларни селектив чиқариб юбориш билан паст ҳароратда қотадиган реактив ёқилғиси ( қотиш ҳарорати –50 дан –60 °С гача) ва қишки дизел ёқилғиси олинади. Бир вақтнинг ўзида нефт кимёсида хомашё сифатида ишлатиладиган C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> углеводородларнинг фракцияси ҳосил бўлади.

Жараён бир– ва икки поғонали схема бўйича 350–400 °С ҳароратда, 3–14 МПа босимда, хомашё етказишнинг ҳажмий тезлиги– 0,5–5,0 соат<sup>-1</sup>, водород сақлаган газнинг айланиши 500–1500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> хомашё. Реактив ёқилғиларнинг чиқиши 75–90 %.

Селектив крекингни худди гидроизомерланиш каби тўғри хайдаладиган фракциялар ва рафинатлардан паст ҳароратда қотадиган мойларни ишлаб чиқариш учун ишлатадилар. Жараённи 300–430 °С ҳароратда, 2–10 МПа босимда, хомашё етказишнинг ҳажмий тезлиги 0,5–2 соат<sup>-1</sup> бўлганда ўтказадилар. Мойларни чиқиши 80–87 % ташкил қилади. Мойларнинг сифати эритувчилар билан ўтказиладиган паст ҳароратли депарафинзациялашда олинadиган мойларнинг сифатига яқин. Мойларни қотиш ҳарорати +6 °С дан – (40–50) °С гача пасайтириш мумкин. Мойларни селектив гидрокрекинг учун Россияда юқори кремнеземли цеолит ЦВМ асосида СГК–1 катализатор ишлаб чиқилган.

**Гидродеароматлаш.** Каталитик гидродеароматлаш–тўғри хайдалган ва иккиламчи хомашёдан юқори сифатли реактив ёқилғисини олишнинг асосий жараёни. Аренларнинг миқдори тўғри хайдалган ўрта дистиллятли фракцияларда нефтнинг келиб чиқишига қараб 14–35 %, келиб чиқиши иккиламчи бўлган дистиллятларда 70 % ни ташкил қилади. Олтингугуртнинг миқдори 0,2 % дан, азотники 0,001 % дан кам бўлган тўғри хайдалган хомашёнинг қайта ишлашни платина–цеолит сақлаган катализаторда 280–340 °С ҳароратда, 4 МПа босим остида, хомашё

етказиб бериш ҳажмий тезлиги  $4 \text{ соат}^{-1}$  бўлганда бир босқичда ўтказилади. Бу ҳолда аренларни чиқариб юборишнинг тўлалиги 75–90 % ни ташкил қилади. Гетероатомларнинг миқдори кўп бўлганда дастлабки гидротозалаш талаб қилинади. Иккиламчи хомашё қаттиқроқ шароитларда ҳарорат  $350\text{--}400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , босим 25–35 МПа бўлганда қайта ишланади.

Юқори босимли қурилмага катта капитал сарфланиши ва кўп миқдорда водород ишлатилиши билан боғлиқ бўлганлиги учун бу жараён нисбатан қимматга тушадиган жараёндир, аммо шунга қарамасдан гидрокрекинг саноатда кенг ривож топди. Гидрокрекингнинг нефт фракцияларини қайта ишлашнинг бошқа жараёнларига нисбатан асосий афзалликлари:

– жараённинг ихчамлиги, яъни битта хомашёдан турли мақсадли маҳсулотларни олиш имконияти ҳамда турли хил хомашёнинг оғир бензинлардан нефт қолдиқларигача қайта ишлаш имконияти;

– очик рангли маҳсулотларнинг чиқиши катталиги; масалан, реактив ёқилғининг нефтга ҳисоблаганда чиқишини 2–3 % дан 15 % гача ошириш мумкин, қишки дизел ёқилғисининг чиқишини эса 10–15 % дан 100 % гача;

– олинадиган маҳсулотларнинг юқори сифати.

### **Таянч сўз ва иборалар**

Гидрокрекинг, гидротозалаш, гидрогенлаш, полициклик, пиррол, пиридин, полициклик, бициклик, боғланиш, цитан, вакуум, мой, парафин, промотор, катализатор, гудрон, дегидрогенлаш, парчаланиш.

### **Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Гидрогенлаш жараёнлари қандай синфланади?
2. Нефт фракцияларида алкен ва аренларни қандай гидрогенланади?
3. Нефт фракцияларининг гидрокрекингини тушунтиринг?
4. Гидротозалаш жараёнининг кимёвий асосларини тушунтиринг?
5. C–N боғнинг гидрогенолизи C–S боғиникига қараганда қандай амалга ошади
6. Гидротозалаш жараёнида углеводородлар қандай ўзгаради?
7. Гидротозалаш дегенда нимани тушунаси?
8. Гидротозалаш қандай катализаторлар ишлатилади?
9. Саноатда гидротозалаш нима мақсадда ишлатилади?
10. Вакуумли дистиллятларни гидротозалашни тушунтиринг?

## XVI БОБ НЕФТ МАҲСУЛОТЛАРИНИ ТОЗАЛАШ

### 16.1–§. Тозалашнинг мақсади ва усуллари

Нефтни қайта ишлашнинг турли хил жараёнларида олинадиган фракциялар кўпгина ҳолларда тайёр товар маҳсулотлари бўлиб ҳисобланмайди. Уларнинг таркибида турли хил қўшимчалар бор, уларнинг борлиги бу фракцияларни белгиланган талабларга тўлиқ жавоб бермайдиган, ишлатиш учун ярамайдиган қилиб қўяди. Кераксиз қўшимчаларни чиқариб юбориш учун нефт маҳсулотлари тозаланади.

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 зарарли таъсири юқоридаги бобларда айтиб ўтилган. Бу бирикмаларни ишқорли тозалаш йўли билан чиқариб юборилади.

2. Олтингугуртли нефтларни қайта ишлашда ажратиб олинадиган барча фракцияларда коррозион фаол олтингугуртли бирикмалар сақланади. Водород сульфид ва қуйи меркаптанларнинг коррозион қобилияти айниқса юқоридир. Газ ва суюқ нефт маҳсулотларини олтингугурт сақлаган бирикмалардан тозалаш учун турли усуллардан фойдаланилади. Асосан водород сульфид ва қуйи меркаптанларни сақлаган газларни ишқор, турли ютувчи моддалар, тузлар, адсорбентлар ёрдамида тозалайдилар. Суюқ фракцияларни водород сульфид ва меркаптанлардан тозалаш учун ишқорий усул ва оксидловчи меркаптанизациянинг ҳар хил турини қўллайдилар. Мураккаброқ олтингугурт сақлаган бирикмалар– тиофен, сульфид, дисульфид, юқори меркаптанларни чиқариб юбориш гидрогенизацион 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 фракциялардан 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 қуйидаги усуллари мавжуд:



–қаттиқ углеводородларни паст ҳароратда эритувчилар иштирокида ёки иштирокисиз кристаллаш;

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

–нефт фракцияларидан нормал алканларни селектив ажратиб оладиган цеолитларни қўллаб адсорбцион депарафинлаш.

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

5. Крекинг–бензинлар нафақат олтингугурт сақлаган бирикмалардан, балки осон полимерланиб смолалар ҳосил қиладиган алкадиен ва тўйинмаган ҳалқали бирикмалардан ҳам тозаланиши керак. Тўйинмаган бирикмалардан тозалаш учун сульфат кислота, турли катализаторлар ва адсорбентлар ишлатилади.

6. Нефт фракциялардан юқори сифатли мойларни олишда тозалашнинг турли хил усуллари комплексларини қўллайдилар. Фракциялардан бирин–кетин асфальт–смолали моддалар, юқори коксланишга эга бўлган полициклик углеводородлар, смолали моддалар, парафинлар, олтингугурт сақлаган ва тўйинмаган бирикмалар чиқариб юборилади. Тозалаш учун экстракцион, адсорбцион, гидрогенизацион усулларни қўлланилади.

## 16.2–§. Кимёвий тозалаш усуллари

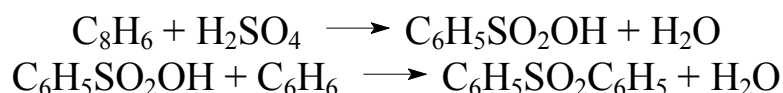
**Сульфат кислота билан тозалаш.** Тозалашнинг сульфат кислотали усулини қўллаш полимерланадиган ёки кислотада эрийдиган маҳсулотларнинг анча йўқолиши билан ҳамда фойдали тарзда ишлатилиши қийин бўлган чиқиндилар–нордон гудронларнинг ҳосил бўлиши билан амалга ошади.

Шунинг учун сульфат кислотали усулдан воз кечишга имкон берадиган тозалашнинг янги усуллари топиш ишлари олиб борилапти.

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

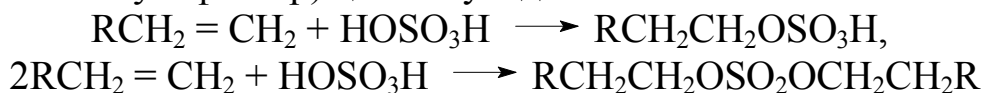
Аренлар концентрацияси нибатан юқори бўлмаган сульфат кислота билан реакцияга киришмайди. Ортиқча миқдорда олинган концентранган сульфат кислота ва олеум аренлар билан реакцияга киришади. Бунда

сульфат кислотата эрийдиган сульфокислоталар ва сульфонлар ҳосил бўлади:



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

Алкенлар билан реакцияга киришганда икки турдаги маҳсулотлар: нордон эфирлар (алкилсульфат кислоталар, моноалкилсульфатлар) ва ўрта эфирлар (диалкилсульфатлар) ҳосил бўлади:



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

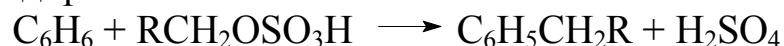
Нефт фракцияларининг сульфат кислотали тозаланишида ҳосил бўлган нордон эфирлар нордон гудронда тўпланади, бу эфирларнинг қолдиқлари эса тозаланган маҳсулотлардан қўшимча ювиш билан чиқариб юборилади.

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

Сульфат кислотали тозалашда ўрта эфирларнинг ҳосил бўлиши кераксиз ҳолдир. Уни олдини олиш учун сульфат кислотали тозалашни пастроқ ҳароратда олиб борилади.

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

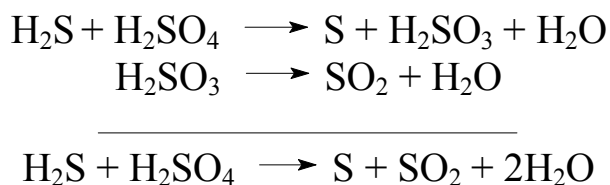
Алкилароматик углеводородларнинг ҳосил бўлиши сульфат кислота нордон эфирларининг ароматик бирикмалар билан ўзаро таъсирлашишининг натижасидир:



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

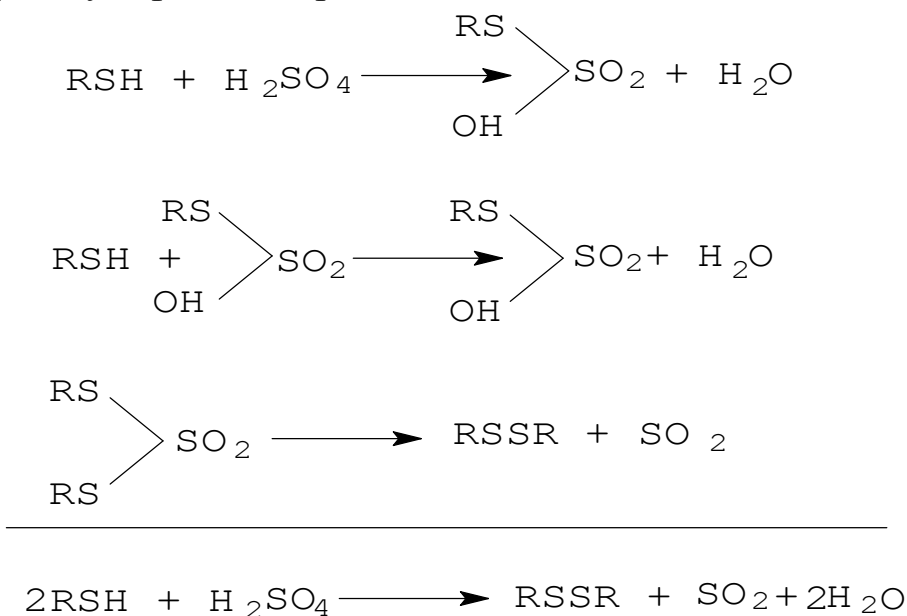
Алкенларнинг сульфат кислота билан реакцияси одатдагидай карбкатион механизм билан боради.

**Олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг реакциялари.** Водород сульфид элементар олтингугурт ва олтингугурт (IV) – оксид ҳосил қилиш билан оксидланади:



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

Меркаптанларнинг сульфат кислота билан реакцияси уч босқичда боради, реакция маҳсулотлари бўлиб сульфат кислотада осон эрийдиган дисульфидлар ва сульфит ангидрид ҳисобланади:



Концентранган сульфат кислотанинг тиофенга таъсири натижасида тиофенсульфокислоталар ва олтингугурт оксиди ҳосил бўлади.

Дисульфидлар, сульфидлар, тетрагидротиофен ва сульфоллар сульфат кислота билан реакцияга киришмайди, аммо унда яхши эрийди, айниқса паст ҳароратда.

*Сульфат кислотанинг нефт фракциялари компоненти билан бошқа реакциялари.* Нефт таркибида бўлган азот сақлаган бирикмалар сульфат кислота билан реакцияга киришиб нордон гудронга ўтадиган сульфатларни ҳосил қилади. Нафтен кислоталар қисман сульфат кислотада эрийдилар, қисман эса сульфоланади, шу билан бирга нафтен кислотанинг карбоксил гуруҳи сульфолашишда парчаланмайди. Нафтен ва сульфат кислоталарнинг таъсирлашиш маҳсулотлари сульфат кислота

таъсирининг самарадорлигини сусайтиради, шунинг учун сульфат кислотали тозалашдан олдин тозаланадиган маҳсулотдан дастлаб нафтен кислоталарни чиқариб юбориш мақсадга мувофиқдир.

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

Кўпгина фракцияларнинг сульфат кислотали тозалашини олдиндан иситмай туриб бажарадилар, чунки ҳароратнинг ошиши алкенларнинг полимерланишига ёрдам беради. Аммо баъзи ҳолларда ҳароратнинг оширишга тўғри келади. Масалан, 50 – 85 °С да эритувчи бензинлар, ёритувчи керосин, атир–упа ва тиббиёт мойларнинг деароматлаши ўтказилади.

Ҳароратнинг оширилиши тўйинмаган углеводородларнинг полимерланишига ёрдам беради, шунинг учун кўпгина фракцияларнинг сульфат кислотали тозалашини тозаланадиган хомашёни қиздирмасдан ўтказилади.

Нефт фракцияларини (эритувчи – бензин, ёритувчи керосин, тиббиёт ва атир–упа мойлари) деароматлашда тозалаш ҳарорати ошади. Юқори ҳароратда сурков мойларининг сульфат кислотали тозалашини амалга оширадилар, чунки иситиш хомашё қовушқоқлигини пасайтиришга, тозаланган маҳсулот ва нордон гудронни ажратиш шароитини яхшилашга имкон беради.

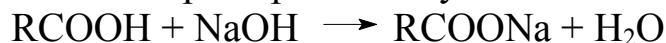
Хомашё ва сульфат кислотанинг таъсирлашиш вақтини белгилаш бир қатор омиллар билан аниқланади. Нефт маҳсулотларининг нордон гудрон билан узоқ вақт давомида таъсирлашиши тозаланган маҳсулотнинг ранги ва барқарорлигини ёмонлаштиради, таъсирлашиш вақти жуда кам бўлса кислота тўлиқ сарфланмайди.

Сульфат кислотали тозалаш учун даврий ва узлуксиз қурилмалардан фойдаланилади.

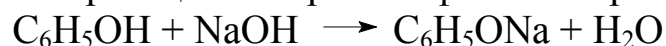
**Ишқор билан тозалаш.** Ишқор билан тозалаш (ишқорлаштириш) нефт маҳсулотларидан нордон ва олтингугурт сақлаган бирикмалар: нафтен ва ёғ кислоталарни ҳамда дистиллятларга нефтдан ўтадиган ёки иккиламчи қайта ишлаш жараёнларида ҳосил бўладиган феноллар; сульфат кислотали тозалашдан кейин маҳсулотда ҳосил бўлган

кислоталар; водород сульфид ва қуйи меркаптанларни чиқариб юборишга мўлжалланган.

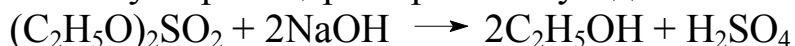
*Ишқорли тозалашда содир бўладиган реакциялар.* Дистиллятларда бўлган эркин кислоталар ишқор билан реакцияга киришиб тузларни ҳосил қилади, бу тузлар асосан ишқорли эритмада тўпланган:



Фенол ишқор билан реакцияга киришиб фенолятларни ҳосил қилади:



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

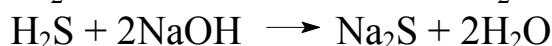
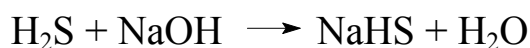


Тузларнинг бир қисми нефт маҳсулотида сақланиб қолади, уларни чиқариб юбориш учун ишқор билан ишлов берилган дистиллятни сув билан ювадилар. Нафтен кислоталар ва фенолларнинг ишқор билан нейтралланиш реакцияси қайтар характерга эга. Нафтенат ва фенолятлар сув иштирокида гидролизланиб, дастлабки маҳсулотларни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

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

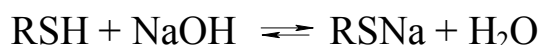
Эмульсияларнинг пайдо бўлишига нейтралланиш маҳсулотларининг ўзлари – нафтен ва сульфокислоталарнинг натрийли тузлари ёрдам беради. Эмульсиялар ҳосил бўлишининг олдини олиш учун мойларнинг ишқорли тозаланиши юқори ҳароратда паст концентрацияли ишқор эритмалари билан ўтказилади.

Водород сульфид ишқор билан таъсирлашиб ўрта ва нордон тузларни ҳосил қилади:

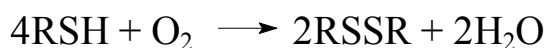
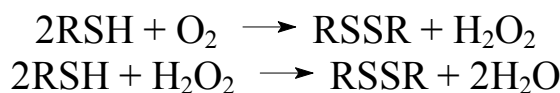


Ишқорнинг ортикча миқдорида натрий сульфиди, етарли бўлмаганда эса нордон тузни оланади.

Меркаптанлар ишқор билан таъсирлашиб меркаптанидларни ҳосил қилади:



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 таъсирлашмайди. Ҳаво кислороди иштирокида меркаптанидлар ҳосил бўлиш реакциясидан ташқари меркаптанларни оксидланиб дисульфидларнинг ҳосил бўлиши ҳам кузатилади:

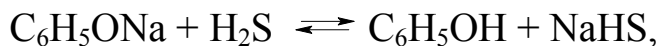


Дисульфидлар сувда эримади ва тозаланаётган дистиллятга ўтади, бу билан улар меркаптанларни ажратиш олиш эффеқтини пасайтиради.

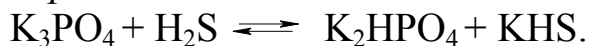
**Ютувчи эритмалар билан тозалаш.** Газларни водород сульфиддан тозалаш учун ютувчи эритмаларни кенг қўллайдилар. Паст ҳароратларда водород сульфид эритмаларга ютилади, юқори ҳароратларда эса ёки ҳаво билан пуфланганда ютувчи эритманинг регенерацияси ва водород сульфиднинг десорбцияси содир бўлади. Энг кўп тарқалган усуллар бу этаноламинли, фенолятли ва фосфатли усуллардир, уларнинг асосида қуйидаги қайтар реакциялар ётади:



*моноэтанолламин*



*натрий фенолят*



Этанолламинли эритмалар водород сульфид билан бир қаторда углерод (IV) – оксидни ҳам ютадилар:



Кейинги вақтларда моноэтанолламин эритмаларини суяқ ҳолдаги газларни водород сульфиддан тозалаш учун ҳам ишлатилади.

Углерод (II)– ва углерод (IV)– оксидини сақлаган газларни водород сульфиддан танлаб тозалаш учун мишьякли–содали усулидан фойдаланилади.

### 16.3–§. Адсорбцион ва каталитик тозалаш усуллари

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

Қолдиқли хомашёни қайта ишлаш анча қийин масаладир, у метал барқарор катализаторларнинг ва махсус қўшимчаларнинг – ванадий, никель, темир пассиваторлари – ҳамда каталитик крекинг жараёнини хомашёни тайёрлаш ва яхшилаш жараёнлари билан уйғунлаштириш йўли орқали ечилади.

Қолдиқли хомашёни асфальтенлар, оғир металлар ва айланиб турадиган майин дисперсли адсорбентда қисман олтингугурт ва азотдан адсорбцион–каталитик тозалаш (АКТ) жараёнида яхшиланиш жуда истиқболлидир. Жараёнда оғир металлар ва асфальтенларни 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 фракцияси тўйинмаган углеводородлар, смолалар, металларнинг юқори миқдори билан характерланади, шу сабабли бу фракция каталитик крекинг жараёнида ишлатилишидан олдин гидро яхшилашга муҳтождир.

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

**Адсорбцион тозалаш.** Нефтни қайта ишлаганда баъзи табиий гиллар, синтетик алюмосиликатлар, силикагел, алюмогел ва бошқа моддалар ўзининг юзасида турли компонент ва қўшимчаларни адсорбциялаш хусусиятлардан кенг фойданадилар. Қайд этилган моддалар кутбли адсорбентлардир, уларнинг молекулари асосан кремний ва алюминий оксидларидан таркиб топган. Керак бўлмаган компонентлардан адсорбцион тозалашда тозаландиган мойли фракциялардан смолалар ва полициклик ароматик компонентлар чиқариб юборилади.

Адсорбентлар мойли фракцияларни кераксиз компонентлардан тозалаш учун; селектив эритувчилар билан дастлаб ишлов берилган ва депарафинланган мойли фракцияларни ўта тозалаш; суюқ ва қаттиқ парафинларни ўта тозалаш; индивидуал аренларни тозалаш; углеводородли газлар ва нефтли фракцияларни куриштириш; суюқ фракциялардан нормал алканларни ажратиб олиш учун хизмат қилади.

Кераксиз компонентлардан адсорбцион тозалашда мойли фракциялардан смолалар ва полициклик ароматик компонентлар чиқариб юборилади. Тозалашни устун (колонна) туридаги курилмаларда маҳсулотларнинг қарама–қарши ҳаракатланишида ўтказадилар адсорбент юқоридан пастга ҳаракат қилса, ташувчи (тозаланадиган мойли фракция) эса пастдан юқорига ҳаракат қилади. Адсорбент сифатида доналарнинг катталиги 0,25–0,50 мм бўлган синтетик алюмосиликатни қўллайдилар. Адсорбцион тозалаш селектив тозалашга қараганда мойнинг анча юқори чиқишини таъминлайди, чунки адсорбцияда кераксиз компонентлар чиқариб юборилиб дастлабки хомашёнинг қимматли углеводородли тўлиқ

сақланиб қолинади. Адсорбцион тозалаш билан олинган мойлар оксидланишга қарши юқори барқарорликка эга бўлади. Жараённи кенг тадбиқ қилишга юқори эксплуатацион сарфлар ҳамда қурилмаларни конструктив жиҳатдан тайёрлашдан қийинчиликлар тўсқинлик қилади. Жараённи трансформатор мойли ва юқори ароматланган мой иссиқлик ташувчини олишда қўллайдилар.

Тозалашнинг бир нечта поғонасини ўтган мойли фракцияларнинг ўта тозаланиши тозаланган фракциялардан турли хил қўшимчалар нордон гудрон, нафтен кислоталарнинг тузлари, танловчи эритувчилар, смолларни чиқариб юбориш учун хизмат қилади. Адсорбцион тозалашнинг икки хил усули мавжуд контактли тозалаш ва перколяция.

Контактли тозалашда мойни адсорбент билан қўшиб аралашмани қиздирадилар ва маълум ҳароратда сақлаб турадилар, сўнгра мойни филтрлаб оладилар. Мойнинг қовушқоқлигини пасайтириш ва уни адсорбентнинг ички ғовақларига киришини енгиллаштириш учун қиздириш зарур. Адсорбент сифатида табиий гиллар (оқартирувчи тупроқлар)– гумбрин, бентонитлар, зикеевск ва болашевск опокалари ҳамда майин тўйилган синтетик алюмосиликатларни қўллайдилар. Контактли тозалашнинг камчиликлари: ишлатилган гиллар билан бирга мойнинг кўп миқдори йўқолиши, гилларнинг паст фаоллиги ва қайта тикланишининг қийинлиги.

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

Қаттиқ алканларни адсорбцион ўта тозалаш барқарор бўлмаган, бўёвчи ва ҳидга эга бўлган моддаларни чиқариб юборишга хизмат қилади, уни ўтказишда мойларни ўта тозалашдаги усулларидан фойдаланилади (контактли ва перколяцион ўта тозалаш). Суюқ парафинлардан адсорбцион 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 алюмокобалтмолибденли ёки алюмоникелмолибденли катализаторлар ишторида олтингугуртли бирикмалардан тозалаш (гидротозалаш);

б) алюмосиликатлар ёрдамида тўйинмаган углеводородлардан тозалаш;

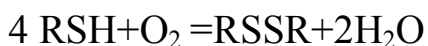
в) табиий бокситлар ва алюмосиликатли катализаторлар ёрдамида олтингугуртли бирикмалардан тозалаш;



г) каталитик демеркаптанлаш (Мерокс жараёни).

Одатда каталитик крекинг билан олинган бензинларни тўйинмаган углеводородлардан каталитик тозалашда дучор қиладилар, бунда бензин буғларини алюмосиликатли катализатор қатлами орқали ўтказилади.

Суюқ ҳолдаги газлар ва нефт фракцияларининг каталитик демеркаптанланиш жараёни кенг тарқалган. Меркаптанлар махсус катализаторда ишқорий муҳитда ҳаво билан оксидланиб нейтрал дисульфидли бирикмаларга айланади:



## 16.4–§. Танлаш қобилиятига эга эритувчиларни қўллаш билан тозалаш усуллари

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

– гудронни деасфальтлаб смолали–асфальтен моддаларни чиқариб юбориш;

– мойларни селектив тозалашда қисқа занжирли полициклик ароматик углеводородларни ва смолали моддаларни ажратиш;

– қаттиқ алканларни ажратиб олиш (депарафинлаш).

Нефт фракцияларининг каталитик риформинги ёки пиролизи билан олинган маҳсулотлардан аренларни ажратиб олиш жараёнлари алоҳида гуруҳни ташкил қилади.

Мойларни селектив тозалаганда эритувчилар кераксиз компонентларни яхши эритади, аммо мой таркибида сақланиб қолиши керак бўлган моддаларни эритмайди ёки кам даражада эритади. Депарафинлаш ва деасфальтлашда эса эритувчилар тесқари тасъир қилади, яъни керакли компонентларни яхши эритади, зарарли қўшимчалар эса эритмадан чўктирилади.

Селектив эритувчилар сифатида турли органик бирикмаларни қўллайдилар: спирт, альдегид, кетон, амин, нитробирикма, оддий ва мураккаб эфирлар. Саноатда деасфальтлашда пропан, селектив тозалашда суюқ сульфит ангидрид, нитробензол, фенол, фурфурол, крезол, депарафинлашда– кетон (ацетон ёки метилэтилкетон)нинг бензол ва толуол билан аралашмаси, дихлорэтан, карбамид, аренларни ажратиб олишда –ди–, три–, тетраэтиленгликоллар; сульфолан, пропиленкарбонат, N–метилпирролидон ва бошқалар ишлатилади.

Қуйида эритувчиларга қуйиладиган умумий талаблар санаб ўтилган:

1. Эритувчи ҳароратнинг кенг интервалида аниқ акс эттирилган танлаш қобилиятига эга эрувчанликка эга бўлиши керак.

2. Фазаларни ажратиш жараёнини енгиллаштириш учун эритувчи ва хомашё зичликлари орасида катта фарқ бўлиши керак.

3. Эритувчининг регенерациялаш 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.

Эритувчининг эрувчанлик қобилиятига унинг қутблилиги ва функционал гуруҳда 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 эритувчида мойли фракцияси эришининг критик ҳарорати (ЭКХ), жараён ҳарорати, эритувчи ва хомашё нисбати каби кўрсаткичлар муҳим роль ўйнайди. Агар эритувчи сифатида суюқ ҳолдаги газлар (пропан, олтингугурт оксиди) қўлланилса босим катта аҳамиятга эга.

Танлаш қобилиятига эга бўлган эритувчи нефт фракцияси билан аралаштирса хомашёда дастлаб эритувчининг кўп бўлмаган миқдори эрийди. Эритувчи : хомашё нисбатини ошириганда икки фазали система пайдо бўлади. Бирта фаза эритувчининг бир оз кўшимчаси бўлган хомашёни ўз ичига олади, иккинчиси эса хомашёдан ажратиб олинган моддани сақлаган эритувчидир. Агар кейин ҳам эритувчининг етказиб бериш қаралигини ошириб борса эритувчи фракция билан тўлиқ аралаштириш вақти етиб келади.

Эритувчининг берилган қаралигида ҳароратни ошиши ҳам нефт фракциялари углеводородларининг эрувчанлигини шу вақтгача оширадими, токи ЭКХнинг шундай кўрсаткичига эришиладими, ундан юқори бўлган кўрсаткичда углеводородлар эритувчи билан аралашади ва система бир фазали бўлиб қолади.

Н.И.Черножуков ва Ю.А.Пинкевич танлаш қобилиятига эга бўлган қуйидаги қонуниятларни аниқладилар:

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 фракцияларнинг 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 аниқланади.

Тозалаш учун етказиб бериладиган эритувчининг миқдори унинг хоссаларига, дастлабки хомашёнинг таркибига, талаб қилинадиган тозалаш даражасига, ҳароратга ва қўлланиладиган экстракциялаш усулига боғлиқ бўлади. Эритувчи етказиб бериш карралигининг оширилиши рафинат чиқишини камайтиради ва унинг сифатини яхшилайти. Мойнинг бирта намунаси фенол билан ишланганда қуйидаги натижалар олинди:

Карралик	Рафинатнинг чиқиши, %	Қовушқоқлик индекси	Коксланиш, %
3:1	66,3	87,5	1,0
6:1	50,0	92,8	0,8
12:1	34,0	97,5	0,6

Экстракциялаш усуларини бир каррали, кўп каррали даврий ва қарама–қарши оқимлига бўладилар. Бир каррали усулда нефт маҳсулотини эритувчининг миқдори билан аралаштирадилар, сўнгра аралашмани ажратишга юборадилар; ҳосил бўлган рафинатнинг ва экстарактли фазалардан эритувчини ҳайдаб оладилар. Кўп каррали даврий усулда дастлабки хомашёни эритувчининг алоҳида улушлари билан ишлайдилар, ҳар сафар кейинги улушни экстрактли фазани ажратиб олгандан кейин қўшадилар. Кўп каррали усулдаги тозалаш даражаси бир карралиникига қараганда юқори бўлади.

Қарама–қарши оқимли усулнинг самарадорлиги ундан ҳам юқори, бунда тозаланадиган маҳсулот эритувчининг қаршисига тўхтамасдан ҳаракат қилади. Хомашёнинг 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 хомашёнинг ҳароратидан юқори бўлиши керак. Эритувчи ва хомашё ҳароратлари орасидаги фарқ экстаркциянинг ҳароратли градиенти дейилади.

**Гудронни деасфальтлаш.** Нефтни вакуумли ҳайдаш қолдиғи – гудрондан – смолали асфальтен моддаларни саноат қурилмаларида ажратиб олиш учун критик ҳарорат (96,8 °С) га яқин бўлган ҳароратда

чўкмага тушадиган смола ва асфальтенларни эритмайдиган асосан суёқ пропанни ишлатадилар. Буни қўйидагича тушунтириш мумкин: пропаннинг ҳарорати критик ҳароратга яқинлашгани сари унинг зичлиги кескин пасаяди ва молекуляр ҳажми ошади, худди шу вақтда юқори молекулали углеводородларнинг бу кўрсаткичлари жуда кам ўзгаради. Натижада эритувчи ва углеводородлар молекулалари орасида тортишиш кучлари камаяди, бу эса смолали – асфальтен моддаларнинг чўкмага тушишига олиб келади.

Деасфальтлашни экстракцион колонналарда ва ротор дискли контактларда (РДК) суёқ ҳолдаги пропаннинг тўйинган буғ босимидан юқори бўлган босимда ўтказадилар. Колоннанинг юқори қисмидан ёки РДКдан деасфальтизат эритмасини пропаннинг унда эриган мойли фракциялар билан асосий қисми, пастки қисмидан эса асфальтнинг пропандаги эритмасини чиқариб юборилади.

Колоннанинг юқори қисмида ёки РДКда ҳароратнинг ошиши кичик коксланишга эга бўлган анча очик рангли деасфальтизатни олишга имкон беради. Аммо деасфальтезатнинг чиқиши камаяди, чунки ҳарорат критик ҳароратга яқинлашиши билан нафақат смола ва асфальтенларнинг балки полициклик тузилишли юқори молекулали аренларнинг ҳам асфальтга айланиши бошланади. Эритувчи критик ҳароратга етганда барча углеводородлар эритмадан ажралиб чиқади. Ҳароратни пасайтириш пропаннинг эритувчилик қобилиятини оширади, эритмадан нафақат алкан – циклоалканли ва юқори индексли аренлар, балки смолали – асфальтен моддалар ҳам ушланиб қолинади.

Маълум бир ҳароратда пропан етказиб беришнинг ошиши хомашёдан смолали–асфальтен моддаларнинг аввал яхши чўктирилишига олиб келади. Аммо пропаннинг миқдори ортиқча бўлганда смолалар унда эришни бошлайди ва деасфальтизатга ўтади, бу эса унинг қовушқоқлиги ва коксланишини оширади. Пропан: хомашёнинг ҳажмий нисбати 4:1 дан 10:1 гача бўлади, бунинг устига кам смолали нефтлар учун анча юқорироқ нисбатни сақлаб туриш керак.

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

Тозалашни самарали ўтказиш учун ҳароратни экстракторнинг пастки қисмидан юқори қисмига қараб бир меъёردа ошишини таъминлаш муҳимдир, бу эса хомашёнинг исталган ва кераксиз компонентларни аниқ

ажратишга имкон беради. Эритувчи:хомашё нисбатини ошириш тозаланган мойнинг сифатини яхшилашга имкон беради, суюлтириш етарли бўлмаганда рафинатга жуда кўп оғир аренлар ва смолалар ўтади, рафинатнинг ранги ва қовушқоқлик индекси ёмонлашади.

Илгари эритувчи сифатида сульфит ангидридни ва нитробензолни қўллар эдилар, ҳозирги вақтда фенол, фурфулол, N – метилпиридон ишлатилади.

Мой компонентларининг кутбли ва кутбсиз эритувчиларда эрувчанлиги турли қўшимчалар қўшилганда ўзгаради. Масалан, фенолга сув қўшилганда унинг селективлиги ошади ва хоссалари камаяди. Сувнинг бундай таъсирини водород боғларининг ҳосил бўлиши билан тушунтирилиши мумкин. Тадқиқотлар шуни кўрсатадики сувнинг фенолга қўшилиши (6–8 %) рафинатнинг чиқишини оширади ва жуда кам даражада қовушқоқлик индексини пасайтиради, бу полициклик углеводородларни ажратиб олиш етарли даражада эканлигининг ва фенол селективлиги ошишининг кўрсаткичи бўлиб ҳисобланади.

**Ёқилғи ва мойларни депарафинлаш.** Ёқилғи ва мойларни депарафинлаш тозаланадиган маҳсулотларнинг қотиш ҳароратини пасайтириш учун мўлжалланган маҳсулотларни тозалашда чиқариб юборилган суяқ ва қаттиқ парафинлар қимматбаҳо кимёвий хомашё бўлиб ҳисобланади. Ёқилғиларни депарафинлаш учун карбамидли депарафинлаш ва адсорбцион ажратиб олиш жараёнларини қўллайдилар. Мойли фракцияларни тозалашда эритувчилардан фойдаланадиган кристаллаш усули энг кенг тарқалгандир.

Селектив тозалаш рафинатларидан қаттиқ парафинларни тўлиқ ажратиб олиш учун хомашёни жуда чуқур совитиш керак. Аммо совутилганда рафинатнинг қовушқоқлиги анча ошади, бу эса парафин кристалларининг ўсишини қийинлаштиради. Аниқлашларича эритувчининг қўшилиши хомашё қовушқоқлигини кўтармасдан уни чуқур 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. Кристаллаш марказларида кристалларнинг ўсиш тезлиги қуйидаги тенглама бўйича аниқланиши мумкин:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{DS}{\delta} (x-x_1)$$

бу ерда  $dx/dt$  – вақт бирлигида кристалланиб чиққан модда миқдори;  $D$  – тўйинган эритмада углеводород молекулаларининг диффузияланиш коэффициентлари;  $\delta$  – диффузион йўлнинг ўртача узунлиги;  $S$  – ажралиб чиққан қаттиқ фаза юзаси;  $x$  – ўта тўйинган эритманинг концентрацияси;  $x_1$  – кристалл заррачаларнинг дисперслик даражасига қараб эрувчанлиги.

Диффузия коэффициентлари  $D$  ни тенглама бўйича топилади:

$$V = \frac{RT}{N} = \frac{l}{6\pi r\eta}$$

бу ерда:  $R$  – универсал доимийси;  $T$  – кристалланишнинг абсолют ҳарорати;  $N$  – Авагадро сони;  $r$  – қаттиқ углеводород молекуласининг ўртача радиуси;  $\eta$  – муҳитнинг динамик қовушқоқлиги.

Диффузия коэффициентлари  $D$  нинг тенгламасини биринчи тенглама қўйиб, уни қуйидаги кўринишга келтириш мумкин:

$$V = \frac{D}{6\pi N} = \frac{ST}{r\eta\delta} (x-x_1)$$

Демак, қаттиқ фазали эритмадан ажратиб олиш тезлиги муҳитнинг қовушқоқлигига, диффузион йўлнинг ўртача узунлигига, қаттиқ углеводород молекулаларининг ўртача радиусига ва эритма концентрацияси ҳамда  $T$  ҳароратда ажралиб чиққан қаттиқ фазанинг эрувчанлиги орасидаги фарқга боғлиқ бўлади.

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

Депарафинлашда қаттиқ углеводородларни ажратиб олишнинг тўлиқлиги мойли дистиллятларни фракционирлаш аниқлигига боғлиқ бўлади. Кенг фракцион таркибли дистиллятлар тузилиши 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 фракциялари қовушқоқлигининг ошиши қаттиқ углеводородлар молекулаларининг кристалланиш марказларига диффузияланишини қийинлаштиради. Бу ҳолда қўшимча

кристалланиш марказлари пайдо бўлади, кристалларнинг сўнгги ўлчамлари кичраяди, қаттиқ углеводородларни ажратиб олиш шароитлари ёмонлашади. Шунинг учун қаттиқ углеводородларни мойли фракцияларни 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 эритиш керак;

2) депарафинлаш ва депарафинланган мойнинг ҳароратларини орасида минимал фарқни ушлаб туришга имкон бериш, бу ҳароратлар орасидаги фарқ депарафинлашнинг ҳарорат эффекти деб аталади ;

3) депарафинлаш ҳароратида кристалланмаслиги учун анча паст қотиш ҳароратига эга бўлиши керак;

4) коррозион – тажовускор бўлмаслиги керак.

Эритувчи сифатида депарафинлашда қутбсиз моддалар – пропан, тор бензинли фракция (нафта) ва қутбли ацетон, метилэтилкетон, дихлорэтанларни қўллайдилар. Қутбсиз эритувчилар мойнинг суюқ қисмини тўлиқ эритадилар, қутбли эритувчиларда эса у кам эрийди. Қаттиқ углеводородлар ҳам қутбсиз эритувчиларда яхшироқ эрийди. Қутбли эритувчиларнинг эритиш қобилиятини ошириш учун уларга қутбсиз углеводородларни қўшилади, ацетон, метилэтилкетон, дихлорэтан каби қутбли эритувчиларнинг бензол ва толуол ёки фақат толуол билан аралашмаларини ишлатилади.

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

## **Таянч сўз ва иборалар**

Тозалаш, ишқорий тозалаш, кислотали тозалаш, кимёвий тозалаш,

меркаптанлар, депарафинлаш, деароматлаш, эритувчи, нейтралланиш.

### **Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Нефт масулоти нима учун тозаланади?
2. Депарафинлашни нечта усулини биласиз?
3. Кимёвий тозалаш усуллари тавсифланг?
4. Сульфат кислота билан тозалашда қандай реакция содир бўлади?
5. Ишқор билан тозалаш моҳиятини тушунтиринг?
6. Нефтни ювувчи эритмалар билан тозалашни тушунтиринг?
7. Адсорбцион тозалаш нима учун олибборилади?
8. Каталитик тозалаш қандай олиб борилади?
9. Нефтни тозалашда эритувчиларга қандай талаб қўйилади?
10. Танлаш қобилятига эга бўлган қандай қонунларни биласиз?



## XVII – БОБ

### ЁҚИЛҒИ ВА МОЙЛАР АСОСИЙ ТУРЛАРИНИНГ ТАРКИБИ ВА ЭКСПЛУАТАЦИОН ХОССАЛАРИ

#### 17.1–§. Нефт маҳсулотларининг синфланиши

Нефтни қайта ишлаш заводларида ишлаб чиқиладиган маҳсулотлар таркиби, хоссалари ва ишлатилиш соҳалари бўйича фарқ қиладиган куйидаги гуруҳларга бўлинади:

1) ёқилғилар–бензинлар (мажбурий ёқиладиган двигателлар учун ёқилғилар), реактив, дизел, газотурбин, печ, қозонхона, коммунал – маиший мақсадда ишлатиладиган суюқлантирилган газлар;

2) нефт мойлари;

3) парафинлар ва церезинлар;

4) ароматик углеводородлар;

5) нефт битумлари;

6) нефт кокси;

7) пластик сурковлар;

8) ёқилғи ва мойларга присадкалар;

9) турли мақсадларда ишлатиладиган бошқа нефт маҳсулотлари.

#### 17.2.§. Бензинлар

Кўпгина енгил ва юк ташувчи автомобиллар ҳамда баъзи самолётларда мажбурий ёқиладиган поршенли ички ёнув двигателлар ўрнатилган. Ёқилғининг табиатига қараб бу двигателлар суюқ ва газли ёқилғи двигателларига, цилиндрни тоза заряд билан тўлдириш усули бўйича – тўрт тактли ва икки тактли двигателларга бўлинади.

Учқундан мажбурий ёқиладиган ички ёнув двигателлар суюқ ёқилғини буғга айлантириш ва уни ҳаво билан аралаштириш учун одатда карбюрация жараёнидан фойдаланадилар, бу жараён суюқ ёқилғини майда томчиларга майдалаш, ҳаво билан интенсив аралаштириш ва буғлатишдан иборатдир. Бу жараён содир бўладиган қурилма *карбюратор* деб аталади. Авиацион поршенли двигателларда ёқилғили аралашмани тайёрлаш жараёнини карбюраторни ишлатиб ҳам, ҳам бевосита ичкарига сепиш билан амалга оширилади.

Учқундан ёқиладиган автомобил двигателлари учун мўлжалланган ёқилғиларнинг асосий компоненти бўлиб узоқ вақт давомида нефтни оддий ҳайдаш бензини ҳисобланган. Бу маҳсулот унинг эксплуатацион сифатлари паст эканлиги сабабли ҳамма жойда каталитик риформинг ва крекинг бензинлари билан алмаштириляпти. Улардан ташқари автомобил

бензинлари таркибига алкилатлар, енгил бензин фракцияларининг изомерланиш маҳсулотлари, висбкрекинг, термик крекинг ва коксланишнинг бензинли фракциялари, бензол ва толуолни экстракцион ажратиб чиқариш рафинатлари, гидробойитилган пиролиз бензинлари, бутан, бутан–бутиленли фракцияларни киритадилар. Хоссаларини яхшилаш ва ресурсларини ошириш учун автомобил бензинлари таркибига ошиб бораётган миқдорда кислород сақлаган бирикмаларни – метил ва иккиламчи бутил спиртларни, метил – учламчи – бутил ва метил – учламчи – амил эфирларини (МУБЭ ва МУАЭ) киритаяптилар.

Карбюраторли двигателга эга бўлган автомобиллар учун охириги вақтларда ёқилғи сифатида сиқилган ёки суюлтирилган табиий газни, суюлтирилган пропан–бутанли аралашмани қўллайдилар.

Хозирда Республикамиз НҚИЗ–ларида А–66, А–72, А–80(76), АИ–91(93) ва АИ–98 маркадеги бензинлар ишлаб чиқарилмоқда. Бундан ташқари махсус техник шарт бўйича оз миқдорда «Экстра» бензини ҳам ишлаб чиқарилмоқда, бу бензин АИ–95 ҳам дейилади. Бензин маркаларининг кўплиги эксплуатациядаги автомобиллар двигателлари талабларининг турли хиллиги билан изохланади. Рақамлар тадқиқот усули бўйича октан сони автомобил бензинлари ишлаб чиқилади.

Авиацион бензинларнинг базали компонентлари сифатида каталитик крекинг бензинларини баъзи ҳолларда риформинг катализатлари қўланилади. Экспутацион хоссаларни яхшилаш учун алкилат, толуол, антидетонацион ва антиоксидловчи присадкалар қўшилади. Авиацион бензинларнинг Б–95/130, Б–91/115, Б–70 навларини (суратда – октан сони, махражда – бой аралашмада нави) ишлаб чиқарилаяпти.

Карбюраторли двигателлар учун мўлжалланган ёқилғилар таркибига кирувчи бензин фракцияларининг тахминий углеводородли таркиби 16.1–жадвалда келтирилган. Углеводородли таркиб товар ёқилғиларининг эксплуатацион хоссаларига таъсир кўрсатади.

Бензинларнинг эксплуатацион характеристикалари турли режимда двигателларнинг нормал ишини таъминлаши керак. Автомобил ёқилғилари сифатини асосий кўрсатикчлари бўлиб детонацион барқарорлик, фракцион таркиб, кимёвий ва физикавий барқарорлик, олтингугуртнинг миқдори ҳисобланади.

Авиацион бензинлар бундан ташқари кристалланиш ҳарорати, смолали моддаларнинг миқдори, ёниш иссиқлиги билан характерланади.

## 17.1 жадвал

### Нефтни қайта ишлаш турли жараёнлари бензин фракцияларининг углеводородли таркиби

Бензинлар	Аренлар	Циклоал- канлар	Алканлар	Алкенлар
Оддий ҳайдаш бензини: Татаристон нефтидан	3 – 10	20 – 30	60 – 80	1 – 2
Ғарбий Сибир нефтидан	7 – 12	22 – 35	55 – 70	1 – 2
Боку нефтидан	2 – 10	40 – 65	25 – 50	–
Риформинг катализати: юмшоқ режимники	40 – 50	50 – 60		1 – 2
каттиқ режимники	60 – 70	30 – 38		1 – 2
Каталитик крекинг бензини	20 – 35	55 – 65		8 – 12
Термик крекинг бензини	15 – 35	50 – 60		15 – 25
Кокслаш бензини	20 – 25	25 – 35		45 – 60
Алкилат	–	–	100	–
Экстракция қурилмалари- нинг рафинати	3 – 4	96 – 97		–
Пиролизнинг енгил смоласи	45 – 60	10 – 18		20 – 28

**Детонацион барқарорлик.** Детонация деб, двигателда ёқилғи ёнишининг махсус режимига айтилади. У фақатгина ёқилғи – ҳаволи аралашма алангалангандан сўнг ёқилғининг бир қисми ёниб бўлган ҳолларда пайдо бўлади. Ёқилғи зарядининг қолдиғи (20 % гача) бир зумда ўз – ўзидан алангаланани: бунда аланганинг тарқалиш тезлиги 20–30 м/с ўрнига 1500–2500 м/с га етади, босим эса сакраб ўзгаради. Босимнинг кескин ўзгариши двигател цилиндрининг деворларига урилиб туриладиган детонацион тўлқиннинг ҳосил бўлишига олиб келади. Детонациянинг характерли белгилари: цилиндр деворларидан детонацион тўлқинларни кўп марта уриб қайтарилганидан келиб чиқадиган металллик таққилаш, чиқиди газларда қора тутуннинг ҳосил бўлиши, цилиндр девори ҳароратининг кескин кўтарилиши. Ёқилғининг детонацион ёниши ёқилғи солиштирма сарфининг ошишига, қувватнинг камайишига ва двигателнинг қизиб кетишига, поршенлар ва чиқариб юборадиган клапанларнинг қурумланишига ва ниҳоят, двигателнинг тез ишдан чиқишига олиб келади.

Детонация ҳодисаси ёқилғидаги углеводородларнинг ёниш ва оксидланиш реакцияларининг хусусиятлари билан тушунтирилади. Сўриб олиш ва сиқиш вақтида ёқилғи углеводородлари ҳаво кислороди билан

оксидланиш реакциясига киришишни бошлаб пероксидларни ҳосил қилади. Пероксидлар парчаланиб эркин радикалларни ҳосил қилади, улар эса углеводороднинг янги молекулалари билан реакцияга киришади. Реакция занжир характерга эга бўлиб қолади. Ишчи аралашма учқундан алангаланганидан сўнг, оксидланиш реакциялари яна кўпроқ тезлашади, чунки ҳарорат ва босим ошади. Аралашманинг ёнмаган қисмида пероксидлар ва бошқа фаол заррачаларнинг концентрацияси ошади. Агар бу заррачаларнинг концентрацияси маълум чегарагача етса, унда улар портлаш тезлигида реакцияга киришади, ёқилғининг ёнмаган қисми бир зумда ўз-ўзидан алангалади ва детонацион ёниш содир бўлади.

Берилган ёқилғи – ҳаволи аралашмада пероксидларнинг ҳосил бўлиш тезлиги қанча катта бўлса, шунча чегара концентрациясига тезроқ эришилади ва портлашли ёниш вужудга келади, аланганинг нормал тарқалиши шунча тезроқ детонационга ўтади. Турли тузулишли углеводородларнинг оксидланишга мойиллиги бир хил эмас, шунинг учун детонациянинг келиб чиқиши ва интенсивлигига таъсир қилувчи энг муҳим омил бўлиб ёқилғининг кимёвий таркиби ҳисобланади: ёқилғида алангаланиш олди оксидланиш шароитида анча кўп миқдорда пероксидларни ҳосил қиладиган углеводородлар қанча кўп бўлса, аралашма фаол заррачалар билан шунча тезроқ тўйинади, шунча тезроқ детонация пайдо бўлади.

Кимёвий таркибдан ташқари двигател конструкциясининг баъзи хусусиятлари ва уни эксплуатация қилиш шароитлари детонацияга ёрдам беради. Сиқиш даражасининг оширилиши, яъни двигател цилиндри тўлиқ ҳажмининг ёниш камераси ҳажмига нисбати, ишчи ҳароратларнинг ва двигателдаги босимнинг ўсишига олиб келади, бу эса ўз навбатида детонация содир бўлишига ёрдам беради.

Углеводородлар ва ёқилғиларнинг детонацион барқарорлиги (ДБ) октан сони билан характерланади. Бу детонацион барқарорликнинг шартли ўлчов бирлиги, сон жиҳатидан изооктан (2,2,4-триметил-пентан)нинг гептан билан аралашмасидаги фоиз (ҳажм бўйича) миқдorigа тенг бўлган, детонацион барқарорлик бўйича стандарт синаш шароитларда синалаётган ёқилғига эквивалент бўлган бирликдир. Изооктан учун детонацион барқарорлик 100 га, гептан учун 0 га тенг деб қабул қилинган. Агар масалан, текширилаётган бензин ўзининг детонацион барқарорлиги бўйича текшириш пайтида 80 % изооктан ва 20 % гептандан иборат аралашмага тўғри келса, бу ёқилғининг октан сони 80 га тенг.

Синаш режими билан фарқ қиладиган октан сонларини аниқлашнинг бир нечта усуллари мавжуд. Мотор ва тадқиқот усуллари кенг тарқалган.

Тадқиқот ва мотор усуллари билан аниқланган октан сонлар орасидаги фарқни ёқилғининг сезувчанлиги деб аталади.

Двигателнинг жадаллаштирилган иш тартибида мотор усули бензинларнинг антидетонацион хоссаларини яхшироқ характерлайди. Тадқиқот усули эса ёқилғини шаҳар шароитида (кичик тезликлар билан ҳаракат қилганда, тез–тез тўхтаганда) қўллаганда унинг хоссаларини анча аниқ ифода этади.

Илгари октан сони 100 дан юқори бўлган бензинларнинг детонацион барқарорлиги цилиндр деворларининг ҳароратини ўлчашга асосланган ҳарорат усули билан аниқланган. Детонация қанча катта бўлса девор ҳарорати шунча юқори бўлади. Ҳозирги вақтда бу бензинларнинг детонация барқарорлигини тадқиқот усули билан аниқлайдилар, аммо эталон (намуна) сифатида изооктан қабул қилинган бўлиб унга антидетонацион присадка тетраэтилқўрғошин (ТЭҚ) қўшилган.

Бензинлар ДБ нинг охири баҳоланишини йўлдаги синовлар воситасида ўтказадилар, бунда йўл октан сони деб номланувчи сонни аниқлайдилар.

Авиацион бензинларнинг ДБ қўшимча характеристикаси сифатида навдорлик кўрсаткичи хизмат қилади. Навдорлик – бу навдорлиги 100 деб қабул қилинган эталонли изооктанда ҳосил қилинган қувватга нисбатан синалаётган двигател қувватининг катталигини (%) кўрсатадиган характеристикадир.

Карбюраторли ёқилғиларнинг детонацион барқарорлиги махсус антидетонацион присадкаларни киритиш билан оширилади. ТЭҚ киритиш самарадорлигининг кўрсаткичини қабул қилувчанлиги дейилади. Қабул қилувчанлиги миқдордаги ТЭҚни қўшганда ёқилғи ёки углеводороднинг октан сони ошган бирликлар сонини характерлайди.

Индивидуал углеводородларнинг ДБ уларнинг кимёвий тузилишига боғлиқ бўлади. 17.2 жадвалда турли синф углеводородларининг октан сонлари, навлиги ва ТЭҚ қабул қилувчанлиги тўғрисида маълумотлар келтирилган. Бу маълумотларни таҳлил қилиб қуйидаги хулосаларни қилиш мумкин:

1. Углерод атомларнинг сони 4 тагача бўлган нормал тузилишли алканлар юқори октан сонларига эга (80 дан 100 гача): пентан ва бу синфнинг юқори углеводородлари жуда ДБ билан характерланади. Нормал тузилишли алканларнинг сезувчанлиги юқори эмас, аммо улар ТЭҚга юқори қабул қилувчанликга эга. Бу углеводородларнинг паст детонацион барқарорлиги алангаланиш олди оксидланиш шароитида улар осон оксидланиб пероксидлар ҳосил қилиши билан тушунтирилади.

2. Нормал тузилишли углеводородларга қараганда тармоқланган алканлар анча юқорироқ ДБга эга. Битта углерод атомида жуфт метил

гуруҳларни сақлаган изомерлар (неогексан, триптан, эталон изооктан) энг катта октан сонларга эга. Тармоқланган алканларнинг сезувчанлиги юқори эмас, ТЭҚга қабул қилувчанлиги яхши.

### 17. 2 жадвал

#### Углеводороларнинг детонацион барқарорлиги

Углеводородар	Октан сони			Бой аралашмага 1/6 г/л ТЭҚ турни кушиш
	Мотор усули		Тадқиқот усули ТЭҚ қўшмасдан	
	ТЭҚ қўшмасдан	ТЭҚ 1,6 г/л қушиб		
<b>Алканлар</b>				
Бутан	92	–	94	150
Изобутан (2–метилпропан)	99	–	101	160
Пентан	62	83	62	2
Изопентан (2–метилпентан)	90	–	92	142
Гексан	25	–	25	–100
Изогексан (2,2–деметилбутан)	94	110	92	152
2,3–Диметилбутан	95	110	102	205
2–метилпентан	73	91	73	66
Гептан	0	47	0	–200
2,4–Диметилпентан	93	111	93	143
Триптан (2,2,3триметилбутан)	102	112	106	255
Октан	–20	28	0	–220
Изооктан (2,2,4–триметилпентан)	100	112	100	154
2,5–Диметилгексан	54	83	55	44
<b>Алкенлар</b>				
Пропен	85	–	101	–
2–Пентан	80	–	98	–
2–Гексен	78	–	89	–
2–Метил–2–гексен	79	–	90	–
2,4,4–Триметил–1–пентен	86	–	103	–
2–Октен	56	–	56	–
<b>Циклоалканлар</b>				

Циклопентан	87	95	100	315
Метилциклопентан	81	93	91	200
Этилциклопентан	61	81	67	115
Циклогексан	77	87	83	188
Метилциклогексан	72	86	75	120
Декалин	38	–	–	–70
Тетралин	65	–	–	215
Аренлар				
Бензол	107	–	113	220
Толуол	101	104	112	250
Этилбензол	97	102	103	250
<i>o</i> -ксилол	100	101	100	–15
<i>m</i> -ксилол	103	105	100	265
<i>p</i> -ксилол	103	105	100	265
Кумол (изопропилбензол)	99	102	108	280

3. Тегишли алканларга қараганда алкенларнинг октан сони юқори. Кўш боғнинг молекула марказига яқинлаштирилиши октан сонининг ошишига ёрдам беради, *n*-тузилишли алкенларга қараганда тармоқланган занжирли алкенлар анча юқориок октан сонига эга. ТЭҚга қабул қилувчанлиги кам. Эҳтимол, алкенларнинг пероксидлари беқарор ва ҳатто антидетонацион присадка бўлмаганда ҳам осон парчаланадилар.

4. Бензол қаторидаги аренлар юқори октан сонлари ( $\approx 100$ ) ва навдорлиги (200 дан кўп) характерланади. ТЭҚга қабул қилувчанлиги кичик, бу алангаланиш олди даврида микдордаги пероксидларнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. Бу углеводородларнинг сезувчанлиги жуда юқоридир.

5. Циклоалканлар қаторидаги қуйи вакилларнинг (циклопентан, циклогексан) ДБ ёмон эмас ва ТЭҚга қабул қилувчанлиги юқори. Нормал тузилишли ён занжирли циклоалканлар паст октан сонларига эга, шу билан бирга занжир узайиши билан ДБ анча пасаяди. Ён занжирларнинг тармоқланиши ва улар сонининг ошиши. Октан сонинг ошишига ёрдам беради. Метил–учламчи–бутил эфирининг октан сони мотор усули бўйича – 101, тадқиқот усули бўйича – 117 ташқил қилади.

Товар бензинларнинг октан сонлари, сезувчанлиги, ТЭҚ га қабул қилувчанлиги улар таркибидаги компонентларнинг кимёвий тузулиши билан белгиланади.

**Фракцион таркиби.** Карбюраторли ёқилғиларнинг фракцион таркибига двигателнинг ишга тушириш шароити, иситиш давомийлиги, эскиришга чидамлиги, ёқилғининг тўлиқ ёниши боғлиқ бўлади. Фракцион

таркибнинг асосий кўрсаткичлари бўлиб 10, 50 ва 90 % бензинни ҳайдаш ҳароратлари ҳамда бензин қайнашнинг охириги ҳарорати ҳисобланади. 10 % бензинни ҳайдаш ҳарорати ёқилғининг ишга тушириш хоссаларни характерлайди. 50 % бензинни ҳайдаш ҳарорати двигателнинг исиш тезлигига, исиган двигателда ҳаво–ёқилғили аралашманинг ҳосил бўлиш сифатига, двигателнинг бир режим (тартиб) ишдан бошқасига ўтиш тезлигига, кўп цилиндрли двигателда цилиндрлар бўйича ёқилғининг тақсимланишининг бир меъёрга эканлиги 90 % бензинни ҳайдаш ҳарорати ва унинг қайнаш охири билан аниқланади.

Автомобил двигателларнинг кузги–қишги ва ёзги мавсумларда эксплуатация қилиш шароитлари турличадир, шунинг учун ҳозирги замон меъёрлари томонидан фракцион таркибга мавсумий талаблар қўйилган. Ёзги шароитда қўллаш учун мўлжалланган бензинлар буғларнинг анча паст босимга эга. Товар бензинининг зарур бўлган ишга тушириш хоссаларини таъминлаш учун унинг таркибига 30 % гача енгил компонентлардан киритадилар (оддий ҳайдаш фракциясининг н.к.–62 °С ёки н.к.–70 °С, изомеризатни, алкилатни, МУБЭ). Тўйинган буғларнинг талаб қилинадиган босим бутанни киритиш билан таъминланади. Ёзги бензинларда одатда 2–3 % бутан, қишгиларида эса 5–8 % гача сақланади.

**Кимёвий барқарорлик.** Карбюраторли ёқилғиларни сақлаш, ташиш ва ишлатиш жараёнида уларнинг кимёвий таркибида биринчи навбатда оксидланиш ва полимерланиш реакциялари томонидан келтириб чиқарадиган ўзгаришлар бўлиши мумкин. Автомобилли бензинларнинг кимёвий барқарорлигини стандарт шароитларда аниқладиган индукцион даврларнинг давомийлиги билан ҳамда смолаларнинг борлиги билан характерлайдилар. Авиацион бензинларнинг кимёвий барқарорлигини баҳолаш учун смолаларнинг миқдорида барқарорлик даврининг кўрсаткичларини қўллайдилар.

Алкенларни сақламаган компонентлар оддий ҳайдаш бензинлари, каталитик риформинг бензинлари, алкилатлар ва изомеризат юқори кимёвий барқарорликга эгадирлар. Кокслаш, термик ва каталитик крекинг бензинларида тескариси катта миқдорда алкенлар сақланади; сақлаш ва ташишда товар бензиннинг компонентлари осон оксидланиб смолаларни ҳосил қилади. Иккиламчи келиб чиқишли компонентларни сақланган ёқилғиларнинг кимёвий барқарорлигини ошириш учун уларга антиоксидловчи присадкаларни: *n*-оксидифениламин, ионол (2,6–ди–учламчи–бутил–*n*–крезол), антиоксидловчи ФЧ–16, ёғоч–смолали антиоксидловчи қўшадилар.

**Олтингугуртнинг миқдори.** Фаол олтингугуртли бирикмалар (водород сульфид, қуйи меркаптанлар) ёқилғи системаси ва ташиладиган идишларнинг кучли коррозиясини келтириб чиқаради; бензин бу



моддалардан тўлиқ тозаланган бўлиши керак. Тозалаш тўлалиги мис пластинкасида таҳлил қилиб назорат қилинади. Фаол бўлмаган олтингугуртли бирикмалар (тиофенлар, тетрагидротиофенлар, сульфидлар, дисульфидлар, юқори меркаптанлар) коррозияни келтириб чиқармайди; аммо улар ёнганда олтингугурт оксидлари ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) ҳосил бўлади, улар таъсирида эса двигателлар деталларининг коррозион эскириши содир бўлади, қувват кўрсаткичлари пасаяди. Карбюраторли ёқилғиларда олтингугуртнинг миқдорини камайтириш учун тозалашнинг турли усулларидан фойдаланилади.

### **17.3–§. Ҳаво – реактив двигателлари учун ёқилғилар**

Кўнгина учиш қурилмалари ҳозирги вақтда газотурбинли–турбовинтлик (ТВД) ва турбореактив (ТРД)– двигателлар билан жиҳозланган. Газотурбинли двигателларда ёқилғининг ёниш жараёни ёниш камераларида амалга оширилади, бу камераларга трубокомпрессор ёрдамида сиқилган ҳавони киритиб суюқ ёқилғини ичкарига сепадилар. Ёқилғи электр учқундан алангаланadi. Ҳаво ва ёқилғини етказиб бериш, ёқилғининг ёниши ва газларнинг иссиқ оқимининг ҳосил бўлиши бир вақтнинг ўзида ва узлуксиз ягона оқимда содир бўлади. Ҳосил бўлган газларни ТВД ва ТРД да турлича қўллайдилар. ТВД да улар асосий тортишни вужудга келтирадиган ҳаволи винтни ва ҳавони сиқадиган компрессорни айлантирилган турбинада кенгаяди; газларнинг тўлиқ кенгайиши реактив соплода амалга ошади, шу билан бирга соплодан оқиб чиқаётган газларнинг оқими билан қўшимча (8–12 % умумидан) тортиш ҳосил қилинади. ТРД ёниш газлари компрессорни айлантирадиган турбинада, сўнгра эса реактив соплода кенгаяди; соплодан газлар оқиб чиқиши натижасида тортиш вужудга келади. Ҳозирги замон ТРД газларни турбинадан кейин форсажли камерага юборадилар, у ерда ёқилғининг бир қисми қўшимча ёндирилади. Форсажли камерадан газлар ҳарорати юқорироқ ва тезлиги каттароқ бўлган реактив соплога келиб тушади, шу туфайли тортиш кучи ошади.

Ҳаволи – реактив двигателлар учун ёқилғилар: реактив ёқилғилар, авиацион керосинлар – нефтнинг оддий ҳайдаш фракцияси ва каталитик крекинг газойллари асосида бир қатор ҳолларда гидрогенизацион жараёнларни қўллаб ишлаб чиқадилар.

Ҳозирги вақтда 260–280 °С интервалда қайнаб чиқадиган ТС–1, Т–1, РТ навли ёқилғилар (учиш тезлиги товуш тезлигача бўлган двигателларда қўллайдилар) ва 195–315 °С оралиғида қайнаб чиқадиган оғирлашган таркибли термостабил ёқилғини (учиш тезлиги товушнинг тезлигидан юқори бўлган двигателлар учун қўллайдилар) ишлаб чиқарадилар.

Реактив двигателлар учун мўлжаланган ёқилғилар сифатининг асосий кўрсаткичларига зичлик, ёниш иссиқлиги, фракцион таркиби, қовушқоқлик, кристалланиш бошланишининг ҳарорати, аренлар, олтингугурт, фаол олтингугуртли бирикмалар, смолалар ва тўйинмаган бирикмаларнинг миқдори, термик барқарорлик киради.

Реактив ёқилғининг зичлиги ва ёниш иссиқлиги унинг энергетик имкониятларини характерлайди. Зичлик қанча катта бўлса учиш қурилмаининг бакига шунча кўп миқдорда ёқилғи юклаш мумкин ва шундай қилиб кўшимча ёқилғи солмасдан учишнинг давомийлигини ошириш мумкин. Юқори ёниш иссиқлигига эга бўлган ёқилғидан фойдаланилганда масса ёки ҳажм бирлигидан кўпроқ энергия ажралиб чиқади, соплодан газнинг оқиб чиқиш тезлиги ошади, тортиш кучаяди.

Углеводороднинг ёниш иссиқлиги молекуладаги водороднинг миқдорига ва углерод:водород нисбатига боғлиқ бўлади. Молекулада водород атомлари қанча кўп бўлса шунча ёниш иссиқлиги юқори бўлади; энг юқори ёниш иссиқлигига (масса бирлигига ҳисоблаганда) алканлар, энг кичигига эса аренлар эгадилар.

Ёқилғининг кимёвий таркибига ёқилғининг ёниш самарадорлиги ва тўлиқлиги боғлиқ бўлади. Аренларнинг айниқса бициклик (нафталин) углеводородларнинг ёнишида қурум ва қорақуя ҳосил бўлади улар эса ёниш камераларининг оташ қувурлари деворида ва форсункаларнинг пуркагичларида тўпланади. Қурум ҳосил қилиш ёниш камерасидаги газлар оқимининг аэродинамикасини бузади ёқилғи оқимининг пуркалиш шаклини ва машъални шаклини ўзгартиради.

Натижада оташ қувурлари деворларининг қуйиши содир бўлади. Бундан ташқари аренларнинг миқдори юқори бўлган ёқилғиларни ишлатганда ёниш газларида углероднинг чўғланган заррачалари пайдо бўлади, аланганинг нурланиш интенсивлиги ошади, бунинг натижасида ёниш камераларининг деворлари қизиб кетади. Қурум ҳосил қилиш қайнаш охириининг ҳароратини ва ёқилғи зичлигини оширганда, олтингугуртли бирикмалар ва смолаларнинг миқдори кўп бўлганда ошади.

### 17.3–жадвал

#### Авиацион ёнилғиларининг физик– кимёвий таснифи

Кўрсаткичлар	Т-1	ТС-1	РТ	Т-8	Т-6
Зичлик, кг/м <sup>3</sup> , к/э	800	755	755	785	840
Фракция таркиби, °С					
Н.к.	150	150	135	165	195
98 %	280	250	280	280	315
Кинематик қовушқоқлик, мм <sup>2</sup> /с					

20 <sup>0</sup> С к/э	1,5	1,25	1,25	1,45	4,5
40 <sup>0</sup> С к/э	8,0	6,0	16,0	16,0	60,0
Ёниш иссиқлиги кДж/кг	40300	40300	40320	40320	40320
Алангаланиш, <sup>0</sup> С	30	28	28	40	–
Кристалланиш	–60	–60	–60	–55	–60
Йод сони, 2,2/100 г к/э	2,0	3,5	0,5	0,5	1,0
Олтингургурт миқдори					
(умумий) %	0,1	0,25	0,10	0,10	0,05
(меркаптан) %	–	0,005	0,001	0,001	отс
Ароматик углеводород, %	20	22	18,5	–	–

Шу сабабларга кўра меъёр томонидан ароматик бирикмаларнинг (20–22 % ТС–1, Т–1, РТ учун; 10 % оғирлашган реактив ёқилғи учун) ва ёқилғиларда смолаларнинг миқдори чегараланган. Реактив ёқилғиларнинг самарадорлик ва ёниш тўлиқлигининг кўрсаткичлари бўлиб тутамайдиган аланга баландлиги (20–25мм дан кам бўлмаган) ва люминометрик сон ҳисобланади. Бензинларнинг октан сонлари каби люминометрик сонларни эталонли ёқилғи билан солиштириш усули билан аниқлайдилар. Эталонлар сифатида тетралин ва октани қўллайдилар, уларнинг люминометрик сонлар тегишли равишда 0 ва 100 деб қабул қилинган. РТ ёқилғисининг люминометрик сони 55 дан паст бўлмаслиги керак.

Реактив ёқилғининг фракцион таркиби ва тўйинган буғларининг маълум даражада ҳаво ёқилғили аралашманинг ҳосил бўлиш шароитига ва уларнинг ёнишига таъсир кўрсатади. Буғларнинг босими қанча юқори бўлса, ёқилғининг буғланувчанлиги шунча яхши бўлади.

Ёқилғи қовушқоқлигининг пасайиши унинг пуркалиш шароитларига яхши таъсир кўрсатади, чунки томчиларнинг ўлчамлари кичраяди. Модомики шундай бўлса ҳам қовушқоқликнинг пасайиши ишқаланадиган қисмларнинг эскириши туфайли ёқилғи қурилмаурасининг иши ёмонлашувчи келтириб чиқаради, қовушқоқликни ҳаддан ортиқ камайтириш ярамайди. ТС–1, Т–1, РТ реактив двигателларининг 20<sup>0</sup>С даги қовушқоқлиги 1/05–1,50 мм<sup>2</sup>/с дан кам бўлмаслиги керак, оғирлашган термостабил ёқилғиники эса 4,5 мм<sup>2</sup>/с юқори бўлмаслиги керак.

Ҳаво–реактив двигателлари учун мўлжалланган ёқилғининг муҳим эксплуатацион кўрсаткичи бўлиб кристалланиш бошланишининг ҳарорати ҳисобланади. Тезлиги товуш тезлигача бўлган самалётлар учганда баклардаги ёқилғи жадал равишда совуганлиги учун унинг қотиб қолишининг олдини олиш учун кристалланиш бошланишининг ҳарорати –55–65<sup>0</sup>С дан юқори бўлмаслиги керак.

Агар самолётларнинг ёқилғи бакларида ёқилғи жадал равишда совуса, ёқилғи етказиб берадиган системада эса тескариси у 150–250<sup>0</sup>С гача

исийди. Бу ҳароратларда алкенлар, смолалар, меркаптанлар парчаланиб совутиш юзасини ифлослайдиган, фильтр ва форсункаларда тикилиб қоладиган ёқилғида эримайдиган чўкмаларни ҳосил қилади. Шунинг учун реактивли ёқилғиларга юқорироқ термик барқаролик шарти кўйилади, бунга эса ёқилғиларни тозалаш ва присадкалар киритиш билан эришилади.

2008 йилдан бошлаб Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида ҳозирги кунда «Боинг», «Аэробус» лар учун Джет–А–1 маркали авиацион ёқилғи ишлаб чиқарилмоқда. Ишлаб чиқарилаётган Джет–А–1 авиацион ёқилғи халқаро стандарт (Def Stan 91–91, ASTM Д 1655, ГОСТ Р 52050) лари талабларига тўлиқ жавоб беради.

## 17.4–§. Дизел ёқилғилар

Дизел двигателлари (дизеллар) ички ёнув двигателларининг бир кўринишидир. Уларда ёқилғининг алангаланиши поршен билан сиқиш ҳисобига юқори ҳароратгача қиздирилган ҳавога ёқилғини пуркаш натижасида содир бўлади. Дизел двигателлар тежамли иссиқлик двигателларга киради, улар ёқилғининг сарфи кам ва ФИКи карбюраторлиникига қараганда юқори. Дизеллар трактор, тепловоз, денгиз ва дарё кемаларда оғир вазнли юк автомобил ва автобусларда, кўчиб юрадиган электростанцияларда ўрнатилган.

17.4–жадвал

*Дизел ёқилғиларининг асосий хоссалари*

Кўрсаткичлар коми	Ёзги	Қишки	Арктика
Цетан сони (камида)	45	45	45
Фракция таркиби, ҳарорати (кўпи			
ёқилғининг 50 % қайнаб буғланиши	280	280	255
ёқилғининг 90 % қайнаб буғланиши	360	340	330
20 °С даги кинематик қовушоқлиги, мм <sup>2</sup> /с	3,0... 6,0	1,8.. .5,0	1,5...4,0
Хиралашиш ҳарорати (кўпи билан), °С:			
паст иқлим зонаси учун	– 5	– 25	—
совуқ иқлим зонаси учун	—	– 35	—
Қотиш ҳарорати (кўпи билан), °С:			
паст иқлим зонаси учун	– 10	–35	—
совуқ иқлим зонаси учун	—	– 45	– 55
Чақнаш (ўт олиш) ҳарорати (камида), °С	40	35	30
Олтингугурт миқдори (кўпи билан), %			

I турдаги ёнилғи учун	0,2	0,2	0,2
II турдаги ёнилғи учун	0,5	0,5	0,4
Ҳақиқий смолалар миқдори (кўпи билан), мг/100 см <sup>3</sup>	40	30	30
Кислоталиги, мг КОН/100 г (кўпи билан)	5	5	5
Йод сони, г/100 г ёнилғида (кўпи билан) *	6	6	6
Кул, % (кўпи билан)	0,01	0,01	0,01
10% қолдиқнинг коксланиши, % (кўпи билан)	0,3	0,3	0,3
Филтрланиш коэффициентлари, (кўпи билан)	3	3	3
Механик аралашмалар миқдори	йўқ	йўқ	йўқ
Сув миқдори	йўқ	йўқ	йўқ
20°С ҳароратдаги зичлиги	860	840	830
Сувда эрийдиган кислота ва ишқорлар	йўқ	йўқ	йўқ
Мис пластинкада синаш	чидайди	чидайди	чидайди

Ҳозирги вақтда тезюарар дизеллар ва ер усти ҳамда кема техникасининг газотурбинли двигателлари учун Ё (ёзги), Қ (қишги), А (арктик) навли ва ўрта айланишли ва кам айланишли ДТ ва ДМ маркали дизел учун мотор ёқилғисини ишлаб чиқаради.

Дизел ёқилғилар 180–360 °С оралиғида ҳайдаладиган нефтнинг ўртача дистиллятли фракциялардан, каталитик крекинг ва гидрокрекингнинг энгил газойлларидан таркиб топган.

Ҳозирги вақтда қайнаш ҳароратининг охири 380–400 °С бўлган ёқилғи синовдан ўтди ва ишлатишга рухсат этилди, дизел ёқилғиси таркибига кокслаш ва термик крекингнинг бойитилган газойлларини жалб қилиш бўйича ишлар олиб борилаёпти.

Дизел ёқилғиларнинг асосий эксплуатацион характеристикалар бўлиб алангаланиш, фракцион таркиб, қовушқоқлик, коксланиш, алангаланиш, лойқаланиш, қотиш ҳароратлари, смолали ва коррозион– фаол моддаларнинг миқдори ҳисобланади.

**Алангаланиш.** Дизелли двигателларда ёқилғи сиқилган ва иситилган ҳавога катта босим остида пуркалади. Ёқилғининг майда заррачалари буғ ҳолатига ўтиб ҳавода тарқалади. Бир оз вақтида сўнг ёқилғи ўз–ўзидан алангаланиб, ёниб тугайди.

Пуркаш бошланиши ва ёқилғини ўз–ўзидан алангаланиши орасидаги вақт ўз–ўзидан алангаланишнинг сақланиб қолиш даври дейилади. Бу давр турли ёқилғиларда бир хил эмас. Баъзи ёқилғилар пуркалгандан сўнг ўша заҳотиёқ алангалади, бошқалари – бир оз вақт ўтгандан кейин. Биринчи ҳолда ёқилғининг ёниш доимий тезлик билан ошади ва ҳосил

бўлган газларнинг поршен устидаги босими бир меъёрда ўсади. Иккинчи ҳолда цилиндрга кўп миқдордаги ёқилғи келиб тушишига улгуради, у бир вақтда алангаланади, ёниб тугаш портлаш характериға эға, газларнинг босими эса бир зумда сакраш билан ошади. Бу ҳодиса ўзининг ташқи кўринишлари билан детонацияни эслатади ва уни қаттиқ иш атайдилар.

Алангаланишнинг сақланиб қолиш вақти оксидланиши жараёнларининг аланга олди характери билан белгиланади. Ҳаволи – ёқилғили аралашмада қанча оксидланиш маҳсулотлари (пероксидлар, альдегидлар, кетонлар) кўп тўпланса, шунча ўз–ўзидан алангаланишнинг сақланиб қолиш даври кам бўлади.

Дизел ёқилғининг бегона ёндириш манбаининг иштирокисиз алангаланиши учун унинг ўз–ўзидан алангаланиш ҳарорати цилиндрда сиқилган ҳаво қизийдиган ҳарорат ( $500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) дан паст бўлиши керак. Энг юқори ўз–ўзидан алангаланиш ҳароратиға қисқа ён занжирли аренлар ( $\approx 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), энг пастига эса алканлар эғадир.

Айтиб ўтилганлардан хулоса қилиш мумкинки, энг яхши ўз–ўзидан алангаланишға кўп алканларни ва кам аренларни сақлаган дизел ёқилғилар эға; бу ёқилғиларда ўз–ўзидан алангаланишнинг сақланиб қолиш давриға ўз–ўзидан алангаланиш ҳарорати пастдир.

Дизел ёқилғиларнинг алангаланишини баҳолашда уларни эталон ёқилғилар билан солиштириб ёки кимёвий таркиби бўйича баҳолайдилар. Энг кўп қўлланиладиган баҳолаш усули бу цетан сонлар ёрдамида баҳолашдир.

### 17.5–жадвал

*Дизел ёқилғиларнинг таркибига кирувчи индивидуал углеводородларнинг цетан сонлари*

<i>Алканлар C<sub>12</sub></i>		8–Гексилпентадецен	47,3
Додекан	72,0	<i>Циклоалканлар</i>	
3–Этилдекан	46,5	Метилдодецилциклогексан	70,0
4,5–Диэтилоктан	20,2	Циклогексилдиметилдодецилметан	57,0
<i>Алканлар C<sub>13</sub></i>		<i>Бициклоалканлар</i>	
2,5–Диметилундекан	58,0	Декалин	48,2
4–Пропилдекан	39,5	Бутилдекалин	31,6
<i>Алканлар C<sub>16</sub></i>		октилдекалин	30,7
Гексадекан (цетан)	100,0	<i>Тетралин гомологлари</i>	
7,8–Диметилтетрадекан	40,5	диоктилтетралин	25,4

<i>Алканлар C<sub>18</sub></i>		трет–Бутилтетралин	16,6
7,8–Диэтилтетрадекан	67,5	Пропилтетралин	7,9
9–Метилгептадекан	66,0	<i>Бензол гомологлари</i>	
5,6–Дибутилдекан	29,8	Додецилбензол	58,0
<i>Алканлар C<sub>20</sub></i>		Пропилоктилфенилметан	42,0
9,10– Диметилоктадекан	59,5	Фенилдигексилметан	40,3
<i>Алканлар C<sub>21</sub></i>		Гептилбензол	35,0
8–Гексилпентадекан	83,0	Октилбензол	31,6
<i>Алканлар C<sub>24</sub></i>		Гексилбензол	26,3
9–Гептилгептадекан	87,5	Нонилбензол	4,4
9,10– Дипропилоктадекан	47,3	<i>Нафталин гомологлари</i>	
<i>Алкенлар C<sub>14</sub></i>		октилнафтали	17,5
тетрадецен	79,0	Диметилнафталинметан	17,5
<i>Алкенлар C<sub>16</sub></i>		Метилдибутилнафталинметан	12,3
5–Бутил–4–додецен	45,6	Бутилнафталин	6,2
8–Пропилпентадецен	28,0	$\beta$ –трет–Бутилнафталин	3,5
<i>Алкенлар C<sub>21</sub></i>		$\alpha$ –метилнафталин	0

Цетан сони деб, стандарт шароитларда солиштирганда текширилаётган ёқилғининг ўз–ўзидан алангаланишига тенг (эквивалент) цетаннинг  $\alpha$ –метил–нафталин билан аралашмасидаги цетан (гексадекан) C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> нинг фоиздаги (ҳажм бўйича) миқдориغا айтилади. Гексадеканнинг цетан сони 100 га тенг,  $\alpha$ –метил–нафталинники– 0.

Келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики нормал тузулишли алканлар энг юқори октан сонларига эга; тармоқланган алканларнинг цетан сонлари пастроқдир; шу билан бирга у ён занжирларнинг сони ошиши билан пасаяди. Молекулада кўш боғ бўлса ҳам цетан сони камаяди. Бициклик углеводордлар нафталин гомологлари энг ёмон алангаланиш хосаларига эга; бензол гомологларида цетан сонлари бирмунча юқорироқдир. Циклоалканлар ва бициклоалканлар алангаланиш хосалари бўйича алканлар билан аренлар орасидаги оралик ҳолатини эгалайди.

Дизелларни нормал ишга тушириш ва силлиқ ишлаши цетан сони 45 дан паст бўлмаган ёқилғиларни ишлатиш билан таъминланади. Дизел ёқилғиларнинг цетан сонларини ошириш учун алангаланиш олди оксидланишини ва ўз–ўзидан алангаланишини сақлаб турадиган даврини тезлаштирилган турли присадкаларни қўллаш мумкин.

**Фракцион таркиби.** Дизел ёқилғисининг фракцион таркиби ёниш тўлиқлигига пуркаш шароитига, чиқиндининг тутунланувчанлиги, қурум

ҳосил бўлишининг даражаси. Енгил фракцияларнинг миқдори кўп бўлганда ёниш босими ошади, двигател қаттикроқ ишлайди. Шу вақт ўзида ёқилғининг оғирлашиши пуркаш шароитини ёмонлайди, ишчи аралашманинг ҳосил бўлиш тезлигини пасайтиради, ортиқча туташга ва двигател тежамлилигининг пасайишига олиб келади. Оптимал фракцион таркиб дизелларнинг конструктив хусусиятлари ва улар ишлатиш шароитлари билан белгиланади. Стандарт томонидан дизел ёқилғисига 50 % ва 96 % ҳайдаш ҳароратлари қўйидаги чеклашлар ўрнатилган (тегишли равишда): ёзги дизел ёқилғи учун 280 °С ва 360 °С дан юқори эмас; қишги дизел ёқилғи учун 280 °С ва 340 °С дан юқори эмас; арктик дизел ёқилғи учун 255 °С ва 330 °С дан юқори эмас.

**Қовушқоқлик, қотиш ва лойқаланиш ҳароратлари.** Бу кўрсаткичлар билан ёқилғини двигател цилиндрларига етказиш шароитини белгилайдилар, қовушқоқлик билан эса пуркаш шароитларини ҳам. Кам қовушқоқли паст ҳароратларда қотадиған дизел ёқилғиси ҳатто манфий ҳароратларда ҳам қувурлар, фильтрлар, насос ва форсункаларда яхши оқувчанликга эга; у анча бир жинслироқ ва майин пуркалади, шу туфайли буғланиш ва ёниш шароитлари яхшиланади. Аммо қовушқоқлиги жуда паст бўлган ёқилғини ишлатганда двигателларнинг тез эскириш хавфи ошади. 20 °С да дизел ёқилғиларининг қовушқоқлиги 1,8 – 6,0 мм<sup>2</sup>/с ни ташкил қилади. Кам айланишли стационар дизелларда ёнишга етказилишидан олдин ёқилғи иситилиши мумкин, бу ҳолда қовушқоқлиги анча юқори бўлган ёқилғиларни қўллайдилар (50 °С даги қовушқоқлик 20– 130 мм<sup>2</sup>/с).

Очиқ ҳавода ишлайдиган двигателлар учун ёқилғининг кўрсаткичлари бўлган ҳаракатчанлигини тўлиқ йўқотишни характерлайдиган қотиш ҳарорати ва ёқилғида парафиннинг биринчи кристаллари пайдо бўлган ҳарорат лойқаланиш ҳарорати катта аҳамиятга эга. Лойқаланиш ҳарорати юқори бўлган ёқилғилардан фойдаланганда ёқилғини механик қўшимчаларда тозалашда қўлланиладиган фильтрларнинг парафин кристаллари билан тиқилиши хавфи бор. Дизел ёқилғиларнинг турли турлари учун қотиш ҳарорати бўйича стандарт томонидан қўйидаги талаблар қўйилган: ёзги учун –10 °С дан юқори эмас, қишгиси учун –35 °С дан юқори эмас ва совуқ иқлим зонада –45 °С дан юқори эмас, арктик учун –55 °С дан юқори эмас.

**Фильтрланиш.** Охириги йилларда дизел двигателларда нафис тозаланган қоғоз фильтрларни қўллайдилар. Шу сабабли дизел ёқилғиларнинг тозалигига талаблар ошди ва фильтрланувчанлик коэффиценти киритилди. Фильтрланувчанлик коэффицентини махсус асбобда аниқланади. Бу асбобда фильтр орқали ёқилғининг маълум ҳажмлари бирин–кетин ўтганда фильтрнинг ўтказувчанлик қобилятининг



ўзгаришини ўлчайдилар. Бу кўрсаткич ёқилғининг кейинги 2 мл нинг филтрланиш давомийлигининг аввалги 2 мл нинг филтрланиш давомийлигига нисбати бўлиб ҳисобланади. Дизел ёқилғиларнинг филтрланувчанлик коэффиценти 3 дан катта бўлмаслиги керак. Филтрланиш коэффиценти куйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:  $E_o = T_{10}/T_1$  бу ерда  $T_{10}$ – охирги 2 мл учун кетган вақт,  $T_1$ –дастлабки оқиши. Нафтен кислоталар маълум миқдорда филтрланишни камайтиради. Филтрланиш сувли муҳитда жуда ёмонлашади сабаби нафтен кислота сув билан совунларни ҳосил қилиб чўкма ҳосил қилади.

**Олтингугуртли бирикмаларнинг миқдори.** Олтингугуртли бирикмаларни сақлаган дизел ёқилғилар ёнганда олтингугурт оксидлари ( $SO_2$  ва  $SO_3$ ) ҳосил бўлади, улар намлик иштирокида поршенли ҳалқаларнинг ва цилиндр гилзаларининг кучли коррозия эскиришини вужудга келтиради. Бундан ташқари, сульфат ангидрид сурков мойининг барқарор бўлмаган компонентларининг полимерланишига ёрдам беради, бу эса двигателларнинг иссиқ қисмларида қаттиқ қатламларнинг ҳосил бўлишига ва поршенли ҳалқаларнинг куйишига сабаб бўлади. Дизел ёқилғиларининг гидротозалаш жараёнини ҳамма жойда татбиқ қилиниши натижасида улардаги олтингугуртнинг миқдори 0,2– 0,5 % гача пасаяди.

## 17.5–§. Газтурбинли, печ ва қозонхона ёқилғилари

*Газотурбинли ёқилғини* оддий ҳайдаш, кокслаш ва термик крекинг дистиллятларидан тайёрлайдилар. Уни стационар газотурбинли ва буғ газли энергетик қурилмаларда ҳамда сув транспортининг газтурбинли қурилмаларида қўллайдилар. Бу ёқилғининг қовушқоқлиги  $50^{\circ}C$  да  $3^{\circ}BU$  дан юқори бўлмаслиги керак, коксланувчанлиги – 0,5 %, олтингугуртнинг миқдори – 1,0 %.

*Печ ёқилғиси* маиший мақсадларда қўлланиладиган махсус печларда ёқиш учун мўлжалланган. Уни оддий ҳайдашнинг ва иккиламчи жараёнларнинг дистиллятли фракцияларидан тайёрлайдилар; хоссалари жиҳатидан у кўп ҳолларда ёзги дизел ёқилғисига ўхшайди.

*Қозонхона ёқилғиси* (мазутларни) иссиқлик электростанцияларининг, кема қурилмаларининг, турли саноат печларининг буғли қозонлари учун ишлатадилар. У нефтни оддий ҳайдаш, қолдиқларидан каталитик крекинг, кокслаш ва гидрокрекингнинг оғир газойлларидан олинган крекинг – қолдиқдан мойларни қайта ишлашдан ҳосил бўлган чиқиндилардан (экстрактлардан, асфальтлардан) ва нефт кимёсининг оғир қолдиқларидан таркиб топган. Қозонхона ёқилғисининг қовушқоқлигини пасайтириш керак бўлса, унда қолдиқларга 20– 25 % гача газойлли (дизелли) фракциялардан қўшадилар.

Мазутларнинг 2 хил турини ишлаб чиқарадилар: ўтхона учун (40 ва 100 турлари) ва флот учун (Ф–5, Ф–12 турлари).

Мазутларнинг эксплуатацион хоссаларини характерлаш учун қуйидаги кўрсаткичларни қўллайдилар: зичлик, қовушқоқлик, қотиш ва алангаланиш ҳароратлари, кулланиш, сув ва олтингугуртнинг миқдори. Қовушқоқлик ёқилғининг пуркалиш шароитини, унинг ёниш тўлиқлигини характердайди. Мазутнинг қовушқоқлиги ва қотиш ҳарорати тўғрисидаги маълумотлардан фойдаланиб ёқилғини қуйиш ва уни ёқиш жойига етказиб беришини таъминлаш учун у ёки бу тадбирларни амалга оширадилар. Ўтхона мазутларнинг қовушқоқлиги 6–16 °ВУ дан (80 °С да), флот мазутлариники эса – 4–12 °ВУ дан (50 °С да) ошмаслиги керак. Ўтхона мазутларининг қотиш ҳарорати 10–25 °С дан юқори бўлмаслиги керак, флот мазутлариники эса –7–8 дан юқори бўлмаслиги керак.

Ёқилғининг кулланиши унинг ишлаб чиқариш технологиясига боғлиқ бўлади – конларда ва нефт заводларида нефтни тайёрлашда уни тузсизлантириш даражасига, қолдиқларни катализатор чанги ва реагентлардан тозаланиш даражасига. Ванадий, никель ва бошқа оғир металлларнинг тузларини сақлаган суюқ қозонхона ёқилғиларининг кули қозон, экономайзер ва бошқа жиҳозларнинг юзасида тўпланиб қозонхона жиҳозларнинг таъмирлаш муддатини камайтиради. Мазутларнинг кулланиши 0,05–0,14 % дан юқори бўлмаслиги керак.

## **17.6–§. Суюқлантирилган газлар**

Коммунал–маиший мақсадда ишлатиладиган углеводородли суюқлантирилган газлар нефтни бирламчи ҳайдаш, каталитик крекинг, газфракционирлаш, каталитик риформингларда олинган пропан ва бутан асосида ишлаб чиқарилади. Саноат томонидан  $C_3$  углеводородларнинг миқдори 75 % дан кам бўлмаган техник қишги пропан ва бутаннинг аралашмаси (АПБТҚ),  $C_4$  углеводородларининг миқдори 60 % дан кўп бўлмаган пропан ва бутаннинг ёзги аралашмаси (АПБТЁ) ҳамда бутан ва бутиленларнинг миқдори 60 % кам бўлмаган техник бутан (ТБ) ишлаб чиқарилмоқда.

## **17.7–§. Нефт мойлари**

Нефт мойларнинг асосий вазифаси турли механизм, станоклар, двигателлар, машиналарнинг ҳаракат қилувчи қаттиқ юзалари орасидаги ишқаланишини камайтириш шу туфайли уларнинг эскиришини олдини олишдир. Мойли сурков мавжуд бўлганда металл юзаларининг қуруқ ишқаланиши қовушқоқ суюқлиқ катламларининг ўзаро ишқаланиши

билан алмаштирилади. Мой ва суркаладиган юза материаллари молекулари ўзаро илашиш кучидан юқори бўлади, бу натижасида металл юзасида сурков материалнинг мустаҳкам қатлами ҳосил бўлади. Бундай қатламнинг борлиги куруқ ишқаланишдан мустасно бўлади, суёқ сурковнинг қатламлар орасидаги ишқаланиш коэффицентидан бир неча ўн марта кичик бўлганлиги учун бу ишқаланиш кучларини енгишда энергетик сарфлар сурковлар ишлатилиши натижасида анча камаяди.

Нефт мойлари нохуш аралашмалардан тозаланган суёқ юқори ҳароратда қайнайдиган аралашмадан иборат. Нефт мойларини баъзан маъданли (минерал) деб атайдилар, бу уларни кўп босқичли синтез билан олинган органик моддалардан иборат бўлган синтетик мойлардан фарқ қилиш учун айтилган. Нефтдан минерал мойларни ажратиб олиш усулига қараб уларни дистиллятли, қолдиқли ва кимёвий бирикмаган, яъни дистиллятли ва қолдиқли компоненларни аралаштириш билан ҳосил қилинадиганларга бўлинади.

Тозалаш усулига қараб мойларни қуйидагича фарқланади: тозаланмаган (нефтни бевосита ҳайдашда ҳосил қилинган), ишқорли ювилганлар, кислотали–ишқорли, кислотали–контактли, селектив ва адсорбцион тозалашники, гидрокрекингникига бўлинадилар.

Ишлатилиш соҳасига қараб нефт мойлар сурков ва махсусга бўланади. Ўз навбатида сурков мойларини индустриал, мотор, прокатли станлар учун мойлар, вакуумли, цилиндрлар учун, энергетик, трансмиссион, асбоблар учун, гидравликларга бўлинади.

Индустриал мойлар турли саноат жиҳозларини суркаш учун мўлжалланган. Барча индустриал мойларнинг навларида рақам 50 °С даги кинематик қовушқоқликнинг қийматини кўрсатади. Индустриал мойларнинг асосий гуруҳлари қуйидаги тавсифланган:

1) Серияси И бўлган умумий мақсадли мойларни (И–5А, И–8А, И–12А ва ҳоказолар) тўқимачилик машиналари, металл кесадиған станоклар, подшипниклар, назорат–ўлчов асбобларини суркаш учун ишлатадилар; станокли жиҳозлар ва автоматик линияларнинг гидравлик системаларида ишчи суёқликлар сифатида ҳамда технологик эҳтиёжлар (чармларни ёғлаш, пластик сурковларни тайёрлаш, атир упа кремлари ва бошқалар) учун ишлатилади; бу мойларда присадкалар йўқ, уларнинг қовушқоқлиги 4–5 дан (И–5А) 90–118 гача (И–100А) мм<sup>2</sup>/с бўлади.

2) Юқори тезликли механизмлар учун мойларни (ИГП–4, ИГП–6 ва б.к.) турли станокли жиҳозларни, тишли, червячли (чувалчангли) ва винтли узатмларни суркаш учун қўлайдилар; уларда турли присадкалар бор (антиоксидловчи, эскиришга қарши, антикоррозион).

3) Саноат жиҳозларининг гидравлик системалари учун мойларни (ИГП –18, ИГП–30, ИГП–72, ИГП–91) станоклар, автоматик линиялар,

пресслар, редукторларнинг мустаҳкам ишлашини таъминлаш учун қўллайдилар.

4) *ИРn* ва *ИСn* серияли мойлар тишли узатмалар ва червячли механизмларни суркашга хизмат қилади; *ИТП* серияли мойлар эса оғир юкланган редукторларни ва тезликлар қутисини суркаш учун.

5) *ИНСn* ва *ИГНСn* серияли мойларни таойишни йўналтирувчилар учун қўллайдилар.

6) Телеграф мойи ва *Л* ҳамда *Т* сепараторли мойларни махсус соҳаларда қўллайдилар.

Сурков мойларнинг муҳим гуруҳини карбюратор, автотрактор, дизел ва авиацион двигателлар учун мотор мойлар ташкил этади.

17.6–жадвал

Мотор мойларнинг қовушқоқлик синфи

Қовушқоқ синфи	100 <sup>0</sup> С да қовушқоқлик чегараси мм <sup>2</sup> /с		– 18 <sup>0</sup> С да қовушқоқликнинг максимал қиймати мм <sup>2</sup> /с.
	кам эмас	кўп эмас	
3 <sub>3</sub>	3,8	–	1250
4 <sub>3</sub>	4,1	–	2600
5 <sub>3</sub>	5,6	–	6000
6 <sub>3</sub>	5,6	–	10400
6	5,6	7,0	–
8	7,0	9,5	–
10	9,5	11,5	–
12	11,5	13,0	–
14	13,0	15,0	–
16	15,0	18,0	–
20	18,0	23,0	–
3 <sub>3</sub> \8	7,0	9,5	1250
4 <sub>3</sub> \6	5,6	7,0	2600
4 <sub>3</sub> \8	7,0	9,5	2600
4 <sub>3</sub> \10	9,5	11,5	2600
5 <sub>3</sub> \14	13,5	15,0	6000
6 <sub>3</sub> \10	9,5	11,5	10400
6 <sub>3</sub> \16	15,0	18,0	10400

Қовушқоқлигига қараб мотор мойлари синфларга бўлинади. Мойнинг навида 100<sup>0</sup>С даги кинематик қовушқоқликнинг қиймати кўрсатилади; қуюқлаштирилган мойлар учун қўш навлаш мавжуд: суратда – 18<sup>0</sup>С даги қовушқоқлиги, махражда – 100<sup>0</sup>С даги қовушқоқлиги, “з” индекси қуюқлаштирадиган присадканинг борлигини билдиради.

Эксплуатацион хоссалига қараб мотор мойларни гуруҳ ва гуруҳчаларга бўлиш кўзда тутилган. Тегишли гуруҳ ва гуруҳчаларнинг мойларини двигателларнинг алоҳида турлари учун қўллайдилар:

А Форсирланмаган карбюраторли ва дизелли двигателлар.

ББ<sub>1</sub> Камфорсирланган карбюраторли двигателлар.

Б<sub>2</sub> Камфорсирланган дизелли двигателлар.

В

В<sub>1</sub> Ўртача форсирланган карбюраторли двигателлар.

В<sub>2</sub> Ўртача форсирланган дизелли двигателлар.

Г

Г<sub>1</sub> Юқори форсирланган карбюраторли двигателлар.

Г<sub>2</sub> Юқори форсирланган дизелли двигателлар.

Д

Юқори форсирланган оғир шароитларда ишлайдиган устидан пуфланадиган дизелли двигателлар.

Е

Олтингугуртнинг миқдори кўп бўлган оғир ёқилғида ишлатадиган лубрикатли сурков системаси билан ишлайдиган камайланмали дизелли двигателлар.

Автомобилларнинг карбюраторли двигателлари учун мойларни селектив (танлаб) тозалашнинг дистиллятли ёки аралаш мойлари асосида ишлаб чиқарадилар. Қовушқоқлиги бўйича 6 синф (6, 8, 10, 12, 4<sub>3</sub>\6, 6<sub>3</sub>\10) ва 4 гуруҳ (А<sub>1</sub>, Б<sub>1</sub>, В<sub>1</sub>, Г<sub>1</sub>) мойлар ишлаб чиқарадилар. А гуруҳ мойларида (М–6А, М–8А) ювувчи, антиоксидловчи ва депрессорли присадкалар мавжуд, В<sub>1</sub> гуруҳ мойларида (М8В<sub>1</sub>, М4<sub>3</sub>\6В<sub>1</sub>) юқори самарадорли присадкаларнинг комплекси сақланади, бу мойлар барча мавсумларда ишлатишга мўлжалланган.

Дизел мойлари қаторига турли гуруҳ ва гуруҳчаларга мансуб бўлган 50 дан ортиқ нав киради. Ишлатилиш шароитига қараб бу мойларнинг эксплуатацион характеристикалари кенг оралиғида ўзгаради, масалан қовушқоқлик 100 °С да 8–20 мм<sup>2</sup>/с ташкил қилади. Тез юрар дизеллар учун МТ–16п, МТ–8п, камфорсирланган транспортли дизеллар учун – М–8В<sub>2</sub>, М–10В<sub>2</sub>, М–10В<sub>2</sub>С, М–8Г<sub>2</sub>к, М–10Г<sub>2</sub>к мойлар мўлжалланган. Дизел мойларнинг қотиш ҳарорати –10 дан –43 °С гача, қовушқоқлик индекси – 80 дан 100 гача ўзгаради.

Авиацион сурков мойлар поршенли ва газ турбинли двигателлар учун мўлжалланган мойларга бўлинади. Поршинли двигателларда селектив тозалашнинг МС–14 ва МС–20 мойларини, кислотали тозалашнинг МК–22 мойини; турбореактив двигателларда фенолли тозалашнинг МС–6 ва МС–8 мойларини, ёғ кислоталарнинг мураккаб эфирлари асосида олинган Б–3В, 36/1КуА синтетик мойларини ишлатадилар. Турбовинтли

двигателлар учун МК–8 ваМС–20 (ёки МС–20с) мойларидан тйёрланадиган аралашмаларни ҳамда ВНИИНП–7 синтетик мойни қўллайдилар. Бу мойлар қуюқлаштирувчи, эскиришга қарши ва антиоксидловчи присадкаларни сақлайди.

Прокатли стан учун мойлар тишли узатмани ва суюқликли ишиқаланиш подшипникларини суркаш учун мўлжалланган. Прокатли станлар учун мойларни П–28, ПС–28, П–8П маркалари ишлаб чиқаралади (рақамлар – 100 °С даги мм<sup>2</sup>/с ўлчалган қовушқоқлик).

Вакуумли мойлар вакуумли насосларнинг ишчи суюқликлари сифатида қўлланилади; тор фракцион таркиб билан, кичик буғланиш билан ва тўйинган буғларнинг паст босими билан фарқ қилади, ВМ–1, ВМ–3, ВМ–4, ВМ–5, ВМ–6 маркалари ишлаб чиқарилади.

Цилиндр мойлари буғ машиналарининг иссиқ қисмларини суркаш учун мўлжалланган; тўйинган буғдан фойдаланиб ишлайдиган машиналарда 11 та ва 24 та енгил мойларни, ўта исиган ишчи тана бўлган машиналарда эса – 38–52 оғир мойларни қўллайдилар (рақамлар – 100 °С да мм<sup>2</sup>/с ўлчанган ўртача қовушқоқлик).

Энергетик мойлар қуйидагиларга бўлинади:

а) буғли, гидравлик ва газ турбиналар, турбонасослар, турбокомпрессорлар, турбоагрегатларни меъёрлаштириш системаларининг подшипникларини суркаш ва совутиш учун мўлжалланган; бу машиналарда ишлатилган мойларни алмаштириш мураккаб операция бўлиб ҳисобланади, шунинг учун турбин мойлари оксидланишга қарши барқарор бўлиши, коррозияланиш ва оксидланиш маҳсулотларини ажратиб чиқармаслиги керак; Тп–22, Тп–30, Тп–46, Т<sub>22</sub>, Т<sub>30</sub>, Т<sub>46</sub>, Т<sub>57</sub> мойлар ишлаб чиқарилади (рақамлар – 50 °С даги мм<sup>2</sup>/с да ўлчанган қовушқоқлиги, «п» ҳарфи – присадка).

б) компрессор мойлари компрессорли машиналарнинг цилиндр ва клапанларини суркаш учун ва сиқиш камераларини герметизация қилиш учун зичлаштирувчи муҳит сифатида хизмат қилади; К–8<sub>3</sub>, К–12, К–19, КС–19, К–28 мойларни поршенли ва ротацион машиналарда, ХА (фригус), ХА–23, ХА–30, ХФ–12–16 ва бошқа мойлар–совутувчи компрессорлар учун қўллайдилар; нефт фракцияларини чуқур тозалаш натижасида оладилар;

в) электроизоляцияцион мойлар электр жиҳозларнинг ток ташувчи қисмларнинг изоляциясини таъминлайди, иссиқликни чиқариб юборувчи муҳит бўлиб хизмат қилади; бу гуруҳга Т–750, Т–1500, ТКп трансформатор; КМ–25, МН–4 кабел; конденсатор мойлари киради.

Трансмиссион мойлар узатиш кутисининг тишли илашишларида, картернинг илашишларида, транспорт машиналарининг орқа кўприги ва рулли бошқаришларида қўлланилади; улар бошқа механизмлардаги

ишқаланишидан ҳам каттироқ шароитдаги ишқаланишида ҳароратнинг кенг оралиғида (–50 дан 100 гача ва ундан юқори) ишлайдилар. Трансмиссион мойларни присадкасиз (ТС–14,5) эскиришга қарши (ТЭп–14,5) ва тирналишга қарши (ТСП–10, ТСЗп–8) присадкали қилиб ишлаб чиқарадилар.

Ўқ мойлари темир йўл вагонлари ва тепловозларнинг ғилдиракли жуфтлар ўқлари, подшипниклари ва бошқа ишқаланиш тугунларини суркаш учун хизмат қилади. Ўқ мойлари Ярег ва баъзи Эмбен нефтларнинг тозаланмаган мазутлари бўлиб ҳисобланади. Ўқ мойларининг Ё (ёзги), Қ (қишги), Ш (шимолли) маркаларини ишлаб чиқарадилар.

Асбоб мойлари назорат–ўлчов асбобларини (МВП мойи), ҳисоблаш аналитик машиналари (ПАРФ–1), микроэлектродвигателлари, соат механизмларини суркаш учун мўлжалланган.

Гидравлик системалар учун ишчи суюқликлар (гидравлик мойлари) мақсадига қараб учиш қурилмаларининг гидросистемалари учун (МГЕ–4А, РМ, ЛЗ–МГ–2), ҳаракатдаги ер усти (ВМГЗ) ва кема техникаси учун, гидротормозли ва амортизаторли суюқликларга бўлинади. Гидравлик мойлар присадкасиз, қуюқлаштирувчи присадкалар, коррозияланиш ва оксидланиш ингибиторларини қўшиб ишлаб чиқарилиши мумкин.

Махсус мойлар гуруҳига технологик (ютувчи, висцинли, нафтенли ва ҳ.к.) ва оқ (вазелинли ва атир–упа) мойлар киради.

Нефт сурков мойларининг асосий эксплуатацион характеристикалари бўлиб қовушқоқ – ҳароратли хоссалари, паст ҳароратлардаги ҳаракатчанлик, оксидланишга қарши барқарорлик.

**Қовушқоқлик.** Сурков мойларининг қовушқоқлигига қўйиладиган талаблар жуда турлича: улар ишқаланадиган юзаларнинг ҳаракат тезлиги ва характериға, солиштирма юкламаларига боғлиқ бўлади. Масалан, автомобил мойларининг қовушқоқлиги 6–12 мм<sup>2</sup>/с ни ташкил қилади, резина саноатининг машиналари подшипникларини суркаш учун эса қовушқоқлиги 175–220 мм<sup>2</sup>/с бўлган мой зарур (иккала қиймат ҳам 100 °С да).

Бирта нефтнинг ўзидан олинган мойли фракцияларнинг қовушқоқлиги фракциялар ҳайдалишининг ҳарорат чегаралари ошиши билан ошади. Ҳар хил ёки бир хил нефтнинг ўзидан олинган, аммо ҳар хил усуллар билан тозаланган ҳайдаш чегаралари бир хил бўлган фракцияларнинг қовушқоқлиги бир хил бўлмаслиги мумкин. Қовушқоқлик мойли фракцияларнинг углеводородли таркибига боғлиқ бўлади, у ўз навбатида нефтнинг кимёвий таркиби ва кераксиз компонентлардан қутулиш усули билан аниқланади.

Энг кичик қовушқоқликка эга  $C_{20}$ – $C_{25}$  алканларнинг қовушқоқлиги  $50^{\circ}C$  да  $7$ – $9$  мм<sup>2</sup>/с ни ташкил қилади. Мойли фракциялардан алканларни йўқотиш мойларнинг қовушқоқлигини оширади. Тармоқланган алканлар қовушқоқлиги жиҳатидан нормал алканлардан фарқ қиладилар. Циклоалканлар ва аренларнинг қовушқоқлиги алканларникига қараганда анча юқори, бунинг устига аренларнинг қовушқоқлиги циклоалканларнинг қовушқоқлигига қараганда юқори. Мойли фракциялардан аренлар ва циклоалканли аренларни чиқариб юборганда мойлар қовушқоқлигининг пасайиши кузатилади.

**Қовушқоқли–ҳароратли хоссалари.** Ҳароратнинг кенг оралиғида ишлайдиган мойлар учун, хусусан мотор мойлар учун, қовушқоқли – ҳароратли хоссалар катта аҳамиятга эга. Ҳарорат пасайиши билан мойнинг қовушқоқлиги кескин кўтарилмаслиги керак, яъни қовушқоқликнинг ҳароратга боғлиқлик эгри чизиғи мумкин қадар қияроқ бўлиши керак.

Қовушқоқли–ҳароратли хоссаларни баҳолаш учун иккита кўрсаткич; қовушқоқлик коэффиценти ва қовушқоқлик индексини қўллайдилар. Қовушқоқлик коэффиценти мойнинг  $50$  ва  $100^{\circ}C$  да ёки текшириладиган мойнинг ишлаш ҳарорати оралиғининг чеккадаги қийматларига тўғри келадиган иккита бошқа ҳароратдаги кинематик қовушқоқликнинг нисбати бўлиб ҳисобланади. Қовушқоқлиги қияли ҳарорат эгри чизиғига эга бўлган мойларга қовушқоқлик коэффицентининг кичик қийматлари хосдир. Қовушқоқлик коэффиценти мойлар қовушқоқлигининг ҳароратга қараб ўзгариш эгри чизиғининг йўлини тўлиқ ифода этмайди ва шу сабабли у кенг оммалашмаган.

Мойларнинг қовушқоқли – ҳароратли хоссаларининг умум қабул қилинган баҳоланиши бу қовушқоқлик индекси бўйичадир (ҚИ). Бу кўрсаткич У. Дин ва Т. Дэвис томонидан таклиф қилинган, бу кўрсаткични синалаётган мой қовушқоқлигининг эталон мойлар қовушқоқлиги билан солиштириб формула бўйича аниқлайдилар (Сейболт секундларида  $38^{\circ}C$  да):

$$ҚИ = L - U/L - H \cdot 100$$

бу ерда  $L$  – асфальт–смолали нефтдан олинган юқори сифатли мойнинг қовушқоқлиги, мойларнинг қовушқоқлик индекси  $0$  га тенг деб олинган;  $U$ – текширилаётган мойнинг қовушқоқлиги;  $H$  – парафинли нефтдан олинган юқори сифатли мойнинг қовушқоқлиги, бу мойларнинг қовушқоқлик индекси  $100$  га тенг деб олинган.

МДХ да қовушқоқлик индекси махсус стандарт жадваллар бўйича мой  $50$  ва  $100^{\circ}C$  даги қовушқоқлигига қараб аниқланади.

Мойлар қовушқоқлиги мойларнинг ҳарорати ва углеводородли таркибига боғлиқ бўлади. Қовушқоқликнинг ҳароратга боғлиқлигининг



энг қия эгри чизиғи нормал алканларга хосдир. Улар ҚИ 200 дан юқори бўлади. Тармоқланган занжирли алканларда у пастроқ ва тармоқланиш даражаси ошиши билан камаяди.

Циклик аренлар ва циклоалканлар учун қуйидаги хусусиятлар хосдир:

– қовушқоқли – ҳароратли хоссалар ён алкилли занжирларда углерод атомлар сонининг молекуланинг циклик қисмидаги углерод атомлари сонига нисбати ошиши билан яхшиланади;

– углеводород молекуласида халқалар сони ошиши билан ҚИ камаяди;

– алкилалмашган бензол, циклогексан, нафталин ва декалинларнинг ҚИ молекуладаги углерод атомларнинг сонига деярли пропорционал равишда ошади;

– циклоалканлар аренларга қараганда яхшироқ қовушқоқли – ҳароратли хоссаларга эга.

Юқори қовушқоқли – ҳароратли хосалли мойларни олиш учун мойли фракциялардан максимал равишда смолали–асфальтен моддаларни чиқариб ташлаш, қисқа ён занжирли полициклик аренларни ажратиб олиш (тўлиқ эмас) керак. Мойларда алкилалмашган циклоалканлар, ён занжирда катта сонли углерод атомларини сақлаган аренлар ва циклоалканли-аренлар тўлиқ сақланган бўлиши керак.

**Паст ҳароратларда ҳаракатчанлик.** Паст ҳароратларда мойлар ҳаракатчанлигининг йўқолишига иккита сабаб бўлади: мой қовушқоқлигининг кескин ошиши ва қаттиқ углеводород кристалларидан таркиб топган тузилишларнинг мойда пайдо бўлиши. Биринчи ҳолда деярли ҳаракатсиз бўлишига қарамасдан мой Ньютон суюқлигининг барча хоссаларни сақлаб қолади. Иккинчи ҳолда у дисперсли (Ньютон суюқлиги бўлмаган) системаларга хос бўлган хоссаларга эга бўлиб қолади: мойнинг қовушқоқлиги силжиш тезлиги ва юклама юклатилган вақтга боғлиқ бўла бошлайди.

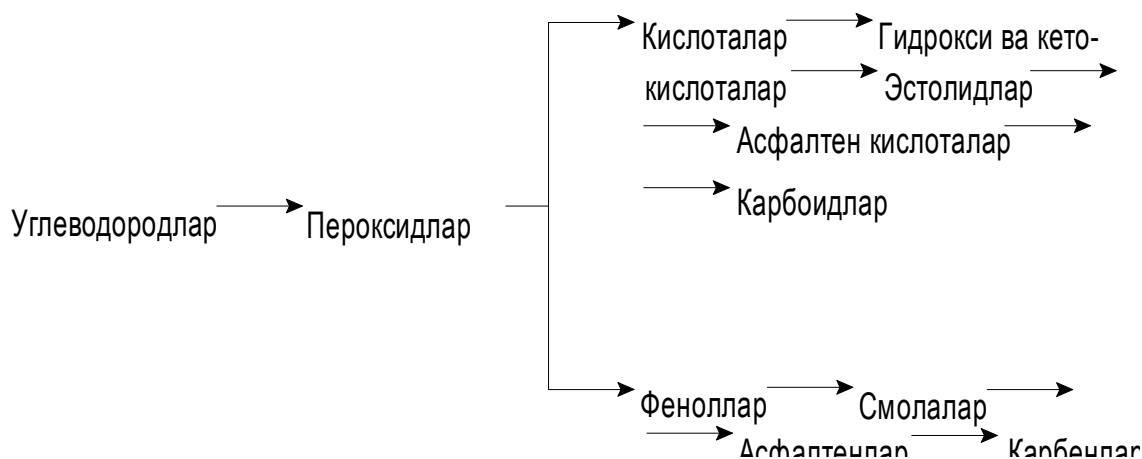
Паст ҳароратларда мойнинг қовушқоқлигини назорат қилувчи кўрсаткич бўлиб қотиш ҳарорати ҳисобланади. Автомобил ва дизел мойларнинг қотиш ҳарорати  $-10$  дан  $-40$  °С гача ўзгаради, турбореактив авиацион двигателларда қўлланиладиган мойлар учун  $-55$  °С дан юқори бўлмаслиги керак. Фракциялардан қаттиқ алканларни, полициклик аренларни ва қисқа занжирли циклоалканлиаренларни чиқариб туриб паст ҳароратларда қотадиган мойларни ҳосил қилинади.

**Сурковчи хусусияти.** Бир қатор ҳолларда сурков мойларини катта юкламалар ва кичик тезликлар бўлганда маълум қалинликдаги суркалган барқарор қатламни олиб бўлмайди. Шунинг учун металл юзасида жуда юпқа ( $0,1-1,0$  мкм) аммо мустаҳкам суркалган қатламни ҳосил қилиш имконияти катта аҳамият касб этади. Суркашнинг бу тури чегара суркаш

номини олган, мойларнинг эса бундай қатламни ҳосил қилиш қобилияти мойланганлик ёки сурковчи хусусият атамаси билан характерланади.

**Кимёвий барқарорлик.** Ишқаланиш тугунлари орқали жуда кўп марта айланадиган мойлар (турбинли, компрессорли, моторли ва ҳ.к.) учун асосий кўрсаткичлардан бири бўлиб ҳаво кислороди билан оксидланишга қарши барқарорлиги ҳисобланади. Мой компонентларининг оксидланиши жуда мураккаб жараён бўлиб унинг ривожланиши кимёвий ва биринчи навбатда мой углеводородли таркиби ҳамда фойдаланиш шароитига боғлиқ бўлади.

Кўрсатилишича углеводородлар оксидланишининг бирламчи маҳсулотлари бўлиб пероксидлар ҳисобланади, улар ўз навбатида парчаланиб бошқа кислород сақлаган бирикмаларга айланади. Сурков мойларида сақлаган углеводородлар оксидланиш жараёни асосан иккита йўналишда бориши мумкин:



Мойда кислородсақлаган бирикмаларнинг тўпланиши эксплуатацион хоссаларга зарар етказиш мумкин.

Аниқлашларича, кимёвий барқарорлиги жиҳатидан кичик ҳалқали циклоалкан ва аренлар ҳолда узун ён занжирли гибрид углеводородлар энг яхши хоссаларга эга.

Мойларнинг кислород таъсирига барқарорлигини қуйидаги кўрсаткичлар характерлайдилар; мойларнинг коррозия фаоллиги; мойларнинг оксидланишига умумий мойиллиги; лок ҳосил қилишга мойиллиги; ички ёнув двигателларда чўкма ҳосил қилишга мойиллиги. Бу кўрсаткичларни аниқлаш учун лаборатория ва мотор синовлари усуллариининг комплекси таклиф қилинган.

## 17.8–§. Парафинлар ва церезинлар

Бу гуруҳга суюқ ва қаттиқ парафин ва церезинлар киради. Суюқ парафинларни дизел фракцияларини карбамидли ёки адсорбцион депарафинлаб оладилар. Уларни оксилли–витаминли концентратлар, синтетик ёғ кислоталар ва сирт–фаол моддаларни олиш учун қўллайдилар.

Қаттиқ парафинларни дистиллятли мойли фракцияларни депарафинлаб оланади.

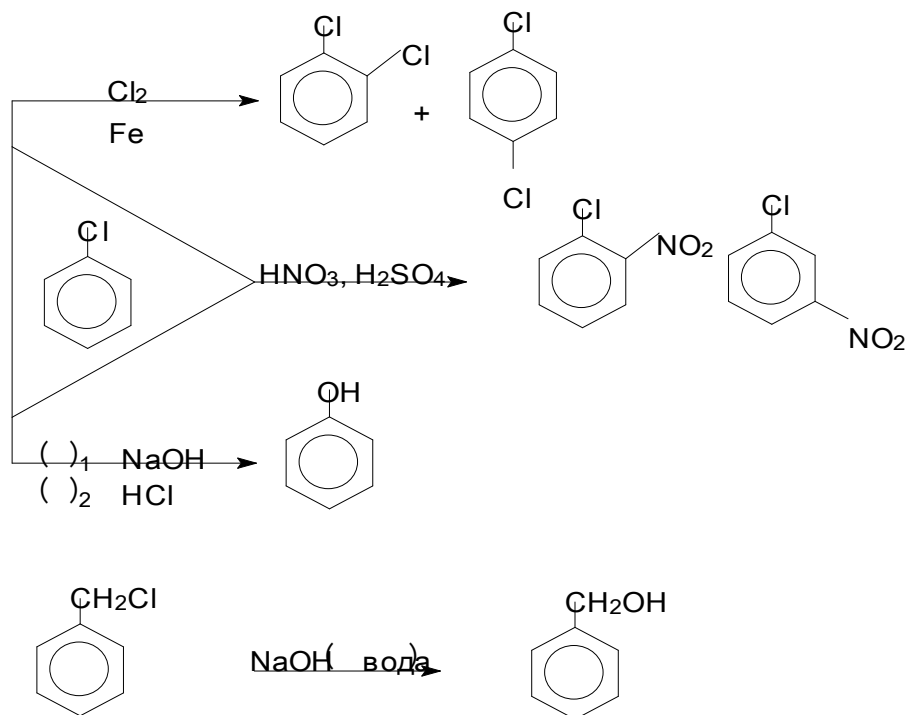
Уларни қоғозни, гугурт, шам, ювувчи воситалар, сирт–фаол моддалар ва пластик сурковлар ишлаб чиқаришда қўллайдилар. Улар техник, ўта тозаланган ва озиқ–овқат саноати учун парафинларга бўлинади.

Техник парафинлар гуруҳчасига  $T_r$  – тозаланмаган гугурт саноати учун;  $T_3$  – тозаланмаган турли эҳтиёжлар учун, юқори ҳароратда суюқланадиган;  $T$  – тозаланган, умумсаноатда ишлатиладиган;  $C$  – синтетик ёғ кислоталарни ишлаб чиқариш учун, маркалари киради. Ўта тозаланган парафинларнинг гуруҳчасига суюқланиш ҳарорати билан фарқ қиладиган тўртта маркаси киради:  $B_1$  (50 – 52 °C);  $B_2$  (52 – 54 °C);  $B_3$  (54 – 56 °C);  $B_4$  (56 – 58 °C);  $B_5$  (58 – 62 °C), озиқ – овқат саноати парафинларни гуруҳчасига суюқланиш ҳарорати, мойнинг миқдори, ишлатилиш соҳалари бўйича фарқ қиладиган учта маркаси – П–1, П–2, П–3 киради.

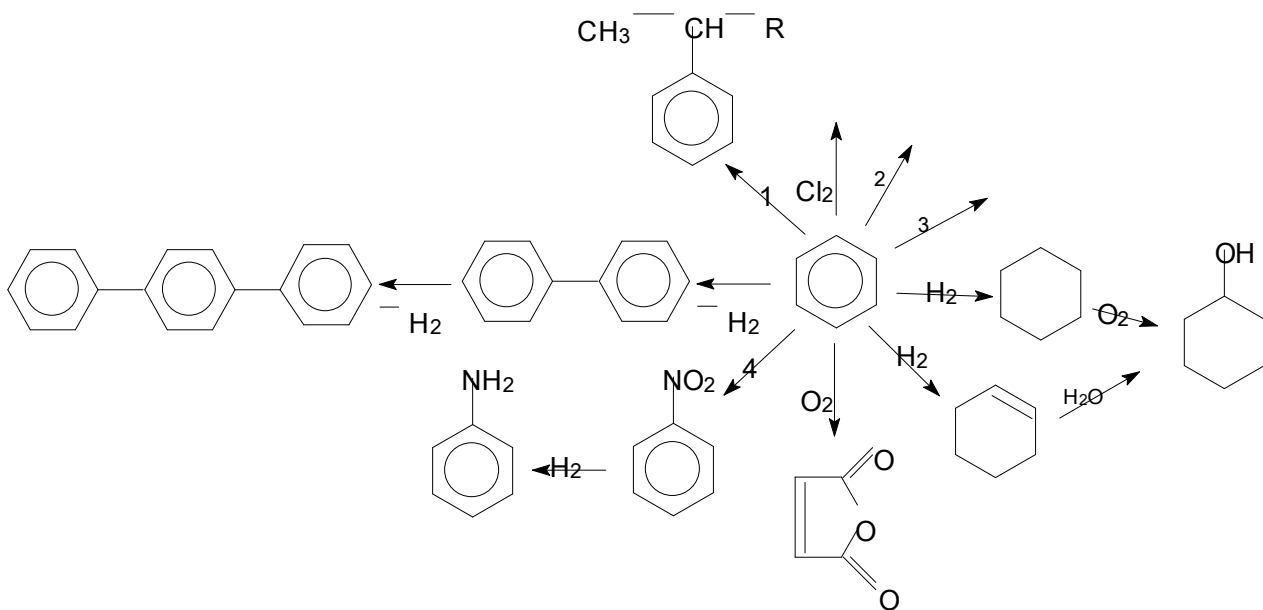
Церезинлар қолдиқли мойли фракцияларни депарафинлаб ёки табиий озокеритларга ишлов бериб олинади. уларни сурковлар, вазелинлар, мастикалар, нусхалаш қоғозини ишлаб чиқаришда, электротехникада изоляцион материал сифатида ишлатилади. Томчи тушиши ҳароратига қараб (°C да) 80, 77, 75, 65 маркаларга бўлинади.

## 17.9–§. Ароматик углеводородлар

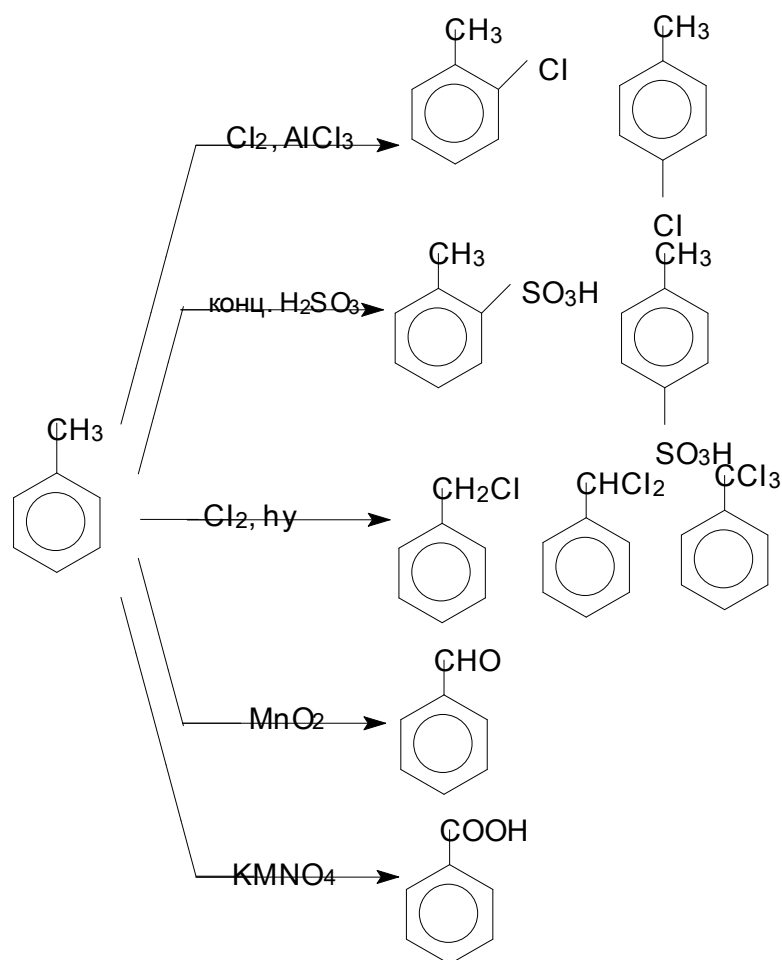
Каталитик риформинг ва пиролиз қурилмаларида эритувчи сифатида қўлланиладиган ва қимматбаҳо кимёвий хомашё бўлган товар ароматик углеводородларни ишлаб чиқарадилар. Булар бензол, толуол, техник нефтли ксилол, *n*–, *m*– ва *o*–ксилоллар, псевдокумол. Бундан ташқари, пиролизда яшил мойни оладилар, у юқори молекуляр, асосан полициклик углеводородларнинг аралашмаси бўлиб техник углеродни ишлаб чиқаришда хомашё сифатида қўлланилади.



*Аренларни галогенли ҳосилаларини асосий реакциялари*



- )4  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$     )2  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$   
 )1  $\text{CH}_2=\text{CHR}$         )3  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$



## 17.10–§. Нефт битумлари

Нефт битумларини оғир нефт қолдиқларидан чуқур концентрациялаш (қолдиқли) ва оксидлаш (оксидланган) усуллари билан оладилар. Битимлар сувда эримайдиган қаттиқ ёки суяқ моддалардир. Уларни йўллар қуришда ва турли фуқаро ҳамда саноат иншоотларида, томни ёпиш материалларини ишлаб чиқаришда, асфальт лаклари, полиграфик бўёқлар ишлаб чиқаришда кенг қўллайдилар. Битумларнинг қуйидаги турлари ишлаб чиқарилади:

- а) йўл учун мўлжалланган турли юмшаш ҳароратларига ва игнанинг битумга турли чуқурликка кирадиган;
- б) йўл учун мўлжалланган суяқ;
- в) қурилиш учун;
- г) том учун;
- д) изоляцион;
- е) юқори ҳароратда суяқланадиган;
- ж) махсус битумлар.

## 17.11–§. Нефт кокси

Нефт коксини кублар ва иситилмайдиган камераларда (секинлаштирилган кокслаш) оғир қолдиқ хомашёни – гудронлар, крекинг – қолдиқлар, экстрактлар, асфальтлар, пиролиз смолаларини кокслаб оладилар.

Нефт кокси кулрангдан қора ранггача бўлган қаттиқ ғовак массадири, юқори молекуляр, юқори ароматланган углеводородлардан таркиб топган. Олтингугурт, кулнинг миқдори кокслашда қўлланиладиган хомашё турига қараб коксининг бир неча хил навларини ишлаб чиқарадилар; КНКЭ – кокс нефтли крекингли электродли; КНПЭ – пиролиз электродли; КНПС – пиролизли, махсус; КЗ–8, КЗ–0 – секинлаштирилган коксланиш кокси.

## 17.12–§. Пластик сурковлар

Герметизация йўқлиги сабабли мойни ишлатиш мумкин бўлмаганда ёки суркаладиган тугун жойларни сурков материаллари билан тўлдириш қийин бўлганда ишқаланиш тугунларини суркаш учун пластик сурковларни ишлатадилар. Шу билан бирга сурковларни металл юзаларини атмосфера коррозиясидан ҳимоя қилиш учун, ҳаракатчан ва ҳаракатсиз бирикмаларни (резбали, салникли ва ҳ.к.) зичлаштириш учун ишлатадилар. Пластик сурковлар таркибига асос, қуюқлаштирувчи ва зичлаштирувчи қиради. Асос сифатида нефт мойлари, хлор–, фтор– ёки кремний органик моддалар, мураккаб эфирлар ёки бу бирикмаларнинг аралашмалари хизмат қилади. Қуюқлаштирувчиларнинг турига қараб сурковлар углеводородли (қуюқлаштирувчи–парафин ёки церезин), аорганик қуюқлаштирувчилар (силикагелли, бентонитли), кальцийли, комплексли кальцийли, натрийли, натрий – кальцийли, литийли, барийли, алюминийлиларга бўлинади. Тўлдирувчи сифатида бўёвчи модда, графит ва ҳ.к қўлланилади. Қовушқоқли ва адгезион хоссаларини, термооксидловчи барқарорликни яхшилаш учун сурковларга турли присадкалар қўшилади.

Консистенциясига қараб сурковлар қаттиқ, пластик, ярим суюқларга бўлинади; ишлатилишига қараб– антифрикцион (солидоллар, униоллар, дисперсол, литол, графитол, азрол ва бошқалар), консервацион ёки ҳимояловчи (ПВК, ВНИИСТ–2, ЗЭС, АМС, мовиль, НГ–216, ва ҳ.к), зиялаштирувчи (ЛЗ–162, Р–416, Р–113, ЛЗ–ГАЗ–41 ва бошқалар) ва дор учун (торсиоллар, КФ–10, ва ҳ.к). қовушқоқлиги, мустаҳкамлик чегараси, пенетрацияси, томчи тушиш ҳарорати, буғланувчанлиги, оксидлашга қарши барқарорлиги ва бошқа хоссалари билан фарқ қиладиган 140 турдан ортиқ сурковлар ишлаб чиқарилади.

## 17.13–§. Турли вазифали нефт маҳсулотлари

Юқорида санаб ўтилган гуруҳларга кирмаган нефтни қайта ишлаш маҳсулотларига қуйидагилар киради:

1) ёритувчи керосинлар, улар сифатининг асосий кўрсаткичи бўлиб тутамайдиган аланга баландлиги ҳисобланади;

2) резина ва лок – бўёқ саноатида, елим тайёрлашда, уруғ, барг, суяк ва бошқалардан мой ва ёғларни экстарциялашда қўлланиладиган бензин – эритувчилар ва сорбентлар;

3) сурков – совутувчи суюқликлар (ССС) ёки сурков – совутувчи технологик муҳитлар (ССТМ), улар металлларга кесиш ва босим билан ишлов берганда кенг қўлланилади; сурков моддаси вазифасини бажаради, қуролларни совутади, чанг, қипиқ ва бошқа ифлос моддаларни ювиб ташлайди. СССР ни минерал мойлар ва турли органик ҳамда анорганик моддалар асосида тайёрланади, улар мойлиларга (МР, укринол–14, ОСМ, сульфифрезол ва ҳ.к.), эмулсолларга (укриноллар 1,3п, аквол ва ҳ.к.), синтетик ва ярим синтетикларга (акволлар–10М, 11, 12, 14) бўлинади;

4) технологик сурковлар (ТС), прокатлаш, чўзиш, тамповкалаш, профиллаш операцияларида қўлланилади; мойли ва эмулгирланадиганларга бўлади;

5) нефт кислоталари ва уларнинг тузлари (асидол, милонафт), совун ишлаб чиқариш, лок–бўёқ саноати, матоларни бўяшда, шпалли материални шимдирувчиси сифатида қўлланилади;

6) нефт эмулцияларининг деэмулгатори – оксиэтилланган ёғ кислоталар (ОЁК), нефт сульфокислоталари (Петров контакти).

### Таянч сўз ва иборалар

Ёқилғи, мой, маҳсулот, реактив, битум, кокс, пластик сурков, двигател, карбюратор, компонент, эксплуатация, реформинг, фракция, углеводород, алкилат, антидетонацион, детонация, қурум, тадқиқот.

### Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Нефтлар қандай синфланади?
2. Бензинларда нима учун октан сони ишлатилади?
3. Дизел ёқилғилари қандай йўл билан олинади?
4. Суюлтирилган газ таркиби қандай?
5. Нефт мойлари деганда нимани тушунасиш?
6. Битумлар ҳақида маълумот беринг?
7. Парафинлар таркиби нимадан иборат?

8. Нефт коксини изоҳланг?
9. Дәумульгаторлар нимага ишлатилади?
10. Мойлар неча турга бўлинади?



## XVIII – БОБ НЕФТ ЁҚИЛҒИСИ ВА МОЙЛАРГА ҚЎНДИРМАЛАР

### 18.1–§. Қўндирмалар тўғрисида умумий маълумотлар

Қўндирмалар деб, шундай кимёвий моддаларга айтиладики, уларнинг кам миқдорда қўшилиши нефт маҳсулотларининг эксплуатацион хоссаларини анча яхшиланишига олиб келади. Шунингдек қўндирмалар ёқилғи ва мойларнинг фойдаланиши хусусиятини анча яхшилаш мақсадида минимал миқдорда қўшилади.

Нефт ёқилғиси ва мойларининг турли сифат ва хоссаларига қўйиладиган талаблар доимо ошиб борапти.

Шуни тан олиш керакки, баъзи бир ҳолларда нефт ёқилғиси ва мойлари углеводородларининг кимёвий хоссалари двигател ва машиналарнинг қаттиқ ишлатиш шароитларига мос келмайди. Бу мос келмаслиги реактив авиация учун ноуглеводородли ёқилғи турлари ва синтетик сурков мойларини излашни келтириб чиқарди.

Нефт ёқилғиси ва мойларига қўлланиладиган кўп сонли қўндирмаларни уларнинг вазифасига қараб қуйидаги гуруҳларга бўлиш қабул қилинган:

1. Антидетонаторлар мотор ёқилғиларининг детонацион барқарорлигини оширадиган қўндирмалар. Масалан: Тетраэтил кўрғошин (ТЭК), метил циклопентадиен–трикарбонилмарганец (МЦТМ)ларнинг антидетонаторлар сифатида уларнинг хоссалари ва аҳамияти юқорида кўриб чиқилган.

2. Дизел ва реактив ёқилғиларнинг ёнишини яхшиловчи қўндирмалар. Бу гуруҳ қўндирмаларига ёқилғи алангаланишининг кечикиш даврини камайтирувчи моддалар киради.

3. Антиоксидловчилар – ёқилғиларни сақлашда нефт мойларини ишлатишда уларнинг кимёвий барқарорлигини яхшилайдиган қўндирмалар.

4. Металларнинг деактиваторлари–сақлаш пайтида ёқилғи компонентларининг оксидланишига металларнинг каталитик таъсири.

5. Антикоррозион қўндирмалар, яъни нефт маҳсулотлари таркибидаги коррозияга учрайдиган моддаларни коррозиясини тўхтадади.

6. Диспергент–стабилизаторлар сақлаш пайтида ёқилғиларда чўкмаларнинг тўпланишини олдини оладиган қўндирмалар.

7. Ёқилғиларга қурумга қарши қўндирмалар– двигателларда қурум ҳосил бўлишини камайтиради.

8. Депрессаторлар – ёқилғи ва мойларнинг паст ҳароратли хусусиятларини яхшиловчи қўндирмалар.

9. Авиа ёқилғиларда муз кристалларининг ҳосил бўлишига қаршилик қиладиган ва музлашга қарши қўндирмалар – автомобил двигателларининг карбюраторларида музлашни олдини оладиган.

10. Ёқилғиларда статистик электрнинг тўпланишига қарши қўндирмалар.

11. Мойларнинг қовушқоқлик хоссаларини яхшиловчи қўндирмалар.

12. Эскиришга қарши қўндирмалар – мойларнинг чегарани мойлашда сурковчи хоссаларини яхшилайдиган.

13. Мойларни ювувчи қўндирмалар – двигателларнинг поршенли гуруҳларида қурум тўпланишининг олдини оладиган.

14. Мойларнинг кўпикланишига қарши қўндирмалар.

15. Кўп функцияли қўндирмалар нефт маҳсулотларининг бир вақтнинг ўзида турли эксплуатацион хоссаларини яхшиловчи.

**Антиоксидловчи (оксидланишга қарши).** Мотор ёқилғилари ва турли мақсадларга ишлатиладиган мойларнинг кимёвий барқарорлигини ошириш мақсадида уларга антиоксидловчи қўндирмалар қўшилади.

Антиоксидловчиларнинг кўшилиши оксидланиш реакцияларини маълум даражада секинлаштиришга ёрдам беради. Бу катта амалий аҳамиятга эга.

Тўйинмаган компонентларни сақлаган мотор ёқилғиларига антиоксидловчиларни қўшган уларнинг оксидланиш индукцион даври анча узаяди бу эса ёқилғини сақлаш муддатини узайтиради. Антиоксидловчи қўндирмаларнинг қалин қатламда оксидланадиган трансформатор, трубина ва шунга ўхшаган нефт мойларига қўшилиши улардан узлуксиз фойдаланиши муддатини узайтиради ва ниҳоят юпқа қатламда ҳам оксидланишга дучор бўладиган мотор мойларига қўшиладиган қўндирмалар тўпламида антиоксидловчиларнинг бўлиши уларнинг термооксидловчи барқарорлигини оширади.

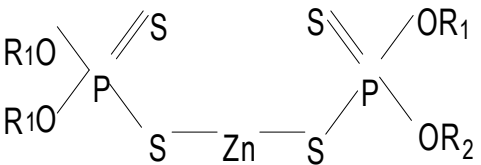
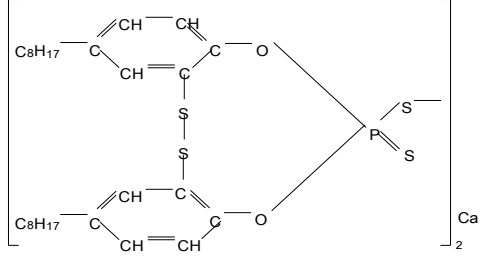
Антиоксидлонувчилар сифатида турли–туман органик моддалар таклиф қилинган. Улар орасида фенол, полифенол, алкилфенол, олтингугирт, фосфорт металллар (Ba,Zn)ни сақлаган мураккаб органик бирикмалар ҳам бор.

Антиоксидловчиларнинг таъсир этиш механизми шундан иборатки, қўндирма молекулалари занжир реакцияларини узиб секинлаштирувчи хусусиятга эга бўлиб қолади.

Антиоксидловчиларнинг баъзи бир турлари оксидланишнинг энг бошида ўзининг таъсирини кўрасатади шу билан улар бирламчи радикаларнинг пайдо бўлишини секинлаштиради.

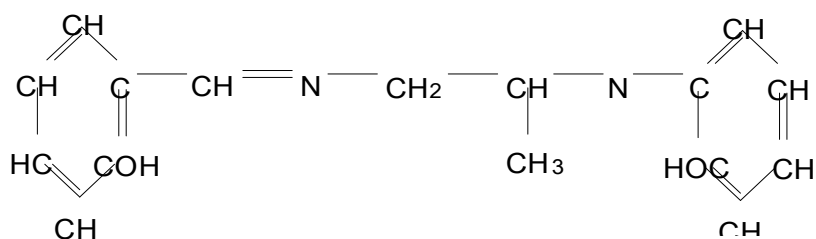
## Антиоксидловчи қўндирмалар ва уларнинг ишлатилиши соҳалари

Номи	Кимёвий тузилиши	Қўлланиладиган соҳалар
2,4 – Диметил–6–трет–бутил–фенол (топанол А)		Бензинлар, реактив ёқилғи
Параоксиди–фениламин		Бензинлар, трансформат ва турбин майлар
ФЧ–16, ФЧ–14	Кўмир смоласдан полифеноллар аралашмаси	Бензинлар, керосинлар
Ёғоч смолали ингибитор (Б)	Полифеноллар ва уларнинг дилитил эфирлари аралашмаси	Бензинлар, керосинлар
Бензилпараамин–фенол	$C_6H_5 - CH_2 - NH - C_6H_4OH$	Бензинлар, мойлар
2,6 – Ди – трет – бутил – 4 – метилфенол (ионол, топанол 0)		Бензинлар, реактив ёқилғилар. Асосийси мой.
Аз НИИ – 10		Трансформаторли ва бошқа қовушқоқлиги паст бўлган мой
АзНИИ – 11		Турбин, трансформатор мойлар

ДФ – 11 Диалкил дитиофосфат рух		Дизел мойлари (бошқа присадкалар билан биргаликда)
АН – 22к		Мотор мойлари

Бошқа қўндирмалар антиоксидлашни тўхтатиш учун фаол пероксидлар билан реакцияга киришиб уларни барқарор кислород сақлаган бирикмаларга айлантиради. Турли антиоксидловчиларнинг самарали таъсири кўпинча барқарорлаш–тирилаётган маҳсулотнинг кимёвий таркиби ҳамда муҳит омиллари айниқса ҳароратга боғлиқ бўлган кўпчилик қўндирмаларнинг секинлаштирувчи таъсири 160–170 °С дан юқори бўлмаган ҳароратларда намоён бўлади.

**Металларнинг диактиваторлари.** Узоқ вақт сақланганда ҳамда двигителларнинг ёқилғи системаларида бўлганда мотор ёқилғиларнинг металларга тегиб туради. Мис тузлари ёрдамида тозалашга дучор олтингугуртли нефтларнинг бензинлари эритилган ҳолдаги мис ионларини сақлайди. Баъзи бир металлар айниқса мис, бронза, ванадий, қўрғошин ёқилғи углеводородларининг оксидланиши учун фаол катализаторлар бўлиб ҳисобланади. Шундай металларнинг таъсири шароитида соф антиоксидловчи қўндирмаларнинг қўлланилиши етарли эмас, чунки антиоксидловчи тез сарф бўлади. Металларнинг каталитик таъсирини сусайтирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқариш зарур бўлади. Бундай қўндирмалар металларнинг деактиваторлари деб ном олди. Уларнинг антиоксидловчилар билан биргаликда ишлатилиши уларнинг умумий барқарорлаштирувчи таъсирини оширади. Таклиф қилинган кўп сонли моддаларда сапител альдегиднинг аминлар билан конденсацияланиш маҳсулотлари, масалан N,N<sup>1</sup>–дисамития–1, 2–пропандиямин (дисамиция денпропилендиамиция) амалда қўлланилади.



Бунга ўхшаш моддаларнинг таъсир этиш механизми уларнинг фаол металллар билан фаол бўлмаган комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ деб ҳисоблайдилар. Бошқача қилиб айтганда, металлларнинг деактиваторлари металл ионлари билан ўзаро таъсирлашиб уларнинг оксидланиш жараёнларига таъсирининг олдини олиб антиоксидловчиларнинг таъсирини кучайтиради.

**Антикоррозион кўндирмалар.** Мотор ёқилғилари ва мойларида ёқилғи ва мой қувурлари, насослар, цистерналарда тўпланиши мумкин. Подшипникларнинг рангли металллардан ясалган викладишларининг коррозияси энг хавfli коррозиядир, бу коррозия оксидланишнинг нордон маҳсулотлари, олтингугуртли бирикмалар таъсирида тузулади. Намлик иштирокида коррозия кескин кучаяди. Олтингугуртли ёқилғининг ёнишида ва намлик борлигида агрессив бўлган сульфит ва сульфат кислоталар ҳосил бўлади. Олтингугуртли ёқилғининг ёниш маҳсулотлари айланиб юрадиган сурков мойига ҳам тушиши мумкин. Сув ва ёқилғидаги эриган ҳавонинг борлиги темир жиҳозларнинг занглашига олиб келади.

Коррозия билан курашиш мақсадида ёқилғи ва мойларга махсус кўндирмалар кўшилади. Антикоррозион кўндирмалар металл юзасида осон адсорбцияланадиган кутбли моддалардир. Уларнинг таъсир этиш механизми металлга нордон ва бошқа фаол агентларнинг таъсирини олдини олувчи маномолекуляр ҳимоя қатламини ҳосил қилишдан иборат. Бундай моддаларга юқори молекуляр ёғ кислоталар, ёғ ва нафтен кислоталарнинг тузлари оксикислоталар, аминлар ва шунга ўхшаганлар киради. Санаб ўтилган моддалар углеводородларда яхши эрийди ва қутубли муҳит ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам улар мотор ёқилғиларига кўндирма сифатида танланган.

Олтингугуртланган мойлар, рецинол ва олеин кислоталарнинг олтингугуртланган эфирлари, алкилфенолларнинг сульфитлари, фосфорит кислота эфирлари ҳам тиофосфорли кўндирмалар мотор мойларига кўндирмалар ҳисобланади. Бу моддаларнинг барчаси металлда ҳимоя пардасини осон ҳосил қилади.

Олтингугуртли ёқилғиларнинг ёниши натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотлар таъсирида вужудга келади диган коррозиянинг олдини олиш учун нейтралловчи моддалар: рух нафтенати, нитратлар, карбонатлар ва бошқа моддалар кўшилади.

Бу турдаги кўндирмаларга занглаш ингибиторларини ҳам киритиш мумкин. Занглаш ингибиторлари бўлиб нафтен ва сульфонафтен кислоталарнинг эфирлари ва бошқа кутбли органик моддалар ҳисобланади.

**Дизел ва қозонхона ёқилғилари учун диспергент– барқарорлаштирувчилар.** Тўйинмаган олтингугуртли бирикмаларни сақлаган дизел ва

қозонхона ёқилғиларида сақланиш вақтида баъзан оксидланиш жараёнлари натижасида эримайдиган чўкмалар тушади. Фойдаланиш нуқтаи назаридан бу ҳол нохуш ҳол бўлиб ҳисобланади, суюқ фазадан эримайдиган чўкма олиш учун дисперинт–стабилизаторларни қўллаш таклиф қилинган. Эримайдиган оксидланиш маҳсулотларининг ёқилғида тўпланиш вақтида улар коллоид характерига эга ёқилғи эса коллоид система бўлиб ҳисобланади. Демак бу кўндирмаларнинг вазифаси бу системани барқарорлаштириш, эримайдиган моддаларнинг заррачаларини майда дисперсли ҳолатида сақлаб туришидан иборат.

Бундан ташқари, бу турдаги кўндирмалар одатда бир вақтнинг ўзида антиоксидловчилик таъсирга эга, яъни оксидларнинг маҳсулотларининг ҳосил бўлишига тўсқинлик қилади. Ёқилғилар учун дисперинт–стабилизаторлар сифатида турли хил сирт фаол моддалар: металлларнинг нафтенатлари, сульфонатлари, фенолятлари «қутбли» полимерлар деб аталади ва кўпгина бошқа моддалар дисперинт–стабилизаторлар сифатида таклиф қилинган. Амалда асосан қутбли полимерлар қўлланилмоқда. Улар иккита мономерларни юқори молекулали сополимерлари бўлиб, бу мономерларнинг бири қутбсиз характерга, иккинчиси эса қутбли характерга эга бўлади.

**Ёқилғилар қурумга қарши кўндирмалар.** Этилланган бензинларнинг ёнишида бром–кўрғошинли қурумлар ҳосил бўлади, улар эса электр токини яхши ўтказгани учун запал свечаларнинг нормал ишини издан чиқаради. Бундан ташқари бу қурумлар тоза қурум қатламларининг ўз–ўзидан ўт олиши ҳароратини кескин пасайтиради, бу эса ўз навбатида ишчи аралашмасининг муддатидан олдин аланганишига сабаб бўлади. Кўрсатилган ҳодисалар карбюратор турдаги двигателларнинг фойдаланиш шароитларини анча ёмонлаштиради. Олтингугуртли ва ароматланган ёқилғиларни ёқишда дизел двигателларида қурумнинг ҳосил бўлиши двигателдан нормал фойдаланишга халақит беради. Бу носозликлар билан курашишда ёқилғиларга «қурумга қарши» кўндирмалар қўшилади. Этилланган бензинларга фосфор сақланган бирикмалар масалан, трикрезилфосфат, хлорпропилтиофосфат ва бошқалар киритилади. Бу кўндирмаларнинг таъсири шундан иборатки фосфор кўрғошин билан бирикма ҳосил қилади. Бу бирикмалар электр ўтказувчан эмас ва углеродли қурилмаларнинг ўз–ўзидан алангаланиш ҳароратини пасайтириш. Дизел ёқилғисига кўндирмалар ёниш жараёнини яхшилаб қурум ҳосил бўлишини камайтиришга мўлжалланган.

**Депрессаторлар.** Паст ҳароратларда нефт мойлари қотиб ўзининг ҳаракатчанлигини йўқотади. Бу қиш шароитида мойларни ташишини қийинлаштиради ҳамда совуқда двигателларнинг ишқаланувчи қисмларининг тез ишдан чиқишига олиб келади. Мойларни қотиш сабаби

қаттиқ углеводородларнинг кристалл панжара ҳосил қилиш ва паст ҳароратларда қовушқоқликнинг кескин ошишидир.

18.2–жадвал

Қўндирмалар	Кимёвий тузилиши
Параффоу, депрес- сатор АзНИИ (алкилнафталин- лар)	
Сантопур	
Алкилфеноллар, масалан АФК- триалкилфинолят кальция	
Полиметакрилатлар	

Парафин углеводородларини кристалл ҳолда чўқиши дизел ҳамда реактив ёқилғиларни филтрланишини ва бу ёқилғиларни двигателларда узатилишини қийинлаштиради. Энг кўп қўлланиладиган қўндирмалар қуйидагилар:

Кўрсатилган қўндирмаларни ёқилғи ва мойларга қўшиш натижасида қотиш ҳарорати  $-20, -30^{\circ}\text{C}$  га баъзан эса ундан ҳам кўпга пасаяди. Бундан ташқари, дистиллят мойларнинг қовушқоқлиги қўндирма иштирокисиз кескин ортади. Депрессаторнинг самарадорлиги қўшиладиган қўндирманинг миқдорига ҳам, ёқилғи ёки мойларнинг кимёвий таркиби, қовушқоқлиги ва улардаги қаттиқ парафиналарнинг борлигига ҳам боғлиқ бўлади.

Депрессаторларнинг таъсир механизми тўғрисида аниқ фикр йўқ. Эҳтимол парафинларнинг бошланғич кристалланишига улар тўсқинлик қила олмаса керак. Мумкин уларнинг таъсири парафин кристалларининг ўсишини қийинлаштиришидир.

**Ёқилғиларда муз кристалларининг ҳосил бўлишига тўсқинлик қиладиган қўндирмалар ва антимузлатувчи қўндирмалар.** Таркибида ароматик углеводородларнинг миқдори кўп бўлган авиацион ва реактив ёқилғиларнинг гигроскопиклиги туфайли уларда намлик йиғилади. Паст ҳароратларда самолёт бакларидаги ёқилғида муз кристаллари ҳосил бўлади. Бу фильтрларнинг текилишига ва демак ҳалокат хавфини туғдириши мумкин. Ёқилғидан муз тушиб қолишининг олдини олиш учун спирт ва гликолар туридаги присадклар қўлланилади. Бу қўндирмаларнинг таъсир этиш механизми шундан иборатки улар сувда эриб унинг музлаш ҳароратини пасайтиради.

Паст ҳароратларда ва ҳавонинг намлиги юқори бўлганда автомобил двигателларнинг карбюраторлари баъзан музлайди. Бу нохуш ҳол билан курашишда авто ёқилғига антимузлатувчи қўндирмалар қўшилади. Буларга турли хил спиртлар, гликолар ва уларнинг эфирлари киради. Бу моддалар ё сувда эриб унинг музлаш ҳароратини пасайтиради ёки миснинг кичкина кристалларида адсорбцияланиб уларнинг яхлит муз қатламини ҳосил қилишига тўсқинлик қилади.

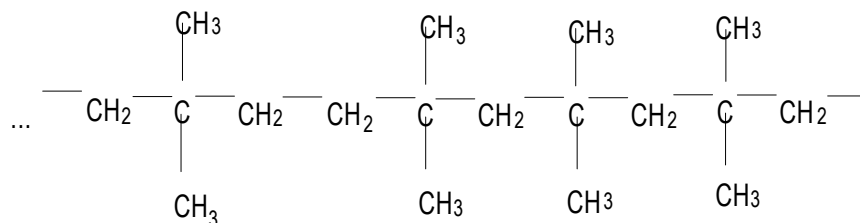
**Ёқилғиларда статик электрнинг тўпланишига қарши қўндирмалар.** Нефт ёқилғиларининг электр ўтказувчанлиги паст бўлганлиги сабабли уларда статик электр зарядларнинг тўпланиш жуда хавфлидир. Шу ҳол туфайли неча марта портлаш ва ёнғинлар содир бўлган. Анча катта кучдаги зарядлар матоларни бензинлар билан ювишда ва шунга ўхшаган операцияларни ўтказишда ҳосил бўлади. Бу ҳолларда ягона ҳимоя ёқилғиларнинг юзасини ошириш ҳисобланади. Ёқилғиларнинг ўтказувчанлигини ошириш учун уларга махсус қўндирмалар, масалан органик кислоталарнинг тузларини қўшадилар. Масалан «Шелл» фирмасининг «антистатик» қўндирмаси иккита тузнинг аралашмаси: ди-(2-этилгексил). Сульфосукцинил кислота калцийли тузи ва ён занжири C-18 гача бўлган моно- ва диалкил салицил кислоталарнинг хромли тузларидан иборат.

**Мойларнинг қовушқоқлик хоссаларини яхшиловчи қўндирмалари.** Қовушқоқли қўндирмалар деб шундай моддаларга айтиладики, улар паст қовушқоқлик мойлар билан аралаштирилганда мусбат ҳароратларда уларнинг қовушқоқликни ошириб, паст ҳароратларда эса сезиларли таъсир кўрсатмайди.

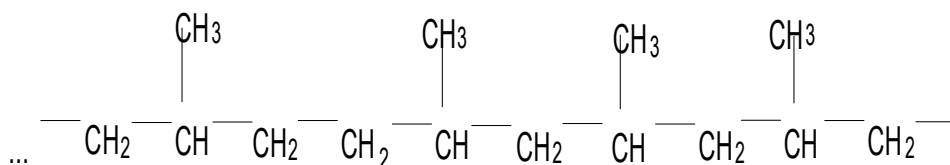
Қовушқоқлиги присадклар сифатида анча катта қовушқоқликка эга бўлган турли хил изобутиленлар энг кенг қўлланиладиганлардандир. Қўндирма сифатида қўлланиладиган полиизобутиленларнинг молекуляр массаси 15.000 дан 25.000 гача. Бундай молекуляр массага эга бўлган полимерлар молекуляр мойларда яхши эрувчанликка эга ва юқори молекуляр намуналарга қараганда юқорироқ термик барқарорликка эга.



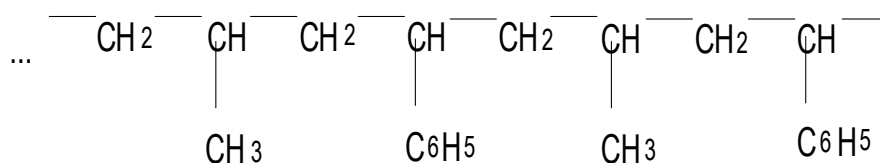
Изобутиленнинг полимерланишини жуда паст ҳароратларда ( $-105^{\circ}\text{C}$ ,  $-70^{\circ}\text{C}$ ) турли катализаторлар устида олиб борадилар. Алюминий хлорид устида полимерлаганда энг тармоқланган тузилишли полимер ҳосил бўлади:



Топчиев ва Крецелнинг кўрсатишича Циглер катализатори ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  нинг  $\text{TiCl}_4$  билан аралашмаси) устида изобутилен полимерлаганда қуйидаги тузилишли полимер ҳосил бўлади:



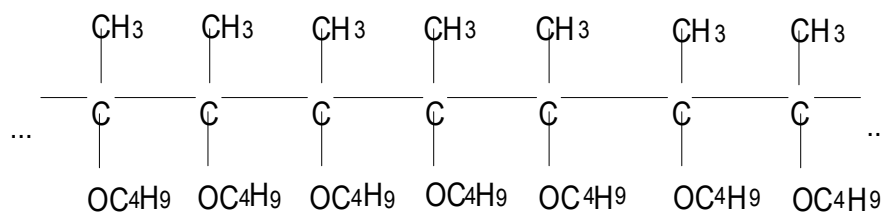
Изобутиленнинг стирол билан сополимери (ИНХП-20) Кулиев томонидан таклиф қилинган. Унинг синтези Циглер катализатори устида ҳарорат  $-50$  дан  $-70^{\circ}\text{C}$  бўлганда амалга оширилади. Полимернинг тузилиши тахминан шундай бўлади.



Немков ва Динцес бутан-бутиленли фракциядан молекуляр массаси 3.000 – 4.000 бўлган полибутиларнинг синтезини ишлаб чиқдилар. Бу полимер махсус мойлар учун кўндирма сифатида яроқли деб ҳисобланди.

Полибутиленлардан ташқари ковушқоқли кўндирмалар сифатида қуйидагилар таклиф қилинган ва ишлатиляпти:

1. Шостаковский томонидан таклиф қилинган винилни – бутил эфирининг полимерлари (виниполлар) уларнинг молекуляр массаси 9000–12000.



2. Метакрил кислота эфирларининг полимерлари  $[CH_2 = C(CH_3) - COOR]$  мономернинг спирт қисми молекуласининг углерод занжири узунлигига қараб бу турдаги полимерларнинг жуда кўп кўринишлари мавжуд. Чет элда бу кўндирмалар акрилоид, полиакрилат, вископлекс номлари билан ишлаб чиқилади.

3. Полиакрилотироллар ва бошқалар. Қовушқоқли кўндирма–ларнинг таъсир этиш механизми ҳам етарли даражада аниқланмаган. Баъзи олимлар мойда эриган ҳолатда бўлган полимерларнинг толали, ипсимон молекулалари иссиқлик ҳаракати билан тутамлар ҳосил қилиб шу сабабли мойнинг қовушқоқлигини оширадидлар деб ҳисоблайдилар. Кўпчилик полимер кўндирмаларнинг камчилиги уларнинг термик ва механик барқарорлигининг кичиклигидадир.

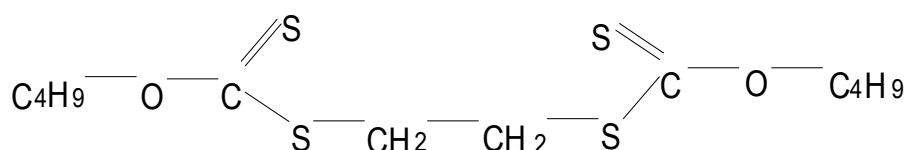
**Эскиришга қарши кўндирмалар.** Суркаланадиган деталлар катта босим таъсирида бўлганида чегара жойларини суркаш шароитида деталларнинг эскиришига қарши мойларга уларнинг сурковчи хусусиятларни оширувчи махсус кўндирмалар қўшиш керак. Бу айниқса трансмиссион ва шуларга ўхшаган мойлар учун аҳамиятлидир, чунки улар ҳар хил тишли, гипайд ва чувалчангли олиб берувчиларга суркаш учун мўлжалланган бўлиб уларда босим  $30.000 \text{ кг/см}^2$  гача кўтарилади. Чегара қатламини ҳосил қилишга кўмаклашадиган кўндирмалар эскиришга қарши ва тирналишга қарши кўндирмалар деган номни олган. Бу турдаги кўндирмалар сифатида кўпгина фаол моддалар тақлид қилинган. Одатда, бу кўндирмалар кислород сақлаган моддалардир: кислота, эфир, ҳамда олтингугурт, хлор ва фосфорни сақлаган мураккаб органли моддалар. Барқарор чегара қатламини ҳосил қилишда бу кўндирмаларнинг таъсир этиш механизми турлича бўлиши мумкин. Кислоталар, эфирлар ва бошқа қутубли кислород сақлаган моддалар адсорбция кучлари ҳисобига металл майдонида маълум тартибда йўналади.

Кўндирма молекулаларининг металллар билан ўзаро таъсирлаши совунга ўхшаган моддаларни ҳосил қилиши ҳам мумкин деган фикр ҳам бор. Кўндирмалар таркибига кирувчи фосфор, олтингугурт ва хлор ҳам металллар билан реакцияга киришиб эвтектик қотишмалар характериға эга бўлган анорганик пардалар ҳосил қилади. Металлга қараганда бу қотишмаларнинг суяқланиш ҳароратлари анча паст бўлганлиги сабабли

чегара жойларини суркаш шароитида юқори ҳароратларда бу қотишмалар оқа бошлайди. Бунда эса металл юзасида қоплама ҳосил бўлади.

Кислород сақлаган моддалардан эскиришга қарши қўндирмалар сифатида юқори ёғ кислоталардан олеин, стеарин ва бошқалари: табиий ёғ ва мойлар, арил–алкил радикалли юқори молекуляр кетонлар кенг қўлланилмоқда.

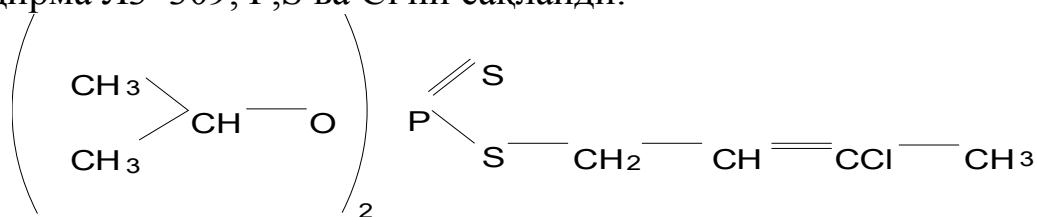
Афанасьев, Рогачевскаялар томонидан ксантоген кислоталарнинг диэфирлари синтез қилинган, улар трансмиссион мойларга тирналишга қараши қўндирмалар сифатида ишлатилади: қўндирма ЛЗ–3/6–этилен дибутилксантогенати



қўндирма ЛЗ–25к–этилендиэтилксантогенати

қўндирма ЛЗ–23к–этилен дизопропилксантогенати;

қўндирма ЛЗ–309, P,S ва Cl ни сақлайди.



Кулиев ҳамкасблари билан ХНФК қўндирмасини яратдилар, бу қўндирма олтингугуртланган хлорнафталиндир. Яхши маҳсул тирналишга қарши қўндирма антиоксидловчилик хоссага эга бўлган рух диалтиофосфати бўлиб чиқди. Юқорида кўрсатилган моддалардан ташқари эскиришга қарши қўндирмалар сифатида хлорланган кислоталар ва уларнинг эфирлари (трихлорстеарин кислота, метилдихлорстеарат), турли дисульфидлар, трикрезилфосфат ва кўпгина бошқа органик моддалар таклиф қилинган эди.

**Ювувчи қўндирмалар.** Ички ёниш двигателлари учун мойлар уларнинг чуқур оксидланиши ва термик парчаланишига олиб келадиган шароитларда ишлатилади, бу охир оқибатда двигател деталларида ҳар хил турдаги чўкмалар, куюндиларнинг тўпланишига ва лакли пардаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Кўпгина юза фаол моддалар поршенлар юзасида куюндиларнинг тўпланиш ва лак ҳосил бўлишини камайтирувчи яхши қўндирмалар экан. Бундай қўндирмалар ювувчи, куюндига қарши дисперслайдиган қўндирмалар деб аталади.

Шуни таъкидлаш зарурки бу атамаларнинг бирортаси ҳам бу турдаги қўндирмаларнинг таъсирини тўғри ифодалайди. Қўндирмалар мойдаги кўмир заррачаларнинг тўпланишини олдини олади, на металл юзасидан

уларни ювиб туширади на уларни майдалай олади. Аммо двигателларнинг поршенлари ишлатилганда ювувчи кўндирмали мойлар қўлланмаси улар тозалигича қолади ва шу сабабли поршен халқалари куймайди, кўндирмасиз мой ишлатилганда поршенлар ифлосланиб, лакли пардалар ҳосил бўлади ва халқалар куюди, бу кўндирмаларнинг «ювувчи» деган номи сақланиб қолинган ювувчи кўндирмаларнинг таъсир механизми тўғрисида турли тушунчалар мавжуд. Уларнинг асосий функцияларидан бири бўлиб «дисперсиялаш» хусусиятидир, бу хусусият шундан иборатки улар мойдаги ҳосил бўладиган кўмир заррачаларини мойда дисперс ҳолатда сақлаб туради. Эҳтимол кўмир заррачаларининг йириклашишига кўндирма молекулаларининг уларнинг юзасида адсорбцияланиши тўсқинлик қилса керак. Шундай қилиб мой куюнди заррачалари системаси барқарор суспензияни ташкил қилади. Семинидо фикрига кўра, оксидланиш ва куюнди ҳосил бўлиш жараёнлари поршен халқаларнинг ариқчаларида энг чуқур содир бўлади. Айнан шу ерда углерод микдори кўп бўлган моддалар ҳосил бўлиб, ариқчаларда парда холида тўпланади. Поршен халқалари бу пардаларни юпқалаштиради, ювиш кўндирмалар куйиндини ўта майин майдаланишига кўмаклашади, айланиб турган мой эса майдаланган заррачаларни ювиб кетади.

Кўриниб турибдики вазифаси ва таъсири механизми жиҳатидан ювувчи кўндирмалар дисперсатлар ёқилғи стабилизаторларига яқиндир. Ювувчи кўндирмалар сифатида ишлатиладиган моддалар органик кислоталарнинг тузлари, металл фенолятлари, турли тиофосфорли брикмалар ва баъзи бошқа сирт фаол моддалар бўлиб ҳисобланади.

Қуйида амалий аҳамиятига эга бўлган баъзи бир ювувчи кўндирмаларнинг кимёвий тузилиши кўрсатилган.

18.3–жадвал

Кўндирмалар	Тузилиши
Калций алкилсалицилати (АСК)	<p style="text-align: center;">R=C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub></p>
Калций алкиларилсулфонати	
Барий ва калций сульфонатлар (СБ-3, СК-3)	Тозаланган дизел мойнинг сульфоланиши натижасида олинган ароматик сульфокислоталарнинг ва калцийли тузлари

Шуни таъкидлаш керакки, одатда ювувчи қўндирмалар мойларининг бошқа сифат кўрсаткичларни ҳам (антикоррозион, эскиришга қарши ва шунга ўхшашлар) яхшилаш хусусиятига эга.

**Кўпикланишга қарши қўндирмалар.** Барқарор мойлар кўпиклар катта баландликда авиацион двигателлар ишлаганда қандай ҳосил бўлса, худди шундай катта тезликда бўлган автомобил двигателларда ҳам ҳосил бўлади. Бир қатор техник сабабларга кўра мойнинг қаттиқ кўпикланиши нохуш ҳолдир. Бу нохуш ҳол билан курашишда кўпикланишга қарши қўндирмалар ишлатилади, улар нафақат кўпик ҳосил бўлишининг олдини олади, балки улар мойли-ҳаволи коллоид тизимини буза олади. Кўпикланишга қарши қўндирмаларнинг таъсир этиш механизми мойли пардаларнинг юзасида қўндирма молекулаларининг адсорбцияси туфайли бу парда барқарорлигининг пасайишидан иборат. Бу турдаги энг яхши қўндирмалар бўлиб кремний органик моддалар силиконлар ёки полисилоксанлар ҳисобланади. Мойларга улардан жуда кам миқдорда (0,1 % миқдорда) қўшилади.

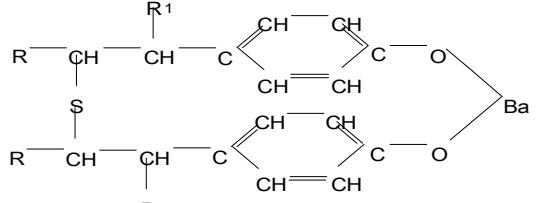
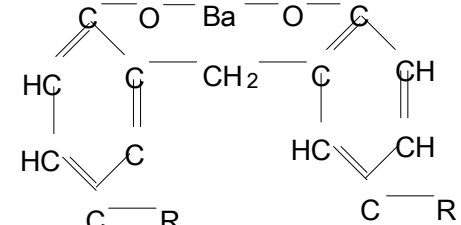
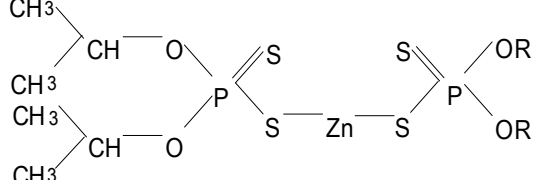
**Кўп функционалли қўндирмалар.** Юқорида баён этилгандан кўриниб турибдики, нефт мойларига юқори эксплуатацион хоссаларига эга бўлиши учун уларга турли ҳилдаги қўндирмаларнинг анчагинасини қўшиш керак. Бу ноқулай, қиммат бундан ташқари қатор ҳолларда бир қўндирмаларнинг борлиги билан тўхтатилади. Шунинг учун бир вақтнинг ўзида мойларнинг турли хоссаларини яхшиловчи комплекс ёки кўп функционалли қўндирмалар эътиборга лойиқдир.

Кўп функционалли қўндирмалар ё турли хил таъсирли қўндирмаларнинг аралашмаси ёки махсус мураккаб органик моддалар бўлиб ҳисобланади.

#### 18.4–жадвал

*Баъзи энг кўп ишлатиладиган кўп функционалли қўндирмаларнинг тузилиши ва хоссалари*

Қўндирмалар	Тузилиши	Вазифаси
Сульфонатли АзНИИ–5	Сульфоланган петролатум сульфокислотасининг барийли тузи $R-SO_2-O-Ba-O-SO_2-R$	Ювувчи, антикоррозион ва депрессор
Алкилфенолли ЦИАТИМ–339		Ювувчи, антикоррозион ва депрессатор

<p>Алкилфенолли АзНИИ–7</p>		<p>Ювувчи, антикоррозион, эскиришга қарши</p>
<p>Алкилфенолли (формальдегид билан конденсияланган) олтингугуртсиз БФК–1</p>		<p>Ювувчи, антикоррозион, антиоксидловчи</p>
<p>Диалкилдитиофо с–фатли ЛАНИ– 317</p>		<p>Тирналишига қарши, антиоксидловчи, антикоррозион</p>
<p>Аралаш АзНИИ–8</p>	<p>АзНИИ–5 ва АзНИИ–7 қўндирмалар аралашмаси</p>	<p>Ювувчи, антикоррозион депрессатор эскиришга қарши</p>
<p>Аралаш АзНИИ–8у</p>	<p>АзНИИ–7 ва сульфонатли СБ–3 нинг аралашмаси</p>	<p>Ювувчи, антикоррозион депрессатор, эскиришга қарши</p>
<p>Аралаш ВНИИ–НП–360</p>	<p>Барийалкил фенолят (ВНИИ– НП–350) ва диактилфенил дитиофосфат кислотанинг рухли тузи (ВНИИ–НП–354)</p>	<p>Ювувчи эскиришга қарши, антиоксидловчи, антикоррозион</p>

Бу охирги ҳолда энг самарали бўлиб таркибида металл, олтингугурт, фосфор ва бошқа кутбли функционал гуруҳларни сақлаган сирт фаол моддалар ҳисобланади.

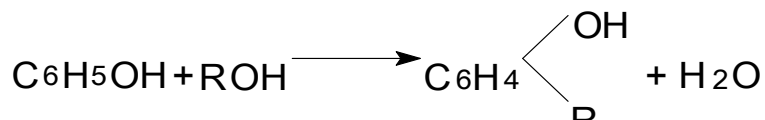
## 18.2–§. Нефт маҳсулотлари учун турли қўндирмаларни олиниши

Мураккаб антиоксидловчи, ювувчи, депрессаторли, кўп функционалли ва бошқа қўндирмаларни ишлаб чиқариш кўп босқичли органик синтез йўли билан олинади. Қўндирмаларни ишлаб чиқаришда хомашё сифатида

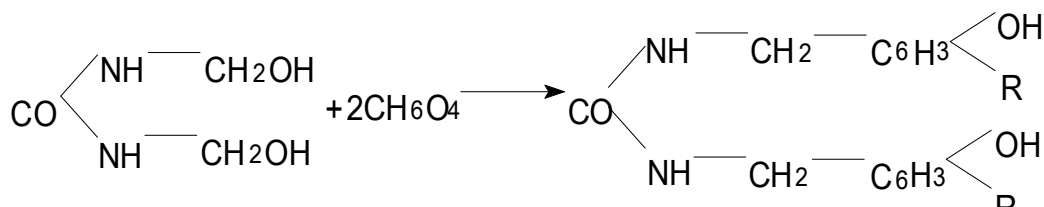
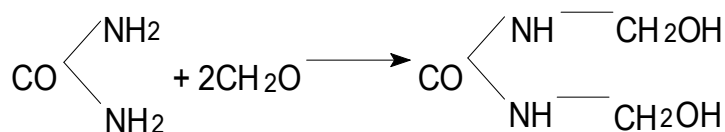
нефт ва нефткимёвий синтезнинг маҳсулотлари бўлиш парафинлар, сульфокислоталар, алкилфеноллар, спиртлар ва анорганик реагентлар қўлланилади. Мисол тариқасида турли кимёвий тизимига эга бўлган баъзи қўндирмаларнинг синтезини кўриб чиқамиз.

### АзНИИ–11 антиоксидловчи қўндирма синтези.

1. Фенолларни  $\alpha$ -олефинлар ёки спиртлар билан оксидлаш:

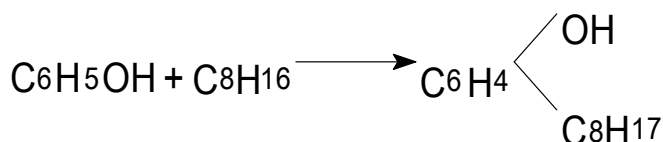


2. Мочевина ва алкилфенолни формальдегид билан конденсацияси:



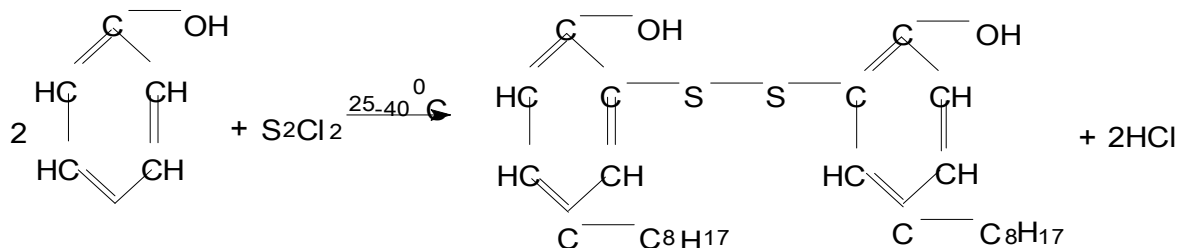
### АН–22к антиоксидловчи қўндирмасининг синтези (Исагулянц, Тишкова, Папок, Зусева).

1. Фенолни изобутилен билан алкиллаш:

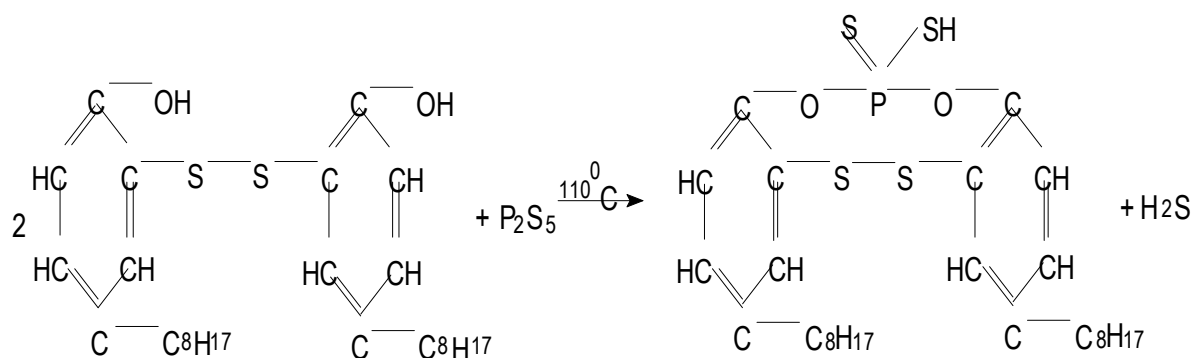


*n*-трет-октилфенол

2. Октилфенол дисульфидининг олиниши:



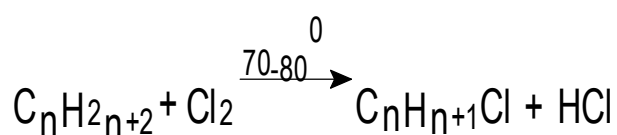
3. Диэфиродитиофосфат кислотанинг олиниши:



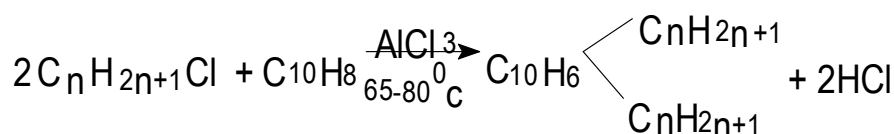
4. Кислота (А) калцийли тузининг унга  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ишлов бериб олиш.

### АзНИИ депрессатор синтези (Гейман, Кулиев, Шхиян).

1. Парафинни хлорлаш:

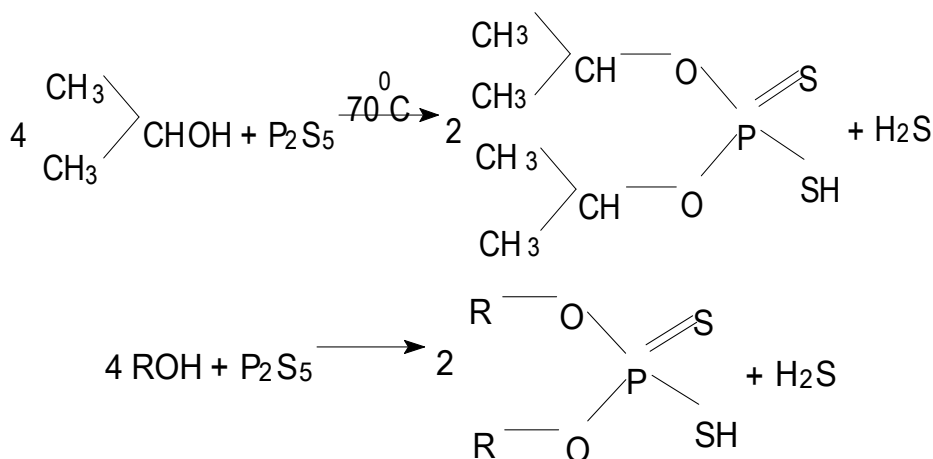


2. Хлорпарафиннинг нафталин керосин эритмасида  $\text{AlCl}_3$  иштирокида конденсациялаш:



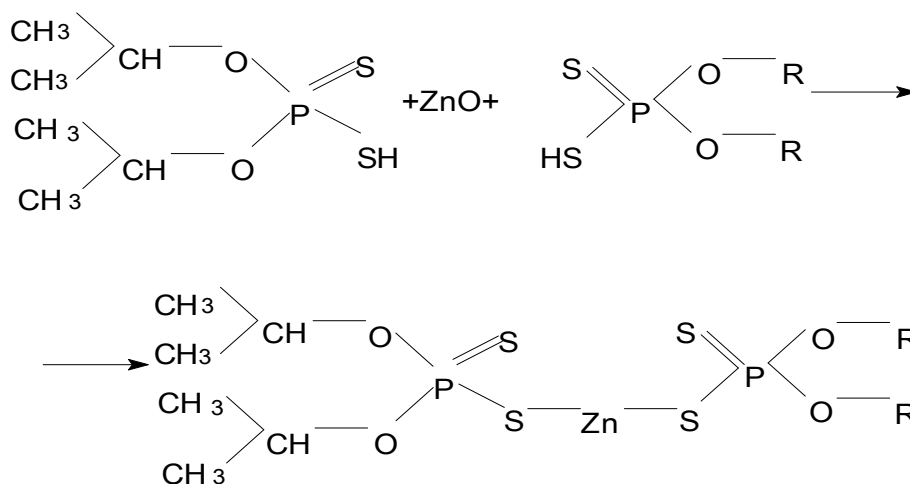
### ЛАНИИ-317 кўп функционалли кўндирма синтези (Санин, Шер, Афанасьев, Рогачевская).

1. Изопропил спирти ва юкори иккиламчи спиртларни фосфорлаш ( $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{16}$ ):



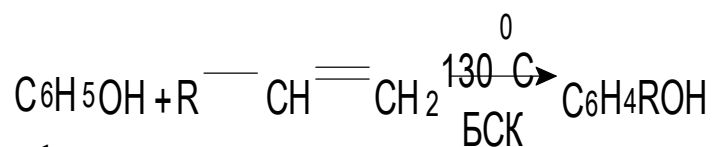
2. Диалкилдитиофосфат кислоталарнинг олинган аралашмаларини рух оксиди билан нейтраллаш:



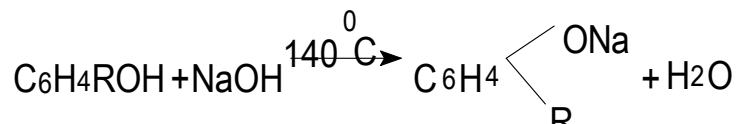


### АСК ювувчи қўндирма синтези (Монастырский).

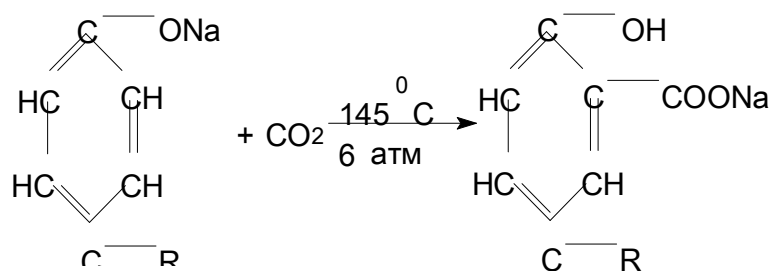
1. Фенолни  $\alpha$ -олефинлар билан катализатор бензолсульфокислота иштирокида алкиллаш:



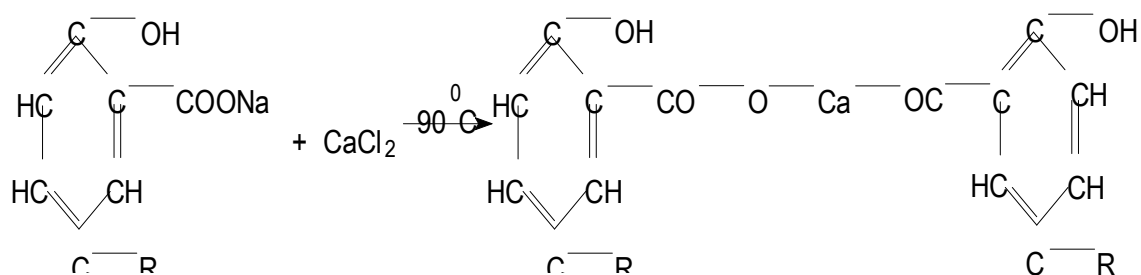
2. Натрий алкилфенолятнинг олиниши:



4. Натрий алкилфенолятини карбоксиллаш:

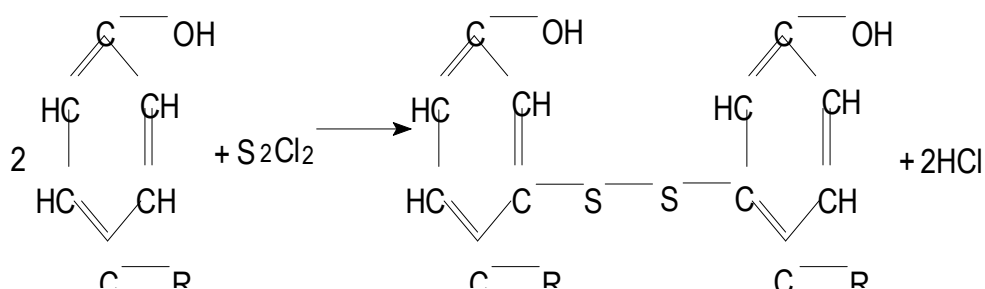


5. Калций алкилсалицилатнинг олиниши:

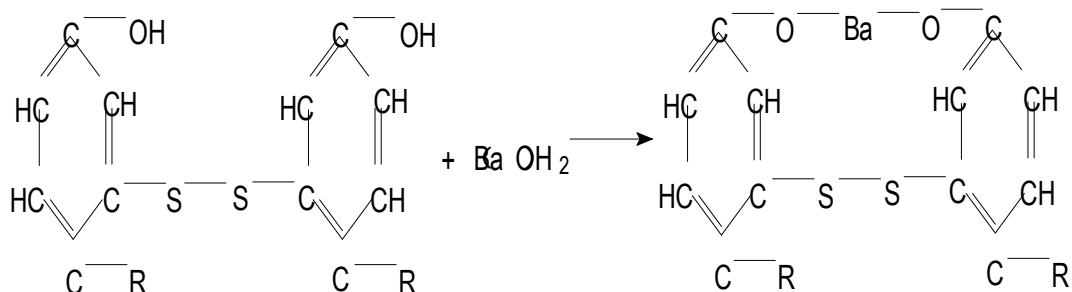


**ЦИАТИМ–339 кўп функционалли кўндирма синтези (Дружинина ва бошқалар).**

1. Газ крекингида фенолни алкиллаб алкилфенол олиш.
2. Дисульфид алкилфенол олиш:



6. Барий оксиди гидрати билан дисульфидни қайта ишлаш:



**Таянч сўз ва иборалар**

Кўндирма; антиоксидловчи; ёқилғи; мой; детонацион; дизел, деактиватор, депрессатор, кристалл, қовушқоқ, кўп функцияли, деспергент, коррозия, синтез, қурум, эфир, полимер, фенол, музлаш.

**Мавзун и мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Кўндирмалар тўғрисида тушунча беринг?
2. Нефтлар учун қандай кўндирмалар ишлатилади?
3. Кўндирмалар синтези қандай амалга оширилади?

4. Қўндирмаларни вазифаси нимадан иборат?
5. Депрессор қўндирмалар ишлатилиш соҳасини тушунтиринг?
6. Антиоксидловчи қўндирмалар нима мақсадда ишлатилади?
7. Дизел ёқилғиларига қандай қўндирма ишлатилади?
8. Қўндирмалар нефт маҳсулотларга қўшилгандаги механизмни тушунтиринг?
9. Полиметакрилатли қўндирмалар тўғрисида маълумот беринг?
10. Анतिकоррозион қўндирмалар қачон ишлатилади.

# XIX – БОБ

## НЕФТ ВА ГАЗДАН ОЛИНГАН МАҲСУЛОТЛАР ТАРКИБИНИ ТЕКШИРИШ УСУЛЛАРИ

### 19.1–§. Нефтни текшириш усуллари

Нефтни текшириш турли нефт намуналарини ўрганиш, уларнинг физик ва кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборатдир. Биринчи навбатда, нефтнинг кимёвий таркибини, молекуласида тармокланиш ва функционал гуруҳлар бор йўқлигини аниқлаш, охириги гуруҳларнинг табиатини ўрганиш ва нефтнинг молекуляр массасини аниқлаш керак.

Бунинг учун моддаларни ўрганишнинг ҳозиргача маълум бўлган барча физик ва кимёвий усулларида фойдаланиш керак бўлади.

Нефт таркибида ҳар хил кўшимчалар бўлгани учун, текширишдан олдин уларни яхшилаб тозалаш муҳим роль ўйнайди. Нефтни тоза ҳолда ажратиб олиш учун фракцияларга ажратиб эритиш ёки фракцияга ажратиб чўктириш усулларида фойдаланилади. Тозаланган нефтнинг эрувчанлигини, ўртача молекуляр массасини, молекуласининг шакли ва полидисперслигини аниқлаш, бу нефт хоссаларини ўрганишда катта аҳамиятга эга, чунки нефтнинг молекуляр массаси, геометрик шакли ва кимёвий тузилиши, унинг эрувчанлигига, физик ва механик хоссаларига катта таъсир этади. Бу ҳолда молекуляр масса деган тушунчанинг физик маъноси йўқолади, чунки барча молекулалар ўзаро кимёвий боғлар билан уланган бўлиб, эритмага ўта олмайди. Бундай нефтнинг эрувчанлиги ва молекуляр массасини ўрганишдан ташқари, бир қанча усуллар ёрдамида унинг механик хоссаларини (зичлиги, сингдириш кўрсаткичи, рефракция, қовушқоқлиги, қотиш, филтрланиш ҳароратлари ва бошқаларни), термомеханик хоссалари, солиштирма массаси ва бошқа хоссаларини ҳам ўрганиш мумкин. Қуйида нефтни текширишнинг айтиб ўтилган барча усуллари алоҳида–алоҳида кўриб чиқамиз.

**Нефтни текширишнинг физик–кимёвий усуллари.** Бу усуллар ёрдамида нефт молекуласининг кимёвий таркибини ва массасини ўзгартирмай туриб, уни эритмада ёки қаттиқ ҳолда текшириш мумкин. Нефт эрувчанлик хоссалари жиҳатидан паст молекуляр моддалардан фарқ қилади. Паст молекуляр моддаларнинг эрувчанлиги маълум ҳароратда ўзгармас бўлиб, модда миқдорига боғлиқ эмас. Нефт эса эришдан олдин чегараланган миқдорда бўкиб, сўнгра исталган миқдорда эрийди ёки бутунлай эримайди.

Бунинг устига, нефт полидисперс бўлганлиги учун улардаги кичикроқ молекулалар тез ва кўп миқдорда эрийди. Катта макромолекулалар кам эрийди ёки бутунлай эримай, бўкиш билан чегараланади. Нефтнинг бу

хоссасидан фойдаланиб, уларни фракцион эритиш ва чўктириш натижасида бир неча фракцияга ажратиш мумкин.

Нефтнинг эриш жараёнини асосан тўрт босқичга бўлиш мумкин:

1. Нефтнинг эритувчи билан аралашмаси. Бу ҳолда, тизимда нефт ва эритувчи фазалари бўлади.

2. Нефтнинг эритувчида қисман бўқиши. Тизим бўккан нефт ва эритувчи фазаларидан иборат бўлади.

3. Нефтнинг эритмага ўта бошлаши. Тизимда нефтнинг эритмаси ва эритувчининг нефтдаги эритмаси бор.

4. Нефт бутунлай эриб кетади ва иккала фазада концентрация тенглашади. Агар нефт мураккаб тузилишда бўлса, улар тўртинчи босқичга ўтмайди. Демак, бу йўл билан нефтнинг мураккаб ёки енгил фракцияси ҳақида маълумот олиш мумкин.

Нефт эритмасининг хоссаларини ўрганишда тўртинчи босқич кўзда тутилади. Лекин шуни ҳам айтиб ўтиш керакки нефтнинг бир қанча хоссаларини (қовушоқлик, осмотик босим ва ҳоказоларни) ўрганиш учун уларнинг ўта суюлтирилган эритмаларини тайёрлаш керак, чунки нефт молекулалари катта ва узун бўлганлигидан эритма билан жуда кучли таъсирлашиб, ассоциланган ҳолда бўлади. Натижада нефтнинг алоҳида молекуласининг эмас, балки ассоциланган молекулаларининг хоссаси ўрганилади. Нефтни эритма ҳолида ўрганиш усуллари уларнинг қовушоқлиги, осмотик босими, полидисперслигини текширишдан иборат.

## **19.2–§. Нефтан олинадиган полимерларнинг хоссаларини эритма ҳолида ўрганиш**

**Эрувчанликни аниқлаш.** Оғзи маҳкам ёпиладиган пробиркага текшириладиган полимер намунасида 1 г ва эритувчидан 10 мл солиниб, уй ҳароратида 2 соат сақланади. Бу вақт ичида, баъзан, пробиркани чайқатиб туриш керак. Орадан 2 соат ўтгач, пробиркадаги ўзгаришга қараб, полимернинг эриган ёки бўкканлиги аниқланади. Агар эриган қисман эриган ёки бўккан бўлса, унинг эрувчанлигини юқорироқ ҳароратда текшириш керак. Бунинг учун пробирканинг оғзига қайтарма совутгич ўрнатиб, пробирка 30 минут давомида сув ҳаммомида иситилади—да, намунанинг эриганлиги ёки бўкканлиги кузатиб турилади.

**Эрувчанликни миқдорий жиҳатдан аниқлаш.** Кўпинча, эритувчиларнинг эритиш хусусиятини билиш кифоя қилмай, балки текшириладиган полимерни қанча миқдорда эрита олишини ҳам билиш зарур бўлади. Бундай ҳолларда текшириладиган полимер эритмасини лойқатиш учун сарфланган чўктирувчи миқдори аниқланади. Сўнгра чўктирувчи модданинг эритувчи ҳажмига нисбати ҳисоблаб топилади ва

бу нисбат текшириладиган полимернинг эриш миқдорини характерлайди. Демак, эритмани лойқатиш учун чўктирувчи қанча кўп керак бўлса, эритувчининг эритиш хусусияти шунча яхши деб ҳисобланади.

Тажриба ўтказиш тартиби: конуссимон колбага текшириладиган полимер 1 г солиниб, 10 мл эритувчида эритилади, эритма устига бюреткадан чўктирувчи томизилади (колбани доимо чайқатиб туриш зарур).

### 19.1–жадвал

*Нефт ва газдан олинган баъзи полимерлар учун тавсия этилган эритувчи ва чўктирувчилар*

Полимер	Эритувчи	Чўктирувчи
Полиизобутилен	Бензол	Метил ёки этил спирт
Поливинилхлорид	Дихлорэтан	Этил спирт
Перхлорвинил смоласи	Ацетон, аммиак эритмаси	Сув, метил ва этил спиртлар
Полистирол	Бензол	Метил спирт, бензин
Поливинил спирт	Сув, формаид	Метил ва этил спиртлар
Полиметилметакрилат	Бензол	Бензин
Полибутилметакрилат	Ацетон	Метил спирт
Поливинил ацетат	Метил ва этил спиртлар	Сув, эфир
Полвинилбутирал	Этил спирт	Сув, эфир
Полиуретанлар	Циклогексанон	Сув,
Полиэфирлар	Ацетон,	Сув, метил ва этил спиртлар
Полиамидлар	Крезол	метил ва этил спиртлар
Фенол–формальдегид смоласи	Ацетон, этил спиртлар	Сув,
Мочевина–формаль–дегид смоласи	Сув	Хлорид кислота эрит–маси

Колбадаги тиниқ эритма лойқалангандан сўнг, чўктирувчи модда томизиш тўхтатилади ва 1 мл эритувчига тўғри келадиган чўктирувчи миқдори (мл) ҳисоблаб топилади. Нефт ва газдан олинган баъзи полимер моддалар учун эритувчи ва чўктирувчилар 19.1–жадвалда келтирилган.

**Полимерни тозалаш.** Одатда, янги олинган полимерда ҳар хил қўшимчалар бўлади. Полимернинг хоссаларини ўрганишдан олдин, уни

қўшимчалардан тозалаш зарур, чунки қўшимчалар жуда оз миқдорда бўлса ҳам полимернинг хоссаларига кучли таъсир кўрсатади. Полимер бу қўшимчалардан қайта чўктириш йўли билан тозаланади. 30–50 г массадаги текшириладиган намуна 100 мл эритувчида эритилади. Ҳосил бўлган эритма бошқа колбадаги 100 мл чўктирувчи устига қуйилади. Полимернинг тўла чўкканлигини аниқлаш учун тиниган эритма ва чўктирувчи аралашмасига чўктирувчидан яна бир неча мл қуйилади. Бу вақтда лойқа ҳосил бўлмаса, текшириладиган полимер тўла чўккан бўлади. Чўктирилган полимер ажратиб олингач, у эритувчи ва чўктирувчи моддалар аралашмаси билан бир неча марта ювилади, вакуум остида масса ўзгармай қолгунча қуритилади.

**Нефт ва газдан олинган юқори молекулали бирикмаларни фракцияларга ажратиш.** Полимерларни фракцияларга ажратиш улар эрувчанлигининг молекуляр массасига боғлиқ эканига асосланган, чунки молекуляр массаси катта бўлган гомологлар оз, кичик бўлганлари эса кўп эрийди. Демак, полимернинг молекуляр массаси ортган сари бу полимерни эритмага ўтказиш учун зарур эритувчи миқдори ҳам ортиб боради. Полимер эритмасига чўктирувчи қўшилганда ҳам каттароқ молекулалар олдин чўқади.

Лекин полимерларни фракцияларга ажратишда ҳам массаси бир хил бўлган молекулаларни ажратиб бўлмайди, чунки эритувчиларда массаси жиҳатидан бир–биридан кам фарқ қиладиган моддаларни алоҳида–алоҳида эритиш хусусияти бўлмайди. Натижада фракцияларга ажралган полимер ҳам аралашмадан иборат бўлиб, унинг полидисперслик даражаси аввалгига қараганда анча камайган бўлади.

а) **Фракцияга ажратиб эритиш усули.** Сифими 250 мл бўлган конуссимон колбага яхши майдаланган полимердан 10 г, эритувчидан эса 25 мл қуйиб, аралашма уй ҳароратида 3 соат сақланади. Колба ичидагилар, баъзан, аралаштириб қуйилади. Сўнгра эритма чўккан полимердан декантация усулида ажратиб олинади. Қолган полимер устига яна 25–30 мл эритувчи қуйилади ва 3–4 соатдан сўнг полимернинг иккинчи фракцияси биринчи галдаги каби ажратиб олинади. Бу фракциянинг молекула массаси биринчи фракцияниқидан каттароқ бўлади. Шу тариқа полимер бир неча фракцияга ажратилади. Бу фракциялар конуссимон колбаларга алоҳида–алоҳида солиниб, массаси ўзгармай қолгунча сув ҳаммомида қуритилади. Сўнгра фракцияларнинг молекула массаси аниқланиб, уларнинг масса миқдорлари полимер масса миқдорининг неча фоизини ташкил этиши ҳисоблаб чиқилади.

б) **Фракцияга ажратиб чўктириш усули.** Сифими 1 л бўлган томчилатиш воронкаси ва аралаштиргич ўрнатилган колбага 200 мл эритувчи ва 10 г текшириладиган полимер солинади. Намуна эригандан

кейин, колбага томчилатиш воронкасидан чуқтирувчи модда томизилади ва аралашма ўзгармас ҳароратда аралаштириб турилади. Эритма лойқалангандан кейин, ундан чуққан полимер ажратиб олинади. Бунинг учун эритма декантация усулида бошқа колбага қуйилиб, колбадаги чуқма ажратилади. Сўнгра қолган эритма аралаштириб турилиб, унинг устига яна чуқтирувчи қуйилади. Эритма лойқалангач, у чуқмадан биринчи галдаги каби ажратиб олинади. Натижада, полимернинг молекуляр массаси кичикроқ бўлган иккинчи фракцияси ажралиб чиқади.

Фракцияларга ажратиш эритмадаги полимер батамом чуққунча давом эттирилади. Фракциялар эритувчи ва чуқтирувчининг аралашмаси билан ювилиб, ювинди эритмага қўшилади. Ажратилган фракциялар стаканларга солиниб, қайта эритилади ва чуқтирувчи воситасида тўла чуқтирилади. Фракциялар стаканлар тагига чуққандан кейин, суюқликлар тўкиб ташланади ва чуқмалар вакуум остида массаси ўзгармай қолгунча қуритилади.

### **19.3–§. Нефт ва газдан олинadиган органик моддалардаги элемент ва функционал гуруҳларни сифат таҳлили**

**Азотни аниқлаш.** Қуруқ пробиркага бир хил миқдорда текшириладиган полимер ва калий метали солинади–да, аралашиб кетгунча қиздирилади. Натижада, текшириладиган полимер билан калий орасида реакция бориб, калий цианид ҳосил бўлади. Иссиқ пробирка стакандаги сувга оҳисталик билан туширилади. Пробирка синади–да, ичидаги қотишма сувда эриб кетади. Эритмадан озгина олиниб, унинг устига темир (II) – сульфат ва темир (III) – хлорид эритмаларидан бир неча томчи ва хлорид кислотанинг 10 % ли эритмасидан озгина қўшилади. Текшириладиган полимерда азот бўлса, эритма кўкаради ва бир оздан сўнг берлин зангори чуқади.

**Олтингугуртни аниқлаш.** Қуруқ пробиркага бир хил миқдорда текшириладиган полимер ва натрий солинади–да, қотишма ҳосил бўлгунча очиқ алангада қиздирилади. Иссиқ пробирка стакандаги сувга солинса, пробирка синади–да, қотишма сувда эриб кетади. Ҳосил бўлган эритмага кўрғошин ацетат эритмасидан солинади. Агар текшириладиган полимер таркибида олтингугурт бўлса, қора чуқма кўрғошин сульфид ҳосил бўлади.

**Галогенларни аниқлаш.** Полимер таркибида галоген бор йўқлигини бир неча усулда аниқлаш мумкин.



а) Мис (II)–оксид қўшилган озгина текширилаётган полимер платина сими учуда қиздирилади. Текширилаётган полимер таркибида галоген бўлса, аланга яшил тусга киради.

б) Азоти аниқланган эритмадан озгина олиб, унинг устига нитрат кислотанинг 10 % ли эритмаси билан кумуш нитратнинг 10 % ли эритмасидан озгина қуйилади. Унинг таркибида галоген бўлса, паға–паға чўкма ҳосил бўлади.

в) Пробиркага 0,2 г текширилаётган полимер ва 0,5 г кимёвий тоза кальций оксид солиниб, очиқ алангада қиздирилади. Қизиган пробирка стакандаги 10 мл сувга туширилади. Пробирка синиб, унинг ичидаги қотишма озгина нитрат кислотада эрийди. Эритма филтрлаб олиниб, унинг устига кумуш нитрат эритмаси қуйилса, паға–паға чўкма ҳосил бўлади; бу ҳодиса полимер таркибида галоген борлигини билдиради.

**Бром ва йодни аниқлаш.** Пробиркага озроқ текширилаётган полимер ва озроқ натрий солиниб, улар қиздирилади ва қизиган пробирка сувга ботириб синдириладида, унинг ичидаги эритма олинади (олтингургурт ва азот аниқлангандаги каби). Бу эритмага озгина сульфат кислота қуйилиб, учдан бир қисми қолгунча буғлатилади. Эритма ажратиш воронкасига солиниб, унинг устига уч томчи нитрозил сульфат кислота ва 5 мл углерод сульфид қуйилади.

Текширилаётган полимер таркибида йод бўлса, эритма қизил тусга киради. Агар эритма қизармаса, бром аниқланиши керак. Бунинг учун ажратиш воронкасида углерод сульфид ажратиб олиниб, эритма думалоқ колбага қўйилади. Колба қийшайтирилиб, унинг ичига 0,7 г калий бихроматдан ва сульфат кислотанинг 10 % ли эритмасидан эса 6 мл солинади. Колбанинг оғзини сув билан чайиб, колба ичига бир неча бўлак ғовак кесак солинади ва эритма қаттиқ қайнатилади. Полимер таркибида бром бўлса, колбанинг оғзига бир бўлак флуоресцеин қоғози қўйилганда, қоғоз пушти тусга киради.

**Фторни аниқлаш.** Тик вазиятда маҳкам ўрнатилган пробиркага бир бўлак натрий ва озгина текшириладиган полимер солиниб, пробирка алангада қиздирилади. Пробиркадаги натрий парчалангандан кейин яна озгина текширилаётган полимер солинади ва пробирка қизаргунча очиқ алангада қиздирилади. Пробирка совутилиб, унинг ичида қолган натрийни эритиш учун 1 мл этил спирт қуйилади. Сўнгра пробирка яна қиздириладида, қизиган пробирка 20 мл сувли стаканга солиб синдирилади. Стакан ичидаги суюқлик қайнатилади–да, сўнгра филтрланади. Филтрланган эритма рангсиз бўлиши керак. Эритмада фтор борлигини қуйидаги икки усул билан аниқлаш мумкин.

а) 4 мл эритмага озгина сирка кислота қўшилиб, 1 минут қайнатилади ва унга кальций хлориднинг тўйинган эритмасидан 2–5 томчи қўшилади.

Эритма бир неча соат сақланади, Полимер таркибида фтор бўлса, эритма қуюқлашиб, кальций фторид ҳосил бўлади.

б) 2 мл эритмага озгина сирка кислота қўшилиб, суюқлик қиздирилади. Эритманинг бир томчиси цирконий ализарин қоғозига томизилади. Агар қоғозда сариқ доғ ҳосил бўлса, текширилаётган полимер таркибида фтор бор дейиш мумкин.

**Кремнийни аниқлаш.** Текширилаётган полимер намунаси сода ёки поташ билан аралаштирилиб, платина тигелда қаттиқ қиздирилади. Агар платина тигель бўлмаса, сода билан натрий пероксид аралашмаси никель тигелда ҳам қиздирилиши мумкин. Ҳосил бўлган қотишмага хлорид кислота эритмаси қуйилади. Ҳосил бўлган эритма чинни косачага солиниб, қуригунча буғлатилади. Сўнгра, чўкмага бир неча мл хлорид кислота қўшилади. Чўкмадан озгинаси фильтр қоғозга олиниб, унга метилен кўкининг 10 % ли сирка кислотадаги 0,1 % ли эритмаси сепилади. Чўкма сувда яна ювилади. Агар полимерда кремний бўлса, чўкма тўқ кўк тусга киради.

**Фосфорни аниқлаш.** Никель тигелга 0,05 г полимер, 2 г сода ва 3 г натрий пероксид солиниб, яхшилаб аралаштирилади. Тигель олдин аста секин, сўнгра эса 10 минут давомида қаттиқ қиздирилиб, аралашма суюқлантирилади. Шундан кейин у сувда эритиб, филтрланади, унга нитрат кислота қўшилади. Иссиқ эритмага аммоний молибдат эритмаси қуйилганда сариқ чўкма ҳосил бўлса, текширилаётган полимер таркибида фосфор бор дейиш мумкин.

**Фенолни аниқлаш.** Фенол, асосан, фенолформальдегид смолалари таркибида бўлади. Уни уч хил усул билан аниқлаш мумкин.

I. Пробиркага 5,0 г полимер солиниб, пробирка оғзи шиша най ўтказилган пробка билан беркитилади—да, найнинг иккинчи учи дистилланган сувли бошқа бир пробиркага туширилади. Намуна солинган пробирка очиқ алангада қиздирилади. Смола парчаланаяди, ажралиб чиққан моддалар эса сувда эрийди. Эритмада фенол борлигини қуйидаги йўллار билан билиш мумкин:

а) эритма ишқорий қилиниб, сўнгра совутилади, унинг устига фенил diaзонийнинг хлорид кислота тузи қўшилади. Агар эритмада фенол бўлса, қизғиш рангдаги чўкма — оксиазобензол ҳосил бўлади;

б) эритмага темир (III)—хлорид қўшилади; агар эритмада фенол бўлса, эритма бинафша тусга киради.

II. Пробиркага 1 г полимер, 1 г фталъ ангидрид ва 3 томчи сульфат кислота солиб қиздирилади. Ҳосил бўлган тўқ кўнғир тусдаги қотишма совутилади ва сув билан суюлтирилиб, унга ишқорнинг 10 % ли эритмаси қўшилади. Полимерда фенол бўлса, фенолфталеин ҳосил бўлиб, эритма қизаради. Агар эритманинг ўзи рангли бўлса, у яна суюлтирилиб, хлорид

кислота қўшилади, Шунда қизил ранг ўчса, эритмада фенол бор дейиш мумкин.

III. Пробиркага тиниқ миллан реактивидан 1 мл ва кичик бир бўлак полимер солиниб, аралашма қиздирилганда эритма қизарса, намунада фенол бор дейиш мумкин. Миллан эритмаси тайёрлаш учун 10 г симоб 10 г нитрат кислотада эритилиб, унга 20 мл сув қўшилади.

**Фталатларни ва фталъ ангидридни аниқлашнинг** ҳам бир неча усуллари бор.

а) Пробиркага 0,2 г полимер, 0,4 г тоза резорцин ва 1 мл концентранган сульфат кислота солинади. Аралашма қайнагунча қиздирилади, сўнгра совутилиб, дистилланган сувда эритилади. Эритмага олти ҳисса сув қўшилади ва ишқорий муҳит ҳосил қилинади. Натижада сарғиш–яшил тусда товланиб турадиган флуоресцин ҳосил бўлади.

б) Пробиркага 1 г полимер, 2 г тоза фенол ва 1 мл сульфат кислота солиниб, очик алангада қиздирилади. Пробиркада ҳосил бўлган кўнғир тусли қотишма совутилиб, дистилланган сувда эритилади ва натрий гидроксид эритмаси билан нейтралланиб, кучсизишқорий муҳит ҳосил қилинади. Полимерда фталъ ангидрид бўлса, эритма пушти рангга киради.

в) Пробиркага 3 г полимер ва 1 г куруқ борат кислота солиниб, аралашма очик алангада қиздирилади. Қотишма совутилиб, 50 мл дистилланган сувда эритилади. Чўкма устига натрий гидроксиднинг 10 % ли эритмасидан қуйиб, ишқорий муҳит ҳосил қилинади. Полимерда фталъ кислота қолдиғи бўлса, кучли флуоресценция кузатилади.

**Мочевинани аниқлаш.** а) Пробиркага 1 г полимер ва натрий нитритнинг хлорид кислотасидаги эритмасидан 5 мл қуйиб, аралашма қиздирилади. Натижада мочевина звеноси азот ва карбон кислотага парчаланнади. Азот ва карбон кислота одатдаги сифат таҳлили ёрдамида аниқланади.

б) Полимер пробиркага солиниб, парчалангунча қиздирилади. Сўнгра сувда эритилиб, филтрдан ўтказилади. Филтратга натрий гидроксид эритмаси қўшиб, ишқорий муҳит ҳосил қилинади. Эритмага мис сульфат эритмасидан 1–2 томчи қўшилганда қизил – бинафша ранг ҳосил бўлса, полимерда мочевина бор дейиш мумкин.

**Анилинни аниқлаш.** Анилин формальдегид смоласи ҳамда анилин қўшиб модификацияланган фенолформальдегид смоласининг парчаланиши натижасида анилин ажралиб чиқади. Анилинни аниқлаш учун полимер тўла парчаланиши керак.

Пробиркага 5 г полимер солиниб, пробирка оғзи шиша най ўтказилган пробка билан бекитиладида, найнинг иккинчи учи 5 мл сувли колбага туширилади. Пробирка очик алангада, полимер тўла парчалангунча

қиздирилади. Парчаланиш натижасида ажралиб чиққан анилин колбадаги сувда эрийди. Эритмада анилин борлиги қуйидагича аниқланади.

а) Пробиркага 1 мл эритма ва калий бихроматнинг 10 % ли сульфат кислотадаги эритмасидан 2 мл қуйилади. Эритмада анилин бўлса, бу эритма олдин кўк, кейин эса қора тусга киради.

б) Пробиркага 1 мл эритма ва филтрланган хлорли оҳакдан бир неча мл қуйилади. Эритмада анилин бўлса, у бинафша тусга киради.

**Формальдегидни аниқлаш.** Пробиркага 1 г полимер солиниб, очиқ алангада қиздирилади. Натижада полимер парчаланиб, сувда эрувчан ҳолатга ўтади. Полимерда формальдегид борлиги ана шу эритмадан аниқланади.

а) Пробиркага пирогаллолнинг 1 % ли эритмасидан 1 мл, полимер эритмасидан 1–2 томчи ва хлорид кислотадан 2 мл қуйилади. Эритмада формальдегид бўлса, бир неча минутдан сўнг оқ чўкма ҳосил бўлади. Чўкма аввал қизғиш ва охири тўқ қизил тусга киради.

б) Пробиркага полимернинг кичик бўлаги, сульфат кислотанинг 72 % ли эритмасидан 2 мл ва бир неча бўлак хромотроп кислота (1,8–диоксинафталин 3,6–дисульфо кислота) солиниб, улар аралаштирилади. Пробирка иссиқ (60–70° С ли) сувда 10 минут иситилади. Шу билан бир вақтда полимер солинмаган назорат тажриба ҳам ўтказилади. Эритмада формальдегид бўлса, бир соатдан кейин очиқ бинафша ранг ҳосил бўлади. Бу ранг назорат тажрибада ҳосил бўлмаслиги керак.

**Ацетальдегидни аниқлаш.** а) Полимернинг парчаланиши натижасида ҳосил бўлган моддалар сувда эритилади. Сўнгра шу эритмадан пробиркага 2 мл солиб, унинг устига натрий гидроксиднинг 20 % ли эритмасидан қуйилади. Пробиркадаги аралашма қиздирилганда сарғайиб, кейин лойқаланса, полимерда ацетальдегид бор дейиш мумкин.

б) Резорциннинг 0,1 % ли эритмасидан 20 миллилитрига полимернинг юқоридаги эритмасидан 20 мл солинади ва 2 мл қуюқ сульфат кислота идиш девори бўйлаб томизилади. Полимерда ацетальдегид бўлса, эритмада оч яшил тусли ҳалқа ҳосил бўлади.

**н–бутил ва изобутил альдегидларни аниқлаш.** Полимернинг сувдаги концентранган эритмасига хлорид кислотали семикарбазид ва калий ацетат қўшилади. Эритма тиниқ ҳолатга келгунча этил спирт билан суюлтирилади ва бир неча минут чайқатилади. Аралашма кўпроқ турганда ёки сув ҳаммомида иситилганда семикарбазон ажраб чиқади. Бутил ва изобутил альдегид семикарбазонларининг суюқланиш ҳарорати тегишлича 104 ° ва 125 °С га тенгдир.

**Бензальдегидни аниқлаш.** а) Соат ойнасига полимернинг сувдаги эритмасидан битта томизилади. Эритмада бензальдегид бўлса, 15 минут ўтгач томчи бензой кислота кристаллари билан қопланади.

б) Кумуш нитратнинг аммиакдаги эритмасидан 2 миллилитрига текшириладиган суюқликдан битта томизилади. Бензальдегид совуқда кумуш ионларини қайтаради ва натижада, кумуш метали ажралиб чиқади.

в) Пробиркага резорциннинг 0,1 % ли эритмасидан 2 мл ва текшириладиган полимер эритмасидан 2 мл солинади. Сўнгра пробирка девори бўйлаб, 2 мл куюқ сульфат кислота куйилади. Эритмаларда бензальдегид бўлса, сариқ ҳалқалар ҳосил бўлади.

**Фурфуролни аниқлаш.** Пробиркага полимернинг сувдаги эритмасидан ва анилиннинг сирка кислотдаги 30 % ли эритмасидан бир неча томчи куйилади. Эритмада фурфурол бўлса, эритма қизаради.

**Стиролни аниқлаш.** Полимернинг кичикроқ бир бўлакчаси пробиркага солиниб, пробирка йиғич колбага най ёрдамида туташтирилади. Сўнгра пробирка очиқ алангада қиздирилиб, ҳосил бўлган дистиллят йиғиб олинади. Дистиллят ҳайдалиб, стиролнинг қайнаш ҳарорати ва бошқа хоссалари аниқланади. Бундан ташқари, стиролнинг ҳидини ҳам сезиш мумкин.

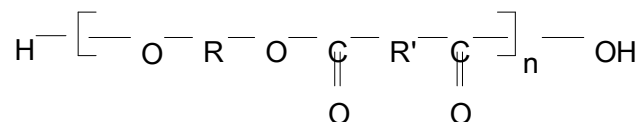
**Метилметакрилатни аниқлаш.** Полимернинг кичикроқ бир бўлаги Вюрц колбасига солиниб, йиғич колбага най воситасида туташтирилади. Полимер қиздирилса, 300–350 °С да парчаланиб, ўткир ҳидли метилметакрилат ажралиб чиқади. Ҳосил қилинган моддани қайнаш ҳароратига қараб билиш мумкин, метилметакрилатнинг қайнаш ҳарорати 100,3 °С тенг.

**Нитробирикмаларни аниқлаш.** Дифениламин кристалларидан бир нечаси 90 % ли сульфат кислотанинг 1 миллилитрида эритилади ва шу эритмадан бир томчиси чинни пластинкадаги полимер бўлакчаси устига томизилади. Нитроцеллюлоза ёки нитроцеллюлозага ўхшаш эфирлар бўлса, томчи кўйилган онда кўк ранг ҳосил бўлади. Агар текшириладиган полимерда нитрогуруҳлар жуда кам бўлса, ранг секин ҳосил бўлади.

**Карбон кислоталарнинг эфирларини аниқлаш.** Пробиркага полимернинг кичик бир бўлаги, натрий гидроксиднинг спиртдаги 6 % ли эритмасидан 1 мл ва хлорид кислотали гидросиламиннинг спиртдаги эритмасидан 1 томчи солинади. Аралашма 5 минут сақланиб, 1–2 мин. қайнатилади ва унга темир(III)–хлориднинг 1 % ли эритмасидан 1 томчи кўшилади, Бунда темир (III)–гидроксид чўкмаси ҳосил бўлади. Бу чўкма 10 % ли хлорид кислотда эритилади. Эритма рангининг ўзгариши карбон кислоталарнинг эфирлари борлигини кўрсатади. Агар ранг тезда тўқ бўлиб қолса, эритма суюлтирилиб, бинафша тусга киритилади.

## 19.4–§. Нефт ва газдан олинган полимерлар таркибидаги функционал гуруҳларни аниқлаш

**Чизиқли полиэфирларнинг молекуляр массасини топиш.** Чизиқли полиэфирлар юқори молекуляр кислоталар деб қабул қилинса, уларнинг молекуляр массаси карбоксил гуруҳлар сонини аниқлаш йўли билан топилиши мумкин:



Бундай полимерларни калий гидроксид билан титрлаб, кислота сони (*к. с.*) аниқланади. Молекуляр массани қуйидаги формуладан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$M = \frac{56.100}{\text{к.с.}}$$

бу формулада: 56 – калий гидроксиднинг молекуляр массаси; *к.с.* – кислота сони, яъни калий гидроксиднинг 1 *г* полимерни титрлаш учун сарфланган миқдори, *мг* ҳисобида.

Лекин полиэфир молекулаларининг иккала учида гидроксил гуруҳ ёки карбоксил гуруҳлар бўлиши мумкин. Шунинг учун, бу гидроксил гуруҳи ва карбоксил гуруҳлар йиғиндисини аниқлаб, уларнинг молекуляр массасини топиш усули ишончлироқ усулдир:

$$M = \frac{56.2.1000}{\text{к.с.} + \text{г.с.}}$$

бу формулада:

*к. с.* – кислота сони;

*г. с.* – гидроксил сони.

**Кислота сонини аниқлаш.** Нефт ва нефт маҳсулотлари асосида олинадиган полимерларда кислота сони уларнинг таркибида карбон, оксикарбон ва фенолларнинг борлиги билан характерланади. Ҳар бирининг сифими 250 *мл* бўлган конуссимон иккита қолбага калий гидроксиднинг спиртдаги 0,1 н ли эритмасидан 25 *мл* ва 1 *г* полимер солинади. Шу билан бир вақтда, полимер солинмаган назорат тажриба ҳам ўтказилади. 2 соатдан кейин аралашма хлорид кислотанинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади (индикатор сифатида фенолфталеин олинади). Кислота сони қуйидаги формуладан топилади:

$$\text{к.с.} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100^0}{g}$$

бу ерда: *a*– хлорид кислотанинг назорат тажрибада титрлашга сарф бўлган 0,1 н ли эритмаси ҳажми, *мл* ҳисобида;

$b$ – хлорид кислотанинг асосий тажрибада титрлашга сарф бўлган 0,1 н ли эритмаси ҳажми, *мл* ҳисобида;

$T$ –хлорид кислота эритмасининг калий гидроксид бўйича титри, *г/мл* ҳисобида;

$g$ – намунанинг массаси, *г* ҳисобида.

Ўтказилган икки тажриба натижаларининг ўртача қиймати олинади.

**Гидроксил сонини аниқлаш.** Қайтарма совутгич ўрнатилган иккита колбанинг ҳар бирига полимердан 1 *г* ва ацетилловчи аралашмадан (12 ҳисса сувсиз сирка ангидрид билан 88 ҳисса пиридин аралашмасидан) 25 *мл* солинади, Учинчи колбага эса назорат; тажриба учун ацетилловчи аралашмадан 25 *мл* солинади (полимер намунаси солинмайди). Колбалар сув ҳаммомида 60 °С да 2 соат иситилади. Совутгичларнинг устига кальций хлоридли шиша найлар қўйиш керак.

Колбалар совугач, уларнинг ҳар бирига дистилланган сувдан 25 *мг* қуйилиб, эритмалар калий гидроксиднинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида эса фенолфталеин ишлатилади. Калий гидроксиднинг 1 *г* полимерга тўғри келадиган миқдори (*мг* ҳисобида) гидроксиллар сони (*г. с.*) дейилади ва қуйидаги формуладан топилади:

$$к.с. = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100^0}{g}$$

бу формулада:  $a$  –калий гидроксид 0,1 н ли эритмасининг назорат тажрибада сарф бўлган миқдори, *мл* ҳисобида;

$b$ –калий гидроксид 0,1 н ли эритмасининг асосий тажрибада сарф бўлган миқдори, *мл* ҳисобида;

$g$  –намуна массаси, *г* ҳисобида;

$T$ – калий гидроксид эритмасининг титри.

**Полиамидларнинг молекуляр массасини аниқлаш.** Полиамидлар тузилиши жиҳатидан юқори молекуляр аминокислоталар деб қаралиши мумкин. Карбоксил ёки аминогуруҳларнинг 1 *г* полимерга тўғри келадиган миқдори уларнинг молекуляр массасига боғлиқ. Шу сабабли уларнинг молекуляр массаси кислоталар сони (*к. с.*) ва аминлар сони (*а. с.*) ни аниқлаш йўли билан топилиши мумкин. Спиртда эримайдиган полиамид намунаси ҳовончада туйилади ва крезолда эритилади. Эритма аралаштириб турилгани ҳолда спиртга қуйилади. Ажралиб чиққан полиамид кукуни Бюхнер воронкасида филтрланади, спирт билан ювилади ва ҳавода қуритилади. Агар полиамид спиртда эриса, у спиртдаги эритмасидан сув қўшиб чўктирилади, чўкма Бюхнер воронкасида филтрланади, иссиқ сув билан ювилиб, вакуум эксикаторда қуритилади. Натижада полиамид намунаси таҳлилга тайёр бўлади. Полиамиднинг кислоталар сони худди полиэфирларники каби аниқланади.

**Амин сонини аниқлаш.** 250 мл сиғимли конуссимон иккита колбанинг ҳар бирига полиамиддан 1 г ва хлорид кислотанинг 0,1 н ли эритмасидан 25 мл қуйилади. 3 соат ўтгач, аралашма калий гидроксиднинг спиртдаги 0,1 н ли эритмаси билан (метилоранж иштирокида) титрланади. Хлорид кислотанинг 1 г полиамидга тўғри келган миқдори (мг ҳисобида) амин сони (а. с.) дейилади ва қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$a.c. = \frac{(aT - bT_1) \cdot 100}{g};$$

бу формулада:

*a*– хлорид кислота 0,1 н ли эритмасининг намунага қўйилган миқдори, мл ҳисобида;

*b*– калий гидроксиднинг спиртдаги 0,1 н ли эритмасининг титрлашга сарф бўлган миқдори, мл ҳисобида;

*T*–хлорид кислота эритмасининг титри, г/мл ҳисобида;

*T*<sub>1</sub>– калий гидроксид эритмасининг титри, г/мл ҳисобида\* *g* – намунанинг массаси, г ҳисобида,

Полимернинг молекуляр массаси қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$M = \frac{56.2 \cdot 1000}{a.c. + k.c.},$$

## 19.5–§. Нефт ва нефт маҳсулотлари таркибини миқдорий таҳлили

**Нефтдан олинадиган полимерлардаги сув миқдорини Дина ва Старка усулида аниқлаш.** Нефт таркибида турли хил минераллар мавжуд бўлиб, буларга сув, туз, турли хил механик аралашмалар мисол бўла олади. Сув нефт ва нефт маҳсулотлари таркибида эриган ёки эмульция ҳолида бўлади. Нефтдан олинадиган полимер таркибидаги сувни миқдорини ҳозирги кунда Дина ва Старк усулида аниқланади, чунки бу усулда хатолик кам бўлади. Бу сув миқдорини аниқлашнинг бир неча усуллари бор. Улардан энг оддийси текшириладиган полимер намунасини бюксга солиб, массаси ўзгармай қолгунча қуритишдир. Текшириладиган полимердан 2 г ўзгармас массадаги бюксга солиниб, термостатга қўйилади ва 105 °С да 2 соат қуритилади. Сўнгра бюкснинг қопқоғи ёпилиб, эксикаторда совутилади ва аналитик тарозида тортилади. Бюкс яна термостатга қўйилади ва 1 соат ўтгач яна тортилади. Бу жараён полимер намунасининг массаси ўзгармай қолгунча такрорланади. Текшириладиган полимер намунасининг массаси ўзгармай қолгандан сўнг, ундаги сув миқдори қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:



$$x = \frac{g - b}{g} \cdot 100;$$

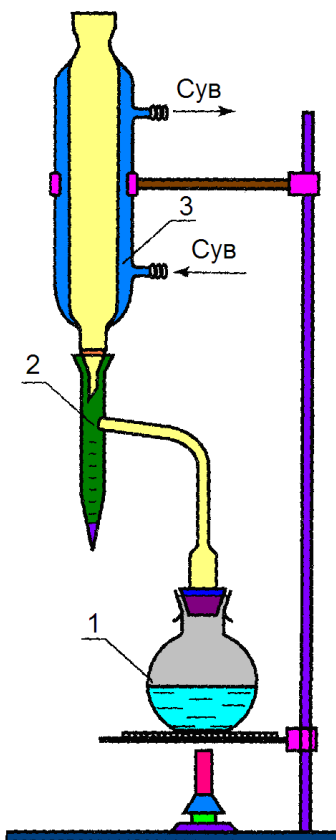
бу формулада:

$x$  – текширилаётган полимердаги сув миқдори, % ҳисобида;

$g$  – намунанинг қуритилишдан олдинги массаси,  $g$  ҳисобида;

$b$  – намунанинг қуритилгандан кейинги массаси,  $g$  ҳисобида.

Текширилаётган полимердаги сувнинг миқдори органик моддалар ёрдамида ҳайдаш йўли билан ҳам аниқланади (19.1–расм).



**19.1–расм.** Полимер таркибидаги сув миқдорини Дина ва Старка усули бўйича аниқлаш асбоби:

1– колба; 2– сув йиғгич; 3– совутгич.

Расмда кўрсатилган 500 мл ҳажмли колба (1) га текширилаётган полимердан 100 г, бир неча бўлакча пемза ва енгил бензин ёки эритувчидан 100 мл солинади. Колбага сув йиғгич (2) най (3) орқали уланиб, унинг устига қайтарма совутгич (4) ўрнатилади ва колба секин аста қиздирилади. Колба қиздирилаётган вақтда сув йиғгичга ҳар секундда 2–4 томчи суюқлик тушиши керак. Жараён идиш (3) даги сувнинг миқдори ўзгармай қолгунча ва сув устидаги органик суюқлик тингунча давом эттирилади. Сўнгра идишдаги сув уй ҳароратигача совутилиб, унинг ҳажми ўлчанади.

Текширилаётган полимердаги сувнинг миқдори қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{v}{g} \cdot 100$$

бу формулада:  $x$ – полимердаги сув миқдори, ҳисобида;

$g$ – намунанинг массаси,  $g$  ҳисобида;

$v$  – идишга йиғилган сувнинг ҳажми, мл ҳисобида

**Полимердаги кул миқдорини аниқлаш.** Ўзгармас массадаги тигелга 25  $g$  текширилаётган полимер солиниб, тигель асбест қоғози тешигига ўрнатилади ва секин–аста қиздирилади. Бу вақтда полимер ўт олиб кетмаслиги керак. Тигелдан учувчан моддалар чиқиб бўлгач, тигель муфель печига қўйилиб, ичидаги кул оқаргунча қуритилади. Сўнгра тигель совутилиб, тортилади ва массаси ўзгармай қолгунча бир неча бор қиздирилади. Текширилаётган полимердаги кулнинг миқдори қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{a_1 - a}{g} 100;$$

бу формулада:

$x$ – текширилаётган полимердаги кулнинг миқдори, % ҳисобида;

$a$  – бўш тигелнинг массаси,  $g$  ҳисобида;

$a_1$ – тигелнинг кул билан биргаликдаги массаси,  $g$  ҳисобида;

$g$  – намунанинг массаси,  $g$  ҳисобида.

**Нефддан олинган полимердаги қўш боғларни аниқлаш.** Полимер таркибидаги қўш боғларни аниқлашнинг кимёвий усуллари бром ва йод сонларини аниқлашдан иборат. 100  $g$  полимерга бириккан галлоиднинг грамм ҳисобидаги миқдори йод ёки бром сони деб аталади.

**Йод сонини Ганус усулида аниқлаш** Бу усул полимер билан бром йодид орасида бўладиган реакцияга асосланган. Ганус эритмаси тайёрлаш учун ҳажми 1 л бўлган ўлчов колбасига майдаланган йоддан 6,5  $g$ , сувсиз сирка кислотадан озгина ва 8  $g$  бром солиниб, колбадаги белгигача сувсиз сирка кислота қуйилиб, аралашма суюлтирилади.

Бу эритмадан ташқари, калий йодиднинг 10 % ли, натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли ва крахмалнинг 1,0 % ли эритмалари ҳам тайёрланади.

Оғзи зич бекиладиган иккита колбага 0,3 – 0,5  $g$  дан полимер солиниб, 10 мл хлороформда эритилади. Сўнгра колбаларнинг ҳар бирига 30 мл дан Ганус эритмаси қўйилади. Учинчи колбага полимер солинмай, фақат хлороформ ва Ганус эритмаси солинади. Учала колба яхши чайқатилиб, 15 мин. сақланади ва унга калий йодиднинг 10 % ли эритмасидаи 20 мл ва

100 мл сув солиниб, яна чайқатилади, Кейин реакцияга кирмай қолган йод натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Йод сони қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$й.с. = \frac{(a-b) \cdot 0,01269100}{g};$$

бу формулада:

й.с.— йод сони, *г* ҳисобида;

*a* – 0,1 н ли натрий гипосульфитнинг назорат тажрибада титрлаш учун сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

*b* – 0,1 н ли натрий гипосульфитнинг асосий тажрибада титлаш учун сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

0,01269 – натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент йод миқдори;

*g* – намунанинг массаси, *г* ҳисобида.

**Йод сонини Вийс усулида аниқлаш.** Вийс эритмаси тайёрлаш учун 13 *г* йод 1 *л* сирка кислотада эритилиб, филтрланади ва ундан оҳисталик билан хлор ўтказилади. Эритма тўқ рангга кирди дегунча хлорлаш тўхтатилади. Оғзи зич бекиладиган ва ҳажми 0,5– 0,8 *л* бўлган иккита колбага 1 *г* дан полимер солиниб, уларнинг ҳар бири 10 *мл* хлороформ ёки тетрахлор метанда эритилади. Сўнгра колбаларга юқорида тайёрланган Вийс эритмасидан 25 *мл* дан қўшилади.

Вийс эритмаси барча колбаларга бир хил тезликда қуйилиши керак. Шу билан бир вақтда полимер солинмаган учинчи колбада назорат тажриба ҳам ўтказилади. Агар чайқатилганда колбадаги суюқлик рангсизланмаса, у қоронғида 10 мин. сақланади ва калий йодиднинг 10 % ли эритмасидан 20 *мл* ва 300–500 *мл* сув қўшилади. Колбалардаги аралашма крахмал иштирокида натрий тиосульфатнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Титрлаш эритманинг ранги ўчгунча давом эттирилади. Ҳисоблаш юқорида кўрсатилган Ганус усулида олиб борилади. Бу усул таркибида аллил гуруҳси бўлган полимерларнинг қўш боғини аниқлашда яхши катижалар беради.

$$й.с. = \frac{(a-b) \cdot 0,01269 \cdot 100}{g};$$

**Бром сонини Кнопп усулида аниқлаш.** Бромид–бромат эритмасига қуюқ хлорид кислота таъсир эттирилса, эркин бром ажралиб чиқиб, қўш боғлар билан реакцияга киришади.

Кнопп эритмаси тайёрлаш учун 5,568 *г* калий бромат ва 40 *г* калий бромид 1 *л* сувда эритилади. Бундан ташқари, хлорид кислота ва калий йодиднинг 10 % ли эритмаси, натрий тиосульфатнинг 0,1 н эритмаси ҳам тайёрланади.

Конуссимон иккита колбага 0,1– 0,2 г дан полимер солиниб унинг устига 10 мл хлороформ қўйилади. Полимер солинмаган учинчи колбада назорат тажриба ўтказилади. Полимер эригандан сўнг колбага бюретка ёки пипетка воситасида Кноп эритмасидан 25 мл ва хлорид кислотанинг 10 % ли эритмасидан 10 мл қўшиб, қоронғида 4 соат сақланади. Сўнгра колбаларга калий йодид эритмасидан 15 мл ва 150 мл сув қуйиб, натрий тиосульфатнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида крахмал ишлатилади. Бром сони қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$б.с. = \frac{(a - b) \cdot 0,008 \cdot 100}{g};$$

бу формулада: б. с. – бром сони, г ҳисобида;

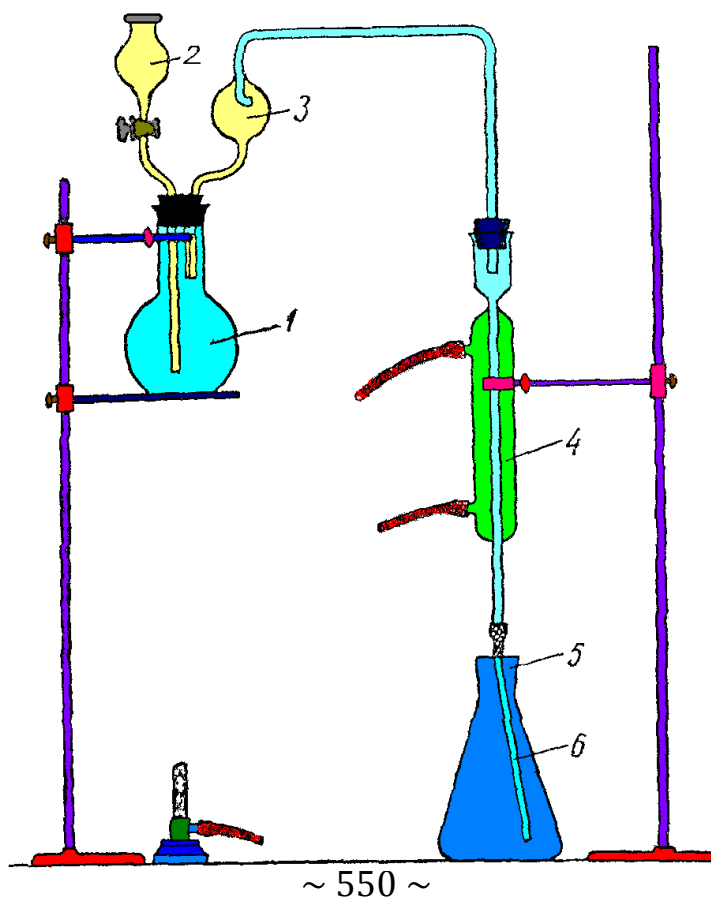
$g$  – натрий тиосульфат эритмасининг назорат тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида;

$b$  – натрий тиосульфат эритмасинияг асосий тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида;

0,008 – натрий тиосульфатнинг 0,1 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент бром миқдори, г ҳисобида;

$g$  – намунанинг массаси, г ҳисобида.

**Полимердаги азот миқдорини аниқлаш.** Кьельдал колбасига яхши майдаланган полимердан 1 г, мис сульфатдан 0,2 г, калий сульфатдан 5 г ва сульфат кислотадан 20 мл қуйилади.



### 19.2–расм. Азотнинг миқдорини ўлчаш асбоби:

1–реакцион колба; 2– томчилатма воронка; 3– Кьельдал асбоби ,4 – совутгич ,5– кислотали колба; 6– шиша най.

Колбанинг оғзига воронка ўрнатилиб штативга маҳкамланади ва олдин оҳисталик билан, сўнгра аралашмадаги органик моддалар куйиб тамом бўлгунча очик алангада қиздирилади. Эритма совутилиб, 500 мл ҳажмли бошқа колба (1) га қуйилади (19.2–расм). Кьельдал колбаси чайилиб, чайинди ҳам колба (1) даги эритмага қуйилади. Колбанинг оғзи иккита тешикли пробка билан маҳкам бекитилади. Тешикнинг бирига томчилатма воронка (2), иккинчисига эса Кьельдал асбоби (3) ўрнатилиб, бу асбобнинг бир учига совутгич (4) уланади. Совутгичнинг иккинчи учига шиша най (6) бўлиб, бу най конуссимон колба (5) га туширилган. Конуссимон колбага сульфат кислотанинг 0,1 н ли эритмасидан 30 мл қуйилади.

Томчилатма воронка (2) воситасида колба (1) га ишқорнинг 30 % ли эритмаси қуйилади. Натижада эритма ишқорий бўлиб қолади ва оч кўк тусга киради. Колба (1) даги эритма қайнатилади. Эритманинг қайнаши натижасида колбадаги суюқлик буғланиб, сульфат кислота солинган конуссимон колбага ўта бошлайди. Эритманинг тахминан ярми конуссимон колбага ўтганда уни қайнатиш тўхтатилади. Совутгич (4) ва шиша най (6) сув билан чайилиб, чайинди конуссимон колбага қуйилади. Сўнгра конуссимон колбадаги сульфат кислота калий гидроксиднинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида метил қизили ишлатилади.

Полимер таркибидаги азотни аниқлашнинг бу усули азотни аммиак ҳолига келтириб, кислота билан нейтраллашга асосланган. Полимердаги азот миқдори қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{v - v_1}{g} \cdot 0,0014 \cdot 100;$$

бу ерда:  $x$ – азот миқдори, % ҳисобида;

$v$  – сульфат кислота 0,1 н ли эритмасининг реакциядан олдинги ҳажми, мл ҳисобида;

$v_1$  – сульфат кислота 0,1 н ли эритмасини титрлашга сарф бўлган калий гидроксид ҳажми, мл ҳисобида;

$g$ – полимер намунасининг массаси, г ҳисобида;

0,0014 – сульфат кислотанинг 0,1 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент азот миқдори, г ҳисобида.

### **Полимердаги галогенлар (галоидлар) миқдорини аниқлаш.**

Полимерлардаги галогенларни аниқлашда, асосан, Шифф ва Кариус усулларидан фойдаланилади.

а) **Шифф усули.** Никель тигелга 4–5 ҳисса сўндирилмаган оҳак билан 1 ҳисса сувсиз сода аралашмаси, 0,1– 0,5 г полимер солиб, шиша таёқча билан яхшилаб аралаштирилади ва тигель тўлгунча яна оҳак ва сода қўшилади. Тигелнинг усти кичикроқ бошқа бир никель тигель билан ёпилади. Иккинчи тигель тубининг диаметри биринчи тигель оғзининг диаметрига тенг бўлиши керак. Тигеллар бир–бирига тўнкарилиб, улар ораси сода ва оҳак аралашмаси билан тўлдирилади, қопқоқ билан бекитилиб, кичик алангада секин–аста қиздирилади. Бу вақтда газ горелкасининг алангасини тигель юзаси бўйлаб юритиш орқали тигелнинг ҳамма жойини бир текисда қиздириш керак. Сўнгра аланга кучайтирилиб, тигелдаги органик моддалар парчалангунча қиздирилади, сўнгра тигель совутилиб, аралашма сувда эритилади. Оҳакни сода батамом эритиш учун унга озгина нитрат кислота қўшилади. Галогенид кислота учиб кетмаслиги учун эритмани муз билан совутиш керак. Совутилган кислотали эритма филтрланиб, чўкма сув билан ювилади. Филтрат ва ювинди йиғиб олиниб, унга кумуш нитратнинг 10 % ли эритмаси қуйилади. Сўнгра, чўккан кумуш галогенид филтрлаб олиниб, қуритилади, тортиб кўрилади. Галогенларнинг миқдорини аниқлаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$x = \frac{P \cdot A}{g(107,9 + A)} \cdot 100;$$

бу формулада

$x$  – галогеннинг миқдори, % ҳисобида;

$P$  – чўкманинг массаси, г ҳисобида;

$g$  – намунанинг массаси, г ҳисобида;

$A$  – галогеннинг атом массаси.

б) **Кариус усули.** Узунлиги 500 мм, ички диаметри 13 мм ва деворининг қалинлиги 2 мм бўлган иссиққа чидамли пробиркага 0,5 г кумуш нитрат ва 20–30 томчи концентранган нитрат кислота солинади. Шундан кейин ички диаметри 6–8 мм ва узунлиги 50 мм бўлган юпқа деворли ампулага 0,1–0,2 г полимер солиниб, ампула пробиркага туширилади ва унинг очик томонига шиша капилляр уланади, кавшарлаб бекитилади. Пробирка асбест қоғоз билан ўралиб, капиллярнинг ўчи бир оз кўтарилган ҳолда Кариус печига жойлаштирилади. Пробирка 320–340 °С ҳароратда 2–3 соат ушланиб, сўнгра совутилади, пробирка очилиб, ичидаги аралашма дистилланган сувда эритилади, сўнгра бу эритма чинни косачага солинади. Пробирка деворларига ёпишиб қолган моддалар озгина аммиак эритмасида эритиб олинади.

Чинни косачадаги эритма сув ҳаммомида буғлатилади, сўнгра совутилиб, унинг устига кумуш нитрат эритмаси қўйилади. Натижада кумуш галогенид ҳосил бўлиб, чўкмага тушади. Бу туз фильтрлаб олинади—да, қуритиб тортилади. Галлоидлар миқдори юқорида кўрсатилган формула асосида ҳисоблаб топилади.

**Полимердаги кислота сонини аниқлаш.** Полимер таркибидаги карбоксил гуруҳлар кислота сонини билдиради, кислота сони ишқор билан титрлаш усулида аниқланади.

Карбоксил гуруҳлар полимер молекуласининг охирида (полиамидлар, полиэфирлар) ёки ёнаки тармоқларида (полиакрил, полиметакрил кислоталар ва бошқалар) бўлиши мумкин. Нейтраллаш реакцияси қўйидагича амалга оширилади: 250 мл ҳажмли иккита конуссимон колбага полимернинг 1 % ли эритмасидан 100 мл дан олиниб, калий гидроксиднинг спиртдаги 0,5 н ли эритмаси билан (фенолфталеин иштирокида) титрланади. Калий гидроксиднинг 1 г полимердаги карбоксил гуруҳни нейтраллаш учун сарфланган миқдори (*мг* ҳисобида) кислота сони деб аталади ва қўйидаги формуладан ҳисоблаб чиқарилади:

$$K.C. = \frac{aT \cdot 100}{g};$$

бу формулада:

*k, c.* — кислота сони, *мг* ҳисобида;

*a* — калий гидроксид 0,5 н ли эритмасининг полимер эритмасини титрлаш учун сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

*T* — калий гидроксид 0,5 н ли эритмасининг титри, *г/мл* ҳисобида;

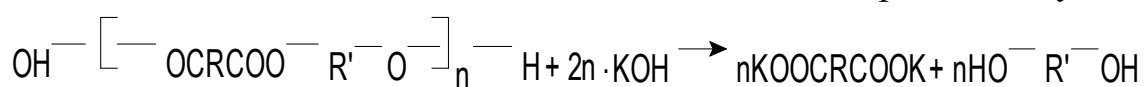
*g* — намунанинг массаси, *г* ҳисобида.

**Полимерларнинг гидролиз даражаси ва эфир сонини аниқлаш.**

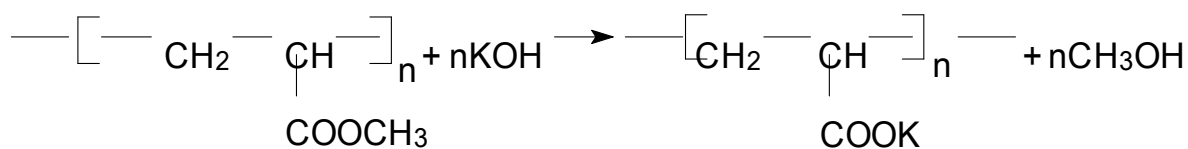
Калий гидроксиднинг 1 г полимердаги карбоксил гуруҳларни нейтраллашга ва мураккаб эфир гуруҳларни гидролизлашга сарфланган миқдори гидролиз даражаси (сони) деб аталади ва *мг* билан ифодаланади.

Калий гидроксиднинг 1 г мураккаб эфирни гидролизлашга сарфланган миқдори эфир сони деб аталади ва *мг* билан ифодаланади. Эркин карбоксил гуруҳси бўлмаган мураккаб эфирларда гидролиз сони эфир сонига тенг бўлади.

Эфир сонининг қиймати элементар звенонинг молекуляр массасига боғлиқдир. Полиэфирларнинг эфир сонини аниқлашда макромолекула деструкцияланиб, икки негизли дастлабки кислота ва спирт ҳосил бўлади:



Макромолекуланинг ёнаки занжиридаги мураккаб эфир гуруҳ гидролизланганда эса поликислота тузи ва паст молекуляр спирт ҳосил бўлади:



Эфир сони қуйидагича аниқланади: Қайтарма совутгич билан жиҳозланган ва ҳар бирининг ҳажми 250 мл бўлган конуссимон иккита колбанинг ҳар қайсисига 0,5– 1,0 г полимер ва калий гидроксиднинг спиртдаги 0,5 н ли эритмасидан 25 мл қуйилади. Полимер солинмаган бошқа бир колбага калий гидроксид эритмасидан 25 мл қуйилади (назорат тажриба). Колбалар сув ҳаммомида 3 соат иситилади. Баъзи полимерлар ишқор эритмасида жуда секин эриганлигидан бу реакция ҳатто 24 соат давом этади. Колбадаги иссиқ эритма 0,5 н. ли хлорид кислота билан титрланади. Титрлаш фенолфталеин эритмаси пушти тусга киргунча давом эттирилади. Эфир сони қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

$$\text{Э.С.} = \frac{(a-b)T \cdot 1000}{g};$$

бу тенгламада:

*э. с.* – эфир сони, *мг* ҳисобида;

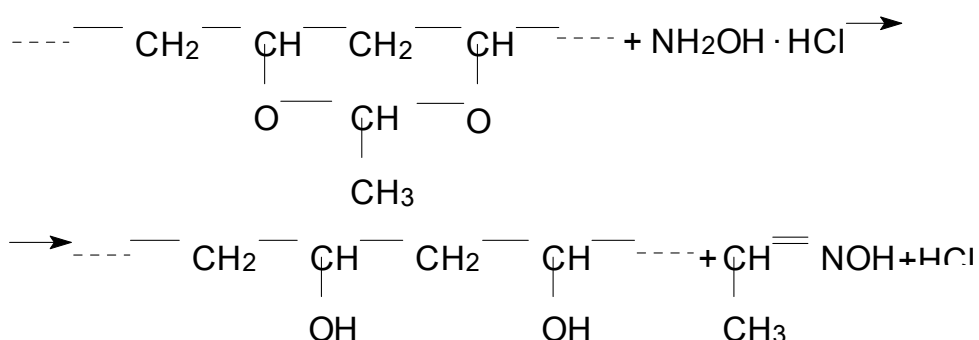
*a* – назорат тажрибада калий гидроксид эритмасини титрлашга сарфланган 0,5 н ли хлорид кислота миқдори, *мл* ҳисобида;

*b* – асосий тажрибада калий гидроксид эритмасини титрлашга сарфланган 0,5 н ли хлорид кислота миқдори, *мл* ҳисобида;

*T* – калий гидроксиднинг 1 миллиграммига эквивалент хлорид кислотанинг титри, *г/см<sup>3</sup>* ҳисобида;

*g* – намунанинг массаси, *г* ҳисобида.

**Полимердаги ацетал гуруҳни аниқлаш.** Поливинил ацеталлардаги ацетал гуруҳларнинг сонини аниқлаш хлорид кислотали гидроксиламиннинг ацеталлар билан реакцияга киришига асосланган:



Натижада поливинил спирт, оксим ва хлорид кислота ҳосил бўлади. Хлорид кислотанинг миқдори титрлаб аниқланади.

Қайтарма совутгич билан жиҳозланган иккита колбага 2 г дан полимер ва 50 мл дан этил спирт солиниб, намуналар эриб кетгунча сув ҳаммомида қиздирилади. Сўнгра эритмалар устига хлорид кислотали



гидроксиламиннинг спиртдаги 7 % ли эритмасидан 50 *мл* дан қуйилади. Аралашма 3 соат қиздирилади ва колбага 50 *мл* сув қуйилади. Полимер солинмаган учинчи колбада гидроксиламин эритмаси билан назорат тажриба ўтказилади. Колбалар совутилиб, учала эритма калий гидроксиднинг 0,5 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида фенолфталеин ишлатилади. Баъзан, полимернинг ўзида ҳам кислота хоссалари бўлади. Шунинг учун, дастлаб намунанинг ўзини спирт эритмасида 0,5 н ли калий гидроксид билан титрлаш керак.

Қуруқ намунани титрлашга сарф қилинган ишқор эритмасининг миқдорига полимерда кислота хоссалари борлиги туфайли тузатма киритилади. Ацетал гуруҳнинг— % ҳисобидаги миқдори қуйидаги тенгламадан топилади:

$$x = \frac{(b - a - d) \cdot k \cdot k_1}{g} \cdot 100;$$

бу тенгламада:

$x$  – ацетал гуруҳ миқдори, % ҳисобида;

$b$ – калий гидроксид 0,5 н ли эритмасининг назорат тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

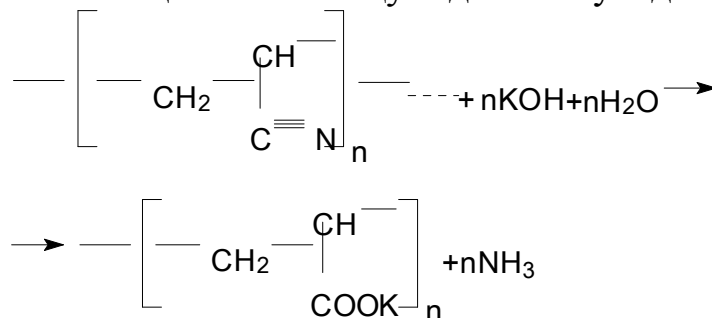
$a$  – калий гидроксид 0,5 н ли эритмасининг асосий тажрибада титрлашга кетган миқдори, *мл* ҳисобида;

$k$  – полимерда кислота хоссалари борлиги туфайли киритилган тузатма;

$k_1$  – ишқор эритмасининг титрига киритилган тузатма; полимердаги ацетал гуруҳни ҳисоблаш учун коэффицент (бу сон гуруҳдаги радикалнинг ҳажмига боғлиқ);

$g$  – намунанинг массаси, *г* ҳисобида.

**Полимердаги нитрил гуруҳни аниқлаш.** Бу усул полимердаги нитрил гуруҳларнинг ишқор эритмасида парчаланиб, аммиак ҳосил қилишига асосланган. Реакция схемаси қуйидагича бўлади:



Ҳар бирининг ҳажми 250 *мл* дан бўлган юмалоқ тубли иккита колбага майдаланган полимердан 2 *г* дан солинади. Ҳар бир колба Къельдал асбобига (19.2– расмга қаранг) уланиб, унинг остидаги колбага (аммиакни тутиб қолувчи колбага) хлорид кислотанинг 0,5 н ли эритмасидан 50 *мл* қуйилади. Намуна солинган колбага ишқорнинг 10 % ли эритмасидан 100

мл қуйилиб, 2 соат иситилади. Бу вақтда ажралиб чиқаётган аммиак конуссимон колбадаги хлорид кислота билан реакцияга киришади. Сўнгра колбадаги кислота эритмаси ишқор эритмаси билан титрланади. Полимердаги нитрил гуруҳнинг миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{(T_0 - T_1) \cdot 50 \cdot 0,0715}{g} \cdot 100;$$

бу формулада:

$x$  – нитрил гуруҳнинг миқдори, % ҳисобида;

$T_0$  – хлорид кислота эритмасининг бошланғич титри,  $г/см^3$  ҳисобида;

$T_1$  – хлорид кислота эритмасининг реакциядан кейинги титри,  $г/см^3$  ҳисобида;

$g$  – намунанинг массаси,  $г$  ҳисобида;

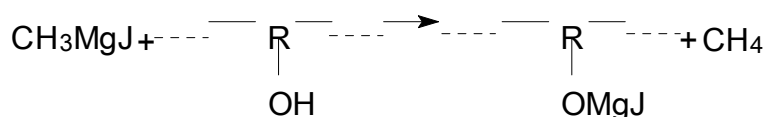
0,0715 – азотни нитрил гуруҳга айлантириш коэффициентини.

Нитрил гуруҳнинг бу усулда топилган миқдори унча аниқ бўлмайди.

Шунинг учун полимердаги нитрил гуруҳнинг миқдорини ундаги азот миқдорини Къельдал усулида аниқлаш йўли билан топиш ишончлироқ бўлади.

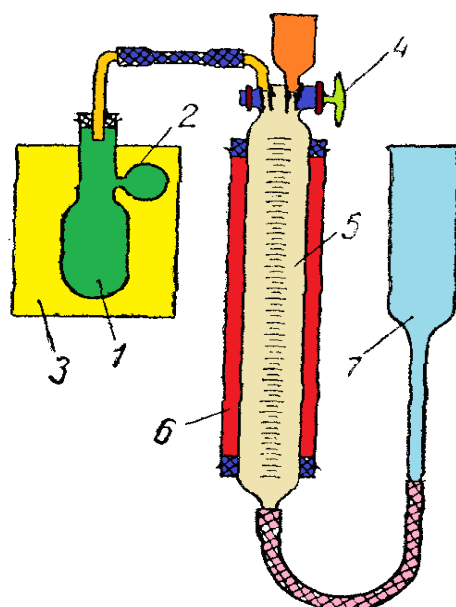
**Полимердаги гидроксил гуруҳни аниқлаш.** Полимерда гидроксил гуруҳни аниқлашнинг бир неча усуллари бўлиб, улардан бири Чугаев ва Церевитинов усулидир. Бу усул гидроксил гуруҳнинг магнийорганик моддалар билан реакцияга киришувига асосланган бўлиб, ундан молекуляр массаси унча катта бўлмаган полимерлар учун фойдаланилади. Молекуляр массаси катта бўлган полимерлар учун эса гидроксил гуруҳларнинг органик кислоталар ангидриди ва хлорангидриди билан реакцияга киришиб, эфир ҳосил қилишига асосланган усулдан фойдаланилади. Бунинг учун, одатда, сирка ангидрид ва фталь ангидрид ишлатилади. Бу усулларда поливинил спирти, поливинил ацеталлари, целлюлоза эфирлари ва бошқа полимерлардаги гидроксил гуруҳлар миқдори аниқланади.

**Чугаев ва Церевитинов усули.** Бу усул магний йодметилнинг гидроксил гуруҳ билан қуйидаги тарзда реакцияга киришувига асосланган:



Ҳосил бўлган метаннинг ҳажми ўлчанади; шу метаннинг моляр миқдори полимердаги гидроксил гуруҳларнинг моляр миқдорига тенг бўлади.

Реакция учун ишлатиладиган барча моддалар сувсиз бўлиши керак, чунки магний йодметил сув иштирокида дарҳол парчланади. Тажриба 19.3–расмда тасвирланган асбобда олиб борилади.



**19.3–расм.** Церевитинов асбоби: 1–, реакцион идиш; 2–шар; 3– стакан; 4– икки йўлли жўмрак; 5– бюретка; 6 – муфта; 7–симобли бараварлаштиргич.

0,02– 0,03 г чамаси полимер реакцион идиш (1) га солиниб, 15 мл пиридинда эритилади. Идишнинг ёнидаги шиша шар (2) га учи қайрилган воронка ёрдамида 5 мл магний йодметил куйиб, бу идиш стакан (3) га жойлаштирилади. Ҳозирча икки суюқлик бирбири билан аралашмаслиги керак. Сўнгра идиш (1) пробка билан маҳкам бекитилиб, бюретка (5) га резина най воситасида уланади. Стакан (3) ва бюретка (5) жойлашган муфта (6) даги сувнинг ҳарорати тенглашгач, икки йўлли жўмрак (4) ни бир секунд очиб, у яна ёпиб қўйилади. Шўндан кейин воронка (7) ни кўтариб, жўмрак (4) нинг тешигигача симоб тўлдирилади. Натижада бюретка (5) ҳаводан тозаланади. Сўнгра воронка (1) ва бюретка (5) даги симоблар тенглаштирилиб, бюреткадаги симоб сатҳининг баландлиги аниқланади. Жўмрак (4) очилиб, реакцион идиш (1) билан бюретка (5) ўзаро ўланади ва реакцион идиш (1) даги икки суюқлик аралаштирилади.

Стакан (3) олиб ташланиб, реакцион идиш (1) қаттиқ чайқатилади. Бу вақтда бюреткадаги симоб пастга туша бошлайди, бу жараён секинлашганда идиш (1) ни чайқатиш тўхтатилади. Сўнгра идиш (1) стакандаги сувга солиб совитилади. Идиш совиганда бюреткадаги газнинг ҳажми камаяди ва кейин секин–аста оша бошлайди. Газнинг камайган ҳажми белгилаб олинади ва нормал шароитга келтириб ҳисобланади. Гидроксил гуруҳнинг миқдори куйидагича ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{0,00719 \cdot v \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot g};$$

бу тенгламада:  $x$ – гидроксил гуруҳнинг миқдори, % ҳисобида;

0,000719–760 мм симоб устуни босими ва 0 °С ҳароратда г/мл метаннинг массаси, г ҳисобида;

$U$  – метаннинг 760 мм симоб устуни босими ва 0 °С ҳароратга келтирилган ҳажми, мл ҳисобида;

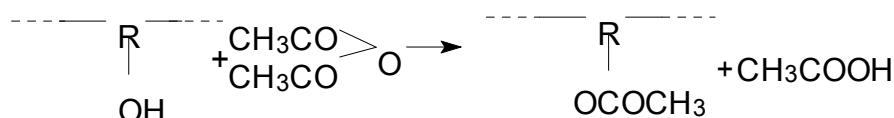
17– гидроксил гуруҳнинг молекуляр массаси;

16 – метаннинг молекуляр массаси;

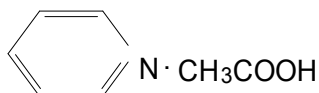
$g$  – намунанинг массаси, г ҳисобида.

Метаннинг нормал шароитдаги ҳажмини ҳисоблашда пиридиннинг буғ босими (16 мм) ни чиқариб ташлаш керак. Агар полимер молекуласида аминогуруҳ ва иминогуруҳлар бўлса, бу усулда гидроксил гуруҳ миқдорини аниқлаб бўлмайди.

**Верлей усули.** Конуссимон иккита колбага 0,2 г дан полимер, 12 % сирка ангидрид билан 88% сувсиз пиридин аралашмасидан 10–15 мл қуйилади. Учинчи колбада намунасиз назорат тажриба ўтказилади. Колбаларнинг оғзи ёпилиб, 60 °С ли сув ҳаммомида полимер эриб кетгунча иситилади. Сўнгра колбалар совутилиб бир хил ҳажмда сув қуйилади ва эритмалар фенолфталеин иштирокида калий гидроксиднинг 0,5 н ли эритмаси билан титрланади. Сирка ангидрид гидроксил гуруҳлар билан қуйидагича реакцияга киришади:



Ажралиб чиққан сирка кислота эса пиридин билан реакцияга киришиб, туз ҳосил қилади:



Бу туз сувсиз шароитда жуда барқарор бўлиб, сув ва ишқор иштирокида парчаланadi. Полимер таркибидаги гидроксил гуруҳ миқдори қуйидагича топилади:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 0,0085}{g} \cdot 100;$$

бу тенгламада:

$x$ – ацетил сони, % ҳисобида;

$a$  – 0,5 н ли кислотанинг назорат. тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида;

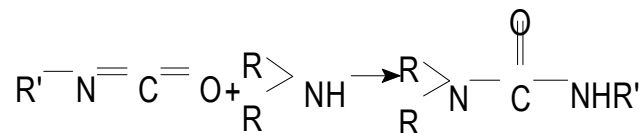
$b$ – 0,5 н ли кислотанинг асосий тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида;

$d$  –0,5 н ли кислотанинг титри, г/см ҳисобида;

$g$  – намунанинг массаси, г ҳисобида;

0,028–калий гидроксиднинг 0,5 н ли кислотанинг  
1 миллилитрига эквивалент миқдори, *г* ҳисобида.

**Полимердаги изоцианат сонини аниқлаш.** Изоцианат сонини аниқлаш усули изоцианатнинг иккиламчи аминлар билан реакцияга киришиб, мочевиначасимон модда ҳосил қилишига асосланган. Бу реакциянинг схемаси қуйидагича:



Бу реакция изоцианат тамом бўлгунча жуда тез давом этади. Ҳар бирининг ҳажми 250 *мл* ли конуссимон иккита колбага 1,0 *г* дан полимер ва 100 *мл* дан қуритилган хлорбензол солинади. Сўнгра, ҳар қайси колбадаги полимер эритмаси устига 20 *мл* дан диэтиламиннинг сувдаги 0,2 н ли эритмаси қуйилади. Колбадаги аралашма чайқатиб турилади; 30 минутдан сўнг иккала колбага 100 *мл* дан изопропил спирт қуйилади. Учинчи колбага диэтиламиннинг 0,2 н ли эритмасидан 20 *мл* ва изопропил спирtdан 100 *мл* қуйилади. Сўнгра учала колбадаги аралашма хлорид кислота эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида кўк бромфенол ишлатилади. Титрлаш эритма сарғиш яшил тусга киргунча давом эттирилади. Изоцианат сони (й. с.) қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

$$u.c. = \frac{(a - b) \cdot d \cdot 1000}{g};$$

бу тенгламада:

*u. с.* – изоцианат сони, *г* ҳисобида;

*a* – хлорид кислота эритмасининг назорат тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

*b* – хлорид кислота эритмасининг асосий тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

*d* – изоцианат гуруҳсининг хлорид кислота 0,1 н ли эритмасининг 1 миллилитрига эквивалент миқдори;

*g* – намунанинг массаси, *г* ҳисобида.

### Таянч сўз ва иборалар

Полимер, эритувчи, концентрация, эрувчанлик, миқдорий, сифат, чўктириш, тозалаш, фракция, функционал гуруҳ, аниқлаш, сувоқлик.

### Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Нефтни қандай текшириш усуллари биласиз?
2. Нефтни текширишни физик–кимёвий усуллари тўғрисида тушунча беринг?
3. Эрувчанлик қандай аниқланади?
4. Нефтдан олинган полимерлар қандай тозаланади?
5. Газ ва нефтдан олинган моддалар функционал гуруҳлари сифат таҳлили тўғрисида тушунча беринг?
6. Нефт таркибидаги олтингугурт қандай аниқланади?
7. Кислота сони қандай аниқланади?
8. Нефт маҳсулотлари таркибини микдорий таҳлили қандай олиб борилади?
9. Дина ва Старка усулини тушунтиринг?

## XX – БОБ ЭКОЛОГИЯ БЎЛИМИ

### 20.1–§. Атроф–муҳитни муҳофаза қилиш муаммолари

Инсон ҳаёти, унинг соғлиғи, ишга қобилиятлилиги атрофимиздаги табиатнинг ҳолатига ҳар томонлама боғлиқ. Кўп асрлардан бери атроф–муҳитга инсоннинг ноўрин таъсир этиш омили– табиий офатлар (ер қимирлаши, ўрмон ёнғинлари, сув тошқинлари) ёки эпидемиялар билан боғлиқ бўлиб келган эди.

Бу омилларнинг кўпчилиги билан инсон курашиш усулларини ўрганиб олди. Масалан, юқумли касалликларга (чечак, вабо ва ҳоказо) қарши курашиш усуллари ўрганиб чиқилган. Аҳолининг ортиб бориши ва хўжаликни модернизациялаш орқали инсон фаолиятига боғлиқ бўлган *антропоген* омил деб аталувчи омиллар кўпроқ аҳамиятга эга бўлиб қолди.

Фан–техника ривожланиши билан боғлиқ бўлган кимёвий ишлаб чиқаришнинг ўсиши атроф–муҳитга зарарли таъсир кўрсатди. Жумладан, ичимлик сувлар захарланди ва ифлосланди, дунё океани, ер атмосфераси ифлосланди, ернинг яшил–майса қатлами бузилди, ер ости бойликлари бўшаб қолди, ернинг унумдор қисми йўқ қилинди, ҳайвон ва қушларнинг кўпгина биологик турлари инсонлар овланиши натижасида умуман йўқотиб юборилди. Натижада дунёда экологик муаммо пайдо бўлди.

Биринчи марта ҳавонинг ифлосланиши натижасида оммавий касалланиш 1930 йили Бельгияда қайд этилди. 1952 йилда эса Лондонда ушбу касаллик туфайли 4000 киши вафот этди. Атмосфера ҳавосида туманлар, углеводородларнинг фотохимёвий реакцияси маҳсулотлари, азот оксидлари ва озон бўлиши нафас олиш органларида касаллик пайдо қилади. Бу ўринда Европа мамлакатлари ва АҚШ да сурункали бронхит касаллигидан ўлим ҳар ўн йилда икки марта ортаётганлигини айтиб ўтиш кифоя. Ҳалқаро соғлиқни сақлаш ташкилотининг маълумотларига кўра ҳар тўртта рақ касаллигини учтаси атроф–муҳитнинг ифлосланиши билан боғлиқ экан. Умуман олганда атроф–муҳитни табиий равишда тозаланиши ҳозирча антропоген ифлосланишдан устунлик қилмоқда. Бироқ бу имкониятлар ҳозирча чегараланмаган. Бунга оммавийлашиши мумкин бўлмаган ДДТ пестицидининг (1,1,1–трихлор– 2,2 – бис–пара–хлорфенил–этан) тарихи яққол мисол бўлади. ДДТнинг қўлланилиши шубҳасиз, безгак чивинига қарши курашда фойда келтирди. Бироқ шу зараркунанда билан бир қаторда фойдали ҳашаротлар ва ҳайвонлар ҳам қириб юборилди, шунингдек, бу препаратга дош бера оладиган зараркунандалар гуруҳлари юзага келди. Бундан ташқари, ДДТ типидagi пестицидлар

кимёвий барқарорлиги туфайли сув хавзаларида, балиқ ва қушлар организмида хавф туғдирувчи микдорда йиғила боради. Инсектициддан захарланиб нобуд бўлган қуш танасидаги инсектициднинг концентрацияси сув хавзаларидаги инсектицид концентрациясидан беш марта кўпроқдир.

Атроф–муҳитнинг ифлосланиши ҳаётимизга ҳар томонлама таъсир кўрсатади: шаҳарларда қуёшли кунлар сони камаяди ва ўсимликлар нобуд бўлади, қурилиш материаллари ҳамда архитектура ёдгорликлари бузилади. Бу ўринда, мрамрдан ишланган ва бир неча юз йиллардан бери Рим ва Венецияни безаб келган қимматбаҳо санъат намуналари азот ва олтингугурт оксидларининг зарарли таъсири остида йўқолиб кетганини айтиб ўтиш кифоя. Бироқ ифлосланишнинг энг катта хавфи шундаки, атроф–муҳитдаги кимёвий мутагенларнинг ортиши натижасида инсон организмида ноқулай мутацияларнинг ҳосил бўлиши мумкинлигидадир. Бунинг натижасида ақлий ва жисмоний тараққий этмаган чақалоқлар туғилиши кўпаяди ёки янги оилада чақалоқ туғилмайди ва туғилган тақдирда ҳам генетик жиҳатдан оғир касалланган ногирон бўлади. Ҳозирнинг ўзидаёқ кўпгина мамлакатларда туғма касалликлардан ўлиш болалар инфекция касалликларидан ўлишга қараганда кўп. Бироқ бу ҳали ҳаммаси эмас. Атмосферадаги ифлослик микдорининг ортиши қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигининг камайишига, дарахтларнинг сифати ва ўсишига ҳамда қишлоқ хўжалигидаги сугирларнинг сути ва сонининг камайишига олиб келмоқда.

Ички ёнув двигателларининг газ қолдиғи сифатида углерод (II)–оксиднинг тўхтовсиз равишда йиғилиб бориши катта хавф туғдирмоқда. Атмосферада углерод (II)–оксидининг микдори ортиши натижасида ёруғлик энергияси иссиқлик энергиясига айланади ва парник эффект деб аталадиган ҳолат юзага келиши мумкин, деб ҳисобланмоқда.

Об – ҳаво бўйича Ҳалқаро конференциянинг берган маълумотларига кўра углерод (II)–оксид микдорининг ортиши ер шари ҳароратсини йилига 1,5–3,0 °C га ошириши мумкин. Ер сиртининг бундай исиши қутбдаги музликларни эришига ва Дунё океани баландлигини 4–8 м га кўтарилишига олиб келади. Бу ўз навбатида қуруқликни бутунлай сув босишига олиб келиши мумкин.

Яна бир қатор муаммо стратосферадаги озон ҳимоя қаватининг бузилиши билан боғлиқ. Стратосферадаги азотли ўғитлардан ажралиб чиқадиган маҳсулотларини оксидлашга сарф бўлади. Маълумотларга кўра ерни қуёш радиациясидан баландлигига кўра 15 % ҳимоя қилиб турган озон ҳимоя қаватининг бузилиши, барча жонзотни радиацион ўлимга маҳкум этиши мумкин.



Дарёлар, кўллар ва дунё океанининг ифлосланиши ҳам катта хавф туғдирмоқда. Чиқиндиларни сув ҳавзаларига оқизишни назорат қилмаслик натижасида фалокатлар рўй бермоқда. Масалан, Рейн (таржимаси «тоза» деган маънони англатади) дарёси оқова сувга айланди. Унинг суви йилига 24 миллион зарарли чиқиндиларни денгизга олиб келиб кўймоқда.

Савол туғилади: ифлосланиш жараёнининг бунчалик тез тараққиётининг сабаби нимада? Бу ҳақида ҳозир жуда кўп гапирилмоқда ва баҳс юритилмоқда. Баъзилар ер юзиде яшовчилар жуда ҳам кўпайиб кетди, деб ҳисоблашмоқда. Бошқалар эса атрофимиздаги табиатни ҳимоя қилиш муаммосини ишлаб чиқаришни кўпайиб кетганлиги билан боғлашмоқда. Ҳақиқатда эса атроф муҳитни ҳимоя қилиш муаммоси аҳолининг ёки ишлаб чиқаришнинг ўсиши натижасида эмас, балки қишлоқ хўжалигида ва саноат ишлаб чиқаришида юз берган ўзгаришлар оқибатида рўй бермоқда. Бу ўзгаришлар ишлаб чиқаришдаги бир усулни иккинчисига алмаштиришлари билан узвий боғлиқ. Табиий газлама (пахта ёки жун) синтетик газлама билан, ёғоч ва пўлат пластмассалар билан, совун детергентлар билан алмаштирилмоқда, Ҳаттоки қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришида кам тупроқларгина табиий ўғитлар билан ишланмоқда.

Янги технология бу ҳолатларнинг ҳар бирида кам меҳнат сарфини талаб этади. У экологик жиҳатдан қулай, аммо баъзан атроф–муҳитга ва одамларнинг соғлиғига зиён етказди.

Атроф–муҳитга асосан кимёвий ишлаб чиқариш зарар етказди, деган фикрнинг статистика тасдиқлади. Масалан, атмосферага ҳар йили 100 млн. т олтингугурт (IV)–оксид чиқарилади. Бу кўрсаткичнинг ярмидан кўпроғи теплоэлектростанция ҳисобига, тўртдан бир қисми рангли металлургия ва фақат бир неча фоизигина қора металлургия ҳисобига ва асосий қисми кимё саноатига тўғри келади. Азот оксидлари ва углерод (II)–оксид, каттик чангсимон ташландиқлар ва канцероген қаттик микроэлементлар хусусида ҳам шу фикрнинг билдириши мумкин.

Кимё саноати нефт–кимё саноати билан бир қаторда атмосферада аммиак, водород сульфид, хлорли ва фторли бирикмалар, формальдегид, нафталин, стирол, толуол, метанол, нитрат, фосфат, сирка ва цианид кислоталар пайдо бўлишига ҳақиқатан ҳам сабабчидир.

## **20.2–§. Кимё фани ва саноатининг экологик муаммолари**

Замонамизнинг энг долзарб муаммоларидан бири биосферани ифлосланиш ва ундан келадиган зарарлардан сақлаб қолишдир.

Биосферага зарар келтирадиган кимёвий моддаларнинг сони ва салмоғи кундан–кунга ошиб бормоқда. Бундай захарли моддаларнинг электро-

станциялар, кимёвий корхоналар, курукликда ва сувда харакатланувчи транспорт воситалари атмосфера, замин ва сув ҳавзаларига миллион тонналаб чиқариб ташламокда. Бундай беҳисоб миқдордаги зарарли чиқиндилар ер атмосфераси, замин ва океан ҳавзаларининг муҳитини ҳалокатли даражада ўзгаришига сабаб бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам бу муаммоларни чуқур ўрганиш, бўлажак зарарларни олдиндан кўра билиш ва унинг олдини олиш, муҳим тадбирларни кўллаб, атроф муҳитни сақлаб қолиш умум инсоният муаммосига айланмокда. Келтирилган маълумотларга асосан йилига 500 млн тонна зарарли чиқиндилар ер юзига ва океан сувларига чиқариб юборилади.

Яқин орада ер юзидаги иссиқлик электростанцияларини (нефтнинг миқдори чекланганлиги туфайли) тошкўмирга ўтказилиши бу рақамни янада ҳам ошириб юборади.

Шуни ҳам қайд қилиш керакки, кимё саноатидан ҳосил бўладиган чиқиндилар электростанция ва транспорт воситаларидаи вужудга келадиган чиқиндилардан бирмунча кам бўлса ҳам, уларнинг хилма–хиллиги ва токсик хусусиятлари бўйича улардан устун туради. Бундай чиқиндилардан энг зарарлилиги олтингугурт (IV)–оксиди ( $SO_2$ ) бўлиб, у гази модда бўлиб ўта захарли ҳисобланади. У газни қайта ишлаш ва фойдали моддага айлантириш жуда катта фойда келтириши мумкин. Бироқ бу газнинг атмосферада концентрацияси 1,0–3,0 % дан ошмаслиги сабаб унга муносиб технология таклиф этилмайди. Шу каби криотехникада кенг қўлланувчи фреонлар  $CH_2ClF$ ,  $CHClF_2$  ва бошқалар страсферада йиғилиб, парчаланиш учун минглаб тонна озон ва кислород талаб қилади, натижада «озон тешиклари» пайдо бўлади ва ерни УБ нурларидан муҳофаза қилиши сусаяди.

Сув ҳавзаларини саноат, қишлоқ хўжалиқ рўзғор чиқиндилари, танкер ва теплоход харакатидан нефт қолдиқлари билан ифлосланиши катта шов–шувларга сабаб бўлмокда. Натижада кўп давлатларла чучук ичимлик сувлари етишмай қолмокда. Агар аҳвол ўсиши шу йусинда давом этса, унинг устига саноат мавжуд чучук сувларнинг 40–50 % ни ўз эҳтиёжига сарф қилса, яқин орада сув танқислиги жиддий муаммога айланади. Сув ҳавзаларини ифлослантиришда кимё саноати, айниқса целлюлоза, карбосилоза, минерал ўғитлар, ўсимлик учун захарли моддалар ишлаб чиқариш ва қўллаш катта зарар етказмокда.

Бирлашган Миллатлар Ташкилотининг берган маълумотларига қараганда ҳар йили ер юзида 50 минг тонна ўсимликларнинг ҳимояси учун дефолянт, фунгицит, десикант моддалар ишлаб чиқарилади ва ер юзига сепилади. Уларнинг парчаланиш муддати 10 йил ва ундан ҳам ортиқ муддатни талаб қилади. Натижада улар ёмғир, оқова сувлар орқали дарё, денгиз ва океан сувларни захарлаши мукаррар. Айтишларига қараганда, ер қаъридаги артезиан қудуқларидан олинган сувларда 5–10 хил органик захарловчи

бирикмалар топилган, Шимолий муз океани, Тинч ва Атлантик океанларда ҳам сезиларли даражада токсинлар кўпки, ҳатто сув жониворлари кит ва акулалар ўзларини курукликка отиб, ҳалок бўлиши ҳодисалари кузатилмоқда.

Шу жойда бир муаммони ўртага ташлашни лозим топдик, юқорида келтирилган мулоҳазалар натижасида барча давлатларда кимё фанига нисбатан «ғужум» бошланди ва бу аёвсиз давом этмоқда. Натижада, баъзи корхоналар ўз жойларидан кўчирилмоқда ва ҳатто ўз фаолиятини тўхтатмоқда. Бу «хужум» маориф ва олий таълим тизимига ҳам ўтди, бунинг натижасида илмий лабораториялар қисқарди, баъзи жойларда ўқув дастурларидан кимё фани чикарилди ёки жуда қисқартириб юборилди. Масалага бундай ёндашиш асло тўғри эмас, чунки атроф муҳитни ифлосланиши кимё фанининг «хизмати» эмас, балки унинг ютуқларидан нотўғри ва ваҳшиёна фойдаланувчи ёки қолоқ ва онгсиз технологлар ва ғўр мутахассисларнинг лоқайдлигидир. Хулоса қилиб айтганда, кимё фани моддани бир шаклдан иккинчи шаклга, биосфера учун мутлақо безарар бўлган айланишларини ўрганadi. Кимё фанининг инсониятга келтирган фойдаси беҳисобдир, бундан буён ҳам ер юзида ҳисоби 6,5 миллиардга етган аҳолининг еб-ичиши, кийим-кечак билан таъминланиши учун кимё фани ютуқларидан фойдаланилади. Бундан шундай фикр келиб чиқадики, келажакда кимёгарлар ўзи севган фанни ҳимоя қилиш учун «ноҳақ» камситилган фанни ўз ўрнига қайтариш мақсадида чиқиндисиз жараёнлар ихтиро этишлари зарур.

Бу борада Республикамиз ҳудудида ҳам бир қатор ижобий ишлар йўлга қўйилди. Чунончи, Республика Олий Мажлисининг махсус комитети томонидан тайёрланган табиатни ҳимоя қилиш чоралари амалий қонун сифатида қабул қилинган. Бу қонунга биноан Республикада бирор корхона куриб, ишга туширишдан олдин, табиатни муҳофаза қилиш чоралари ҳал этилган бўлиши шарт. Баъзи ҳолларда эса, илгари қўлланиб келган заҳарли модаларни, жумладан бутифос тоифасига мансуб бўлган дефолиантларни қўллаш қатъиян ман этилди. Республика олимлари ва гигиенист тиббиёт ходимлари томонидан ўсимлик ва ҳайвонот учун қўлланиладиган дориларнинг атмосферада хавфсиз даражадаги микдори аниқланган бўлиб, уларга риоя қилиниши қаттиқ назорат қилинмоқда. Шу билан бирга биосферани муҳофаза қилиш мақсадида бир қанча йўналишлар аниқланган. Улардан баъзилари – чиқиндисиз ишлаб чиқариш корхоналарини барпо этиш, оқова сувларни қайта-қайта ишлатиш ва пировардида уни зарарсизлантириб, ҳавзаларга қўшиш, парчаланиши қийин бўлган газларни атмосферага чиқармаслик уларни алангалатиб ёқмаслик ва қолаверса бундай чиқиндиларни иккиламчи хом ашё сифатида қўллаш ва бошқа тадбирлар ишлаб чиқилмоқда.

Юқорида айтилган муаммолар полимерлар ишлаб чиқариш корхоналарига ҳам тегишлидир, чунки улар кўп миқдорда чучук сув талаб қилади ва уни тозалаш анча қимматга тушади. Масалан, бир тонна тоза целлюлоза олиш учун 70–80 м<sup>3</sup> тоза сув сарф қилинади ва у ишқор билан ифлосланади. Замонавий технология бундай оқова сувларни тозалаш ва қайта ишлатиш имконини бермоқда. Бу ўринда она табиатдан ўрناق олмоқ жуда ўринлидир. Ҳозир биз истеъмол қилаётган чучук ичимлик суви биздан олдин ҳам миллионлаб марта ифлосланган ва яна қайта тозаланган. Бундай ходисани целлюлоза–қоғоз саноатида ҳам учратиш мумкин. Дарҳақиқат, уни бўёқдан холи қилиб яна ва яна қоғоз олинади. Яна бир мисол, автомобиль шиналари ўз хизматини ўтаб, силлиқлашгандан сўнггуни ташлаш мутлақо нотўғри. Автомобиль йўл назоратчилари учун эски ғилдирак кимёгар нуқтаи назардан эскирмаган, унинг 90 % каучукки ишга яроқли, уни аввалига майдалаб яна қайта тикласа бўлади. Бу тадбирлар биосферани муҳофаза қилади ва хўжаликка катта фойда келтиради.

Бироқ бу борада ҳали ечимини топмаган муаммолар ҳам кўп. Жумладан парник ва пахта экишда ишлатилаётган полиэтилен пардаларни қайта–қайта ишлатиш жараёнлари ҳам амалга ошмади. Худди шунга ўхшаш бир маротабалик шприц ва ичимлик бутилкаларни қайта тиклаш ёки уларни 6 ой ёки 1 йил давомида чириб, йўқ бўлиб кетиши муаммолигича қолмоқда. Бу муаммони ечишда универсал усуллардан бири экополимерларни барпо эта билишдир. Яъни шундай таркибли полимерлар яратилсинки, улар ўз хизматларини ўтаб бўлганликларидан сўнг ёмғир сувида ёки ҳашаротлар ёрдамида фойдали ҳолатга сингиб кетсин. Экополимер – экологик қулай полимер демакдир.

Бирор илмий анжуман, симпозиум, конференция йўқки, бу туридаги масалалар тилга олинмаса. Табиатни муҳофаза қилиш муаммоси ҳатто космик фазони забт қилишда ҳам катта тўскинчилик қилмоқда. Ҳақиқатдан ҳам машҳур швед олими ва саёхатчиси Тур Хайердал жуда ўринли сўзни айтган: «Ернинг ўзи ҳам космик кема, масаланинг ачинарли томони шундаки, унинг дудбурони ўз кабинасига буриб кўйилган».

Бир сўз билан айтганда, биосферани муҳофаза қилиш сўзсиз умумбашарият ишига айланди. Биз аминмизки, келажакда ёшлар шундай катта муоммоларни ҳал қилишда ўз улушларини қўшадилар.

**Кимё саноатининг экологик муаммолари.** Кимё саноатининг атроф–муҳитга зарари ҳақида гапирилганда фақат ишлаб турган кимёвий ишлаб чиқариш корхоналарини эмас, балки бутун кимёвий маҳсулотлар тушунилади. Масалан, синтетик полимерлар табиий полимерлардан фарқ қилиб, бўлинувчи ферагментларга эга эмас. Ана шу маънода синтетик полимерларни биологик жихатдан йўқотиб бўлмайди. Уларни ишлатиб бўлинганидан кейин ёқиб юборилиши натижасида ҳавонинг ифлосланиши

янада кўпаяди. Кимё саноатида полимерларнинг миқдори тезлик билан ортиб бораётганини ҳисобга олган ҳолда уларнинг фойдаланиб бўлинганидан сўнг аниқ маҳсулот сифатида утилизация қилиш муаммоси яна ҳам долзарб масала бўлиб қолмоқда. Шунинг учун ҳам кимёгарлар олдига биологик парчаланувчи пластмассалар ва синтетик тола яратиш масаласи қўйилиши бежиз эмас.

Кимё саноатида чиқиндилардан қандай фойдаланилмоқда? Ҳозирги вақтда кимё саноатида ҳосил бўладиган 750 турдаги чиқиндилардан фақат 250 таси қисман ёки бутунлай қайта ишлатилмоқда. Ишлатилинмаган чиқинди ҳолидаги хом ашёнинг таннархи эса йилига астрономик рақами – тахминан 100 млрд. сўмни ташкил этмоқда.

Тезлик билан ривожланаётган ишлаб чиқаришнинг инсонга ва атроф–муҳитга таъсир этувчи ҳақиқий ва потенциал зарари кимёвий корхоналардан фойдаланадиган кўпгина мамлакатлар олимлари ва жамоатчилигида кучли норозиликни юзага келтирди. Омманинг таъсири остида АҚШда ва баъзи Европа мамлакатларида кимёвий корхоналардан чиқариладиган нормадан юқори зарарли моддаларнинг ортиб кетишини кўриб чиқадиган ва катта миқдорда жарима соладиган қонун қабул қилинди. Бу тадбирнинг ажойиб натижаси шу бўлдики, қисқа вақт ичида, аммо катта миқдорда капитал маблағ сарф қилиб кам чиқиндилар ёки чиқиндисиз технология жумласига кирувчи, технологик принциплар жиҳатидан янги технологиялар ишлаб чиқилди.

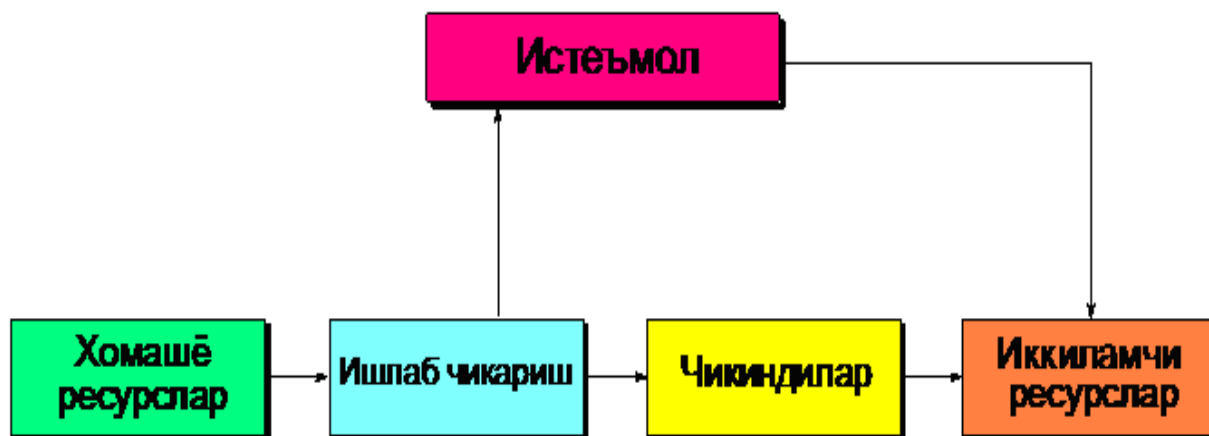
Бундай чора–тадбирларнинг амалга оширилиши натижасида саноат ишлаб чиқарилишида янги йўналиш вужудга келди. Унинг моҳияти хомашёдан комплекс равишда фойдаланиш, саноат ва маиший чиқиндилар ҳамда зарарли ташландиқларни утилизация қилиш, оқова сувларни тозалаш натижасида улардан фойдаланиш, барча фойдали бойликлардан ишлаб чиқаришда қайта фойдаланиш мақсадида бутунлай ёки қисман регенерациялашдан иборат.

Хом ашёни комплекс равишда қайта ишлаш турли–туман маҳсулотлар тайёрлаш имконини беради, унинг бир қисми хўжаликнинг бевосита иши бўлиб ҳисобланмайди, шунинг учун кўпгина чиқиндилардан фойдаланилмайди, чунки улар иқтисодий жиҳатдан фойда келтирмайди. Маълумки, хом ашёдан ҳар томонлама ва комплекс равишда фойдаланиш муаммоси тармоқлараро ишлаб чиқариш тузилишини амалга оширган тақдирдагина ҳал қилиниши мумкин, ҳозирги вақтда айнан шу тузилишдан мамлакатимиз ҳалқ хўжалигида фойдаланилмоқда.

Муҳофаза қилиш чора–тадбирларини амалга ошириш катта миқдорда маблағ талаб қилади. Экспертларнинг берган баҳосига кўра келтирган зараримиз туфайли атроф–муҳитни бутунлай қайта тиклаш учун 5 % гача миллий маҳсулотни, яъни 30–35 % дан кўпроқ маблағни сарфлаш керак.

Жамоатчиликнинг фикри асосида хўжалик юритиш сиёсати ўзгарган бўлса ҳам, ҳозирча дунёдаги бирорта ҳам мамлакат бунча харажатни сарфлашга қодир эмас.

Энди чиқиндисиз ва кам чиқинди технологияга қайтайлик. Чиқиндисиз технология усули деганда ишлаб чиқаришда энергия ва хом ашёнинг барча компонентларидан самарали равишдадаги цикл бўйича фойдаланш тушунилади:



Кам чиқиндили технология ишлаб чиқаришдаги чиқиндисиз технологияни ташкил этишда оралиқ ҳолатни эгаллайди. Кам чиқиндили ишлаб чиқариш деганда шундай ишлаб чиқариш (ёки жами ишлаб чиқариш) усули тушуниладики, унинг натижасида атроф–муҳитга келтириляётган зарари санитария нормаси даражасидан ортиб кетмайди. Бирок техник, иқтисодий, ташкилий ёки бошқа сабабларга кўра хом ашёнинг ва материалнинг маълум бир қисми чиқиндига чиқади ва кўмиб ташланади (узок муддат сақланади).

Энг муҳим анорганик ва органик моддалар мисолида кам чиқиндили ва чиқиндисиз ишлаб чиқаришни яратиш йўналишларини кўриб чиқамиз.

Ана шундай маҳсулотлардан бири аммиакдир. Аммиак ишлаб чиқаришда ҳозирда йилига 400–450 минг тонна қувват билан ишлайдиган агрегатлар татбиқ этилган.

Кўп тоннали аммиак ишлаб чиқариш жараёнида атроф–муҳитга қуйидаги чиқиндилар чиқариш кузатилади.

1. Конденсатдан, совитиш системасини ҳаво оқимида тозалашдан, эритмаларни ювишдан таркиб топган суюқ қуйқалар.

2. Таркибида аммиак, углерод (II)–оксид ва бошқа газлар бўлган газ қолдиқлари.

3. Иссиқлик исрофини оширадиган, аммо атроф–муҳитга сезиларли даражада таъсир этмайдиган, ҳаво ва сув билан совитиш системаларидаги тўлдирилмайдиган энергия йўналишлари.

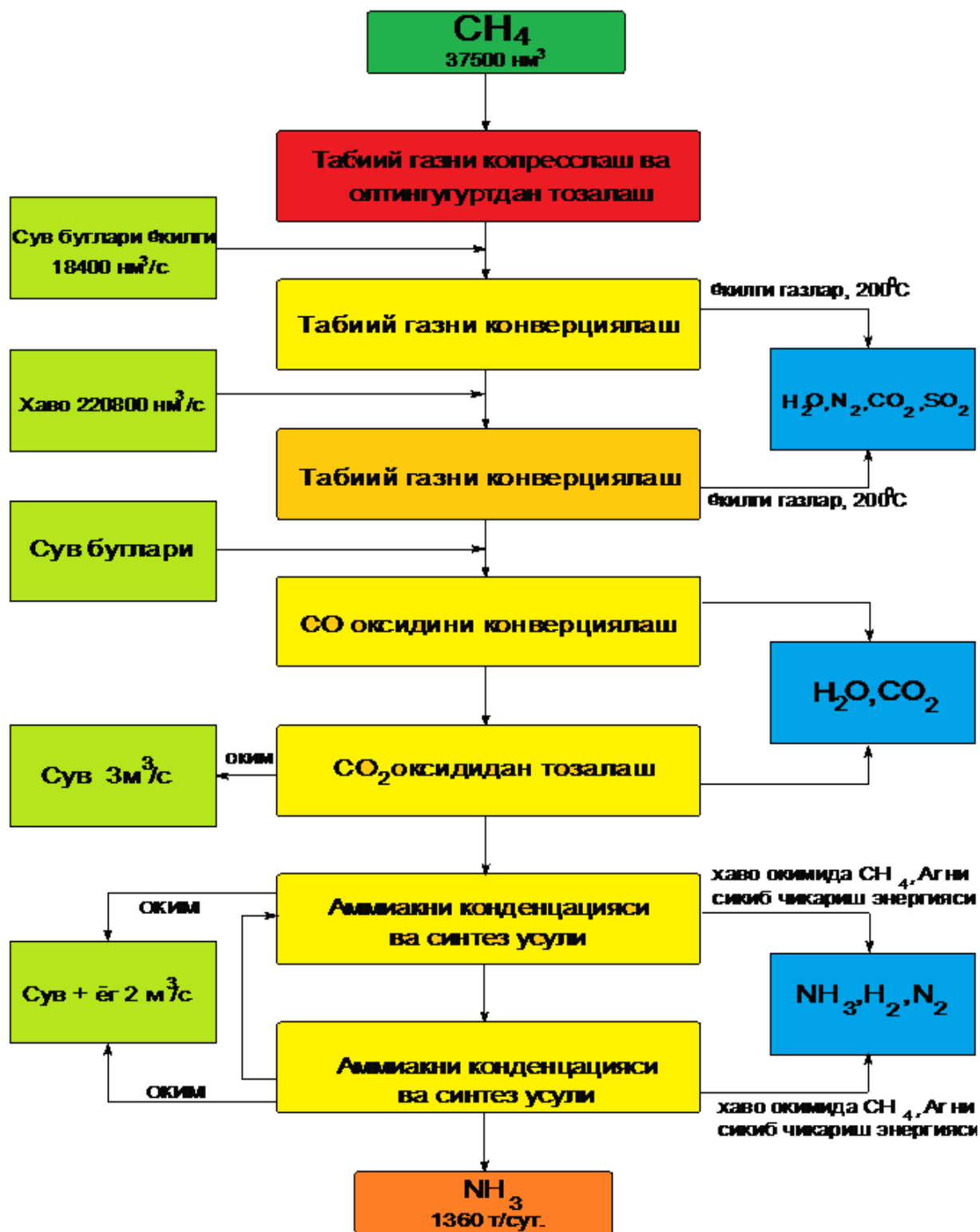
Берк системаларда аммиак ишлаб чиқарилганда саноат чиқиндилари камаяди. Масалан, синтез босқичида инерт газлар йиғилиб қолмаслиги учун циркуляцион газлар ҳаво ёрдамида сиқиб чиқарилади. Аммиак ажралиб чиққанидан сўнг бу газдан водородли газ ишлаб чиқариш босқичида хом ашё ёки ёқилғи сифатида фойдаланиш мумкин. Табиий газдан трубали печларни иситишда фойдаланган ҳолда бир вақтнинг ўзида энергетик буғ ҳам олиш мумкин. Юқори тоннали агрегатларга ўтиш атмосферага зарарли чиқиндилар чиқаришни қисқартиради.

Кам миқдордаги чиқиндиларни йўқотиш учун ҳам оптимал ҳарорат режимини ҳамда тутовчи газларни қўшимча тозалашни ҳисобга олган ҳолда махсус тайёргарликлар ишлаб чиқилмоқда.

Кимё саноатида энг кўп фойдаланиладиган маҳсулотлардан яна бири – сульфат кислота контакт усули билан олинади. Олтингургуртдан хом ашё сифатида фойдаланилганда олтингургурт (IV)–оксид ва сульфат кислота буғлари бўлган газ қолдиқлари бирмунча хавфлидир.  $SO_2$  ни  $SO_3$  га 97,5–98 % гача айлантириб бера оладиган контакт усулда сульфат кислота ишлаб чиқарилганда ёки 20–25 т сульфат кислотага ҳисоблаганда ҳар куни атмосферага 13–15 т олтингургурт оксиди чиқарилади.

Аҳоли яшайдиган жойларда атмосфера ҳавосига зарарли моддаларни чиқаришни камайтириш мақсадида 180–250 м баландликдаги трубалар қурилади. Бироқ, бу тадбир чиқинди миқдорини камайтирмаяпти, аксинча зарарли майдон кенглиги ортмоқда. Масалан, Европа саноат районларидаги баланд трубалар (415 м гача) маълум миқдорда жойлардаги газлардан зарарланишни камайтиради, бироқ, муаммони бундай ҳал қилиш Скандинавия мамлакатларига пул тўлашга олиб келмоқда. Норвегиянинг суви ва ерига йилига 800 минг тонна олтингургурт (IV)–оксид ёғилиши ҳисоблаб чиқилган. Бу ҳол эса биринчи навбатда сув бассейнлари бўшаб қолишига олиб келмоққа: 150 та балиқ, яшайдиган дарёдан 148 тасида балиқлар йўқлиги аниқланган. Кислота қолдиғининг таъсири бундан ҳам хавфлидир, бунда ўрмонлар йуқолиб кетади, тупроқ тузилиши бузилиб, одамларнинг соғлигини ёмонлашади.

Шунингдек, фосфорит ва апатитдан чиқиндисиз минерал ўғит ишлаб чиқариш жараёни муҳим муаммони келтириб чиқармоқда. Фтор апатитнинг кислотали парчаланишида жуда кўп миқдорда фторли бирикмалар ва фостоғипсни ҳосил бўлади. Масалан,  $P_2O_5$  нинг ҳар бир тоннасидаи 1,6 дан 5 тоннагача фосфогипс олинади. Одатда таркибида фтор тутган оқим умумий йиғичда йиғилади, сўнгра оҳактош билан зарарсизлантирилади. Фосфогипсни ҳайдаладиган ерларга ташланиб, ҳайдаб юборилади.



20.1– расм. Кўп тоннали аммиак ишлаб чиқарадиган агрегатдан (1360 т/сут.) атроф–муҳитга чиқиндилар чиқариш схемаси: 1–табійий газни компрессиялаш ва олтингурутдан тозалаш; 2,3–метанни конверсиялаш; 4–углерод (II)–оксидни конверсиялаш; 5–углерод (IV)–оксиддан тозалаш; 6,7–аммиак конденсацияси ва синтез усули



Саноатдаги синов усуллари шуни кўрсатдики, фосфогипсдан цемент олиш саноатида (портландцемент), қовушқоқ гипсли материаллар олиш учун ҳамда кунгабоқар экилган майдонларни кимёвий мелиорациялаш учун фойдаланиш мумкин. Қуритилган фосфогипсдан фойдаланиш табиий фосфогипсдан фойдаланишга нисбатан иқтисодий жиҳатдан қўлайлиги маълум бўлди. Фосфогипсни аммоний сульфат, сульфат кислота ва цементда қайта ишлаш усули ҳозирча маълум. Фосфогипс ва нефелинни бирга қайта ишлаш натижасида кумтупрок олтингурут, сульфат кислота ва натрий ҳамда калий сульфат олиш мумкин.

Поливинилхлорид (ПВХ) полимер материаллар орасида техника ва ҳўжаликда энг кўп тарқалган материал ҳисобланади. У винилхлориднинг сувли суспензиясини полимерлаш орқали олинади. Бирок, ПВХ ишлаб чиқариш жараёни ўта тоза сувдан (йилига 7–8 млн. м<sup>3</sup>) фойдаланиш зарурлиги ҳамда шунча миқдор оқава сувни ифлослантириши мумкинлиги билан қийинчилик туғдирмоқда. Ҳозирги вақтда сувни ион алмаштиргич смолаларда тозалаш туфайли ундан кўп марта фойдаланиш технологик схемаси ишлаб чиқилди.

Кам чиқиндили ва чиқиндисиз кимёвий ишлаб чиқаришни ташкил қилиш учун ҳудудий ишлаб чиқаришларда қулай имкониятлар мавжуд. Саноат чиқиндиларининг зарарли таъсирларини тозалаш иншоотлари ёрдамида ва ёпиқ материаллар оқимини шундай комплексларда амалга ошириш билан йўқотиш мумкин. Олмалиқ кўмир бассейни базасида йирик ҳудудий ишлаб чиқариш комплексини яратиш режалаштирилмоқда. Илгари айтиб ўтганимиздек, атроф–муҳитни ифлослантиришдаги муҳим манба ҳисобланган кимёвий ишлаб чиқариш чиқиндилари ана шу маънода энергетика, қора ва рангли металлургия, тоғ–кон ва транспорт саноатидан кейинги ўринда туради. Шунинг учун кимё олдида зарарсизлантириш йулларининг самарали усуллари топиш ва фақатгина кимё саноати чиқиндиларидан эмас, балки бошқа кўпгина саноат ва ҳўжалик чиқиндиларидан унумли фойдаланиш каби долзарб масалалар турибди. Бу масала атрофимиздаги табиатнинг барча соҳаларида: атмосфера, табиий сув ва тупрок ишларида ижобий ҳал қилинмоқда.

Атроф–муҳитдаги чиқиндиларни кимёвий воситалар ёрдамида тозалашни кўриб чиқайлик.

Дастлаб оқава сувлардан бошлаймиз. Саноат оқава сувлари ва ҳўжалик оқава сувлар бўлади. Бир кунда жон бошига 200 л дан кўпроқ, ишлатиладиган ҳўжаликдаги оқава сувлар нисбатан биологик усулда тозаланади, чунки улардаги ҳамма қўшимчалар органик табиатда учрайди. Шунинг учун катта заррачали қаттиқ жисмларни йўқотишдан иборат бўлган биринчи қайта ишлашдан ва бактерияларни йўқотиш мақсадида хлор ёки озон билан тозалангандан сўнг ҳўжаликдаги сувлар тўғри

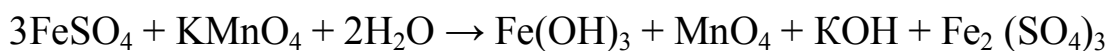
бурчакли ёки цилиндр шаклидаги махсус курилмалардаги фаоллаштирилган кўпик ёрдамида биокимёвий оксидланади. Бунда микроорганизмлар ўсади, натижада кўшимча биомасса ҳосил бўлади. Кўшимча биомассадан оксил–витаминли концентрат олишда фойдаланилади. У кишлоқ хўжалик молларига кўшимча озик модда сифатида берилади, натижада молларнинг вазни сезиларли даражада ортади.

Биологик тозаланган сувни табиий, биологик, жараёнлар тозалашни тугаллайдиган денгиз ёки дарёга қуйиш ва шу билан бир қаторда бу сувни учинчи марта қайта ишлаш мумкин. Бунда ҳосил бўлган маҳсулотдан саноат системасида ва ҳатто, ичимлик сув сифатида фойдаланиш мумкин. Оқава сувларни учламчи қайта ишлаш жараёни қуйидагилардан иборат: фаоллаштирилган кўмирга сорбция, селектив коагуляция, аэрация, фосфатларни чўктириш, азот бирикмаларини йўқотиш, бактерияларни филтрлаш, электрокимёвий қайта ишлаш ва стериллаш.

Фаоллаштирилган кўмирга юттириш (сорбция) эриган ва муаллақ кўшимчаларни йўқотишнинг энг самарали усулидир. Бунда кўмир сув буғи атмосферасида 930 °С гача қиздирилиб регенерацияланади ва фаоллаштирилади. Кўмир сиртига адсорбиланган органик кўшимчалар буғ билан бирга ҳайдалади. Коагулланиш, яъни майда заррачаларни **агломерациялаш** уларни катта заррачалар билан бирга чўкиши билан содир бўлади. Чўктирувчи сифатида кальций гидрокарбонат билан таъсирлаша оладиган алюминий сульфатдан фойдаланиш мумкин:

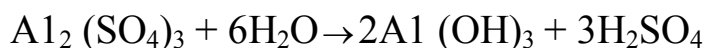


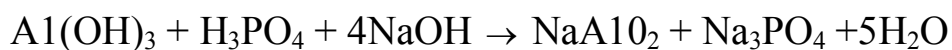
Бу реакцияда алюминий гидроксид коллоид заррачаларни ўз ичига қамраб олади ва улар билан бирга чўкмага тушади. Алюминий сульфат билан бир қаторда коагулянт сифатида темир (III)–сульфат  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  темир (II)–сульфат  $\text{FeSO}_4$ , натрий метаалюминат  $\text{NaAlO}_2$  ва мис (II)–сульфат ёки улар аралашмасидан фойдаланилади. Масалан:



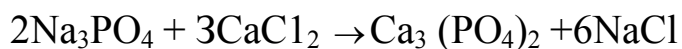
Майда заррачалар (диаметри 2 мкм дан кам) манфий зарядга эга. Бу уларни агломерациядан сақлайди. Мусбат зарядланган  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ион таркибли коагулянтлар шундай заррачаларни ўзига тортади ва агрегатлар ҳосил қилиб, чўкмага тушади.

Фосфатларни йўқотиш учун ҳам кимёвий қайта ишлашдан фойдаланилади: масалан, алюминий сульфат коагулянт сифатида иштирок этади:





Кальций хлорид кўшилганда реакция қуйидагича боради:



Чўкмага тушган кальций фосфатни филтрлаш усули билан эритмадан йўқотиб турилади. Боғланган азот фосфатлар сингари сувдаги кўшимчаларни кўпайтиришга ёрдам беради, шунинг учун уни кимёвий усул билан йўқотиб туриш керак. Сувни нитратлардан тозалаш учун темир бирикмалари билан охириги филтрат қолдиғи коагуляцияга учратилади ёки ион алмашгич смолаларни адсорбилашдан фойдаланилади.

Оқава сувларни электрокимёвий усулда тозалаш учун уларни денгиз сувлари билан 3:1 нисбатда аралаштирилади ва параллел жойлашган анодди ва чўян панжарали катод билан жиҳозланган ячейкаларга юборилади. Анод қисмдан ток ўтганда хлор, катодда эса натрий гидроксид ва водород ҳосил бўлади. Ажралиб чиққан фаол хлор бактерияларни ўлдиради. Сарф қилинган электр энергия миқдори унчалик юқори эмас, у оқава сувнинг 0,4 кВт с/м<sup>3</sup> ташкил этади. Оқава сувларни учламчи қайта ишлаш стериллаш – бактерияларни хлорлаш (хлор ва гипохлоритлар), озонлаш, ультрабинафша нур таъсир эттириш ёки электролиз (бунда кумуш ионларининг бактерияларни ўлдириш хоссасидан фойдаланилади) ҳисобланади.

Саноат учун ишлатиладигай оқава сувларда юқорида айтилганлардан ташқари бошқа кўшимчалар ҳам бўлади. Шунинг учун уларни қайта ишлаш учун кўшимча жараёнлар киритилади. Зарарли металлларни (РЬ, Си, Zn, Hg, Cr, Ni, As) йўқотиш учун чўктириш, ион алмашиниш ва экстракция жараёнларидан фойдаланилади. Саноатдаги оқава сувлар таркибида бўладиган тузларни йўқотиш учун ион алмашиниш ва электродиализ усуллари билан фойдаланилади. Ёғ ёки бўёқ суспензияси электр токи орқали бузилади. Бунда ҳосил бўлган водород модданинг сиртида, яъни улар осон йиғиладиган жойда диспергирланишига ёрдам беради.

Газ қолдиқларига қарши кураш газларни тозалаш ва утилизация қилиш сингари энг аҳамиятга эга бўлган тадбирлардан бири ҳисобланади. Шу ўринда АҚШда газларни тозалаш иншоотлари қуриш учун 130 млрд. доллардан кўпроқ, сарфланган бўлса, сув тозалаш иншоотлари учун эса 51 млрд. доллар сарф этилганини айтиб ўтиш кифоя. Бу қайта ишланадиган газларнинг ниҳоятда катта ҳажмда эканлигини ва улардаги зарарли моддаларнинг жуда паст концентрациялиги билан тушунтирилади.

Кўп тарқалган газ ҳолидаги ифлослантирувчи моддаларни кимёвий усуллар билан тозалашни кўриб чиқамиз. Олтингугурт (IV)–оксидни тутиб қолиш учун 60 дан ортиқ, турли ҳил усуллар таклиф этилган, уни адсорбилаш ва кимёвий таъсирлашувига асосланган. Бироқ уларнинг ҳаммаси ҳам бир вақтда самара бермайди ва иқтисодий жиҳатдан қулай эмас.

Энг кўп тарқалган усуллардан бири олтингугурт (IV)–оксидни оҳак, сульфит эритмаси–аммоний гидросульфит ва натрий алюминатнинг ишқорий эритмаси орқали ютилишига асосланган. Каталитик усулда олтингугурт (IV)–оксидни ваннадий (V)–оксиди орқали оксидлаш ҳам кўпроқ ишлатиладиган усуллардан биридир. Бу усулларнинг техник–экономик кўрсаткичлари 20.1–жадвалда келтирилган.

Биринчи усулдан бошқа барча усуллар фойдали кўшимча маҳсулотлар беради, бироқ унинг таннархи газларни тозалашга сарфланган ҳаражатларни қопламайди.

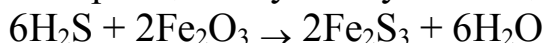
Таркибида 0,1–0,15 % SO<sub>2</sub> бўлган газларни тозалаш учун оҳакли усулдан фойдаланиш иқтисодий жиҳатдан қулай, олтингугурт (IV)–оксиднинг миқдори кўп бўлганда эса сульфит–аммоний гидросульфитни қўллашга асосланган аммиак–автоклави ва аммиак–циклик усуллардан фойдаланиш тавсия этилади.

### 20.1– жадвал

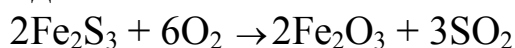
*Олтингугурт (IV) – оксидидан газ қолдиқларини тозалаш усулининг техник–экономик кўрсаткичлари*

Усул	Техник–экономик кўрсаткичлари		
	Тозалик даражаси	Нисбий капитал харажатлар М/кВт · с	Нисбий эксплуатацион харажатлар М/кВт·с–10 <sup>-3</sup>
Оҳакли	85	7,8	0,37
Сульфит–бисульфитли	90	10	0,44
Ишқор–алюминатли	90	35	1,6
Кўмир адсорбцион	90	20	1,6
Оксид–марганецли	90	16	0,24
Каталитик	90	25	1,0

Газларни водород сульфиддан тозалаш учун уни оксидлашга асосланган бир қанча усуллар таклиф этилган.  $\text{H}_2\text{S}$  ни йуқотиш учун темир (III)–оксиддан кўпроқ фойдаланилмоқда, темир (III)–оксиднинг сувдаги суспензияси ва водород сульфид тутувчи газни насадкали колоннадан ток қаршилиги принципи бўйича ўтказилади:



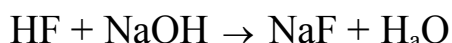
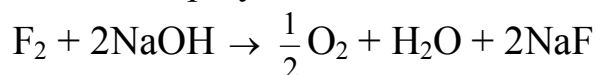
Атмосфера ҳавосини эритма орқали ўтказиш йўли билан ҳосил бўлган сульфидни ажратиб олинади:



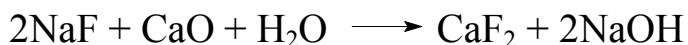
$\text{H}_2\text{S}$  ни Россияда, айниқса, вискоза толалари ишлаб чиқаришда тутиб қолиш учун ишқор гидрохинон усулидан кўпроқ фойдаланилмоқда. Бунда 1 т  $\text{H}_2\text{S}$  ни тутиб қолиш учун 120–250 кг натрий гидроксид, 260–420 кг сода ва 5 – 8 кг гидрохинон сарфланади.

Азот оксидларини тутиб қолиш учун кальций ёки натрий гидроксидларининг ишқорий эритмалари ишлатилади. Газлар суюқлик юбориб турилган тўлқинсимон насадкадан ўтказилгандай юқори эффектга эришилади, яъни 95 % азот оксиди ушлаб қолинади.

Таркибида фтор тутган қўшимчалардан газларни тозалаш алоҳида ахамиятга эга. Уларнинг жуда озгина миқдори ҳам (тахминан 10 %) ўсимликларга зарарли таъсир қилади. Агар ажралиб чиқаётган газларда водород фторид ёки фтор бўлса, уларни натрий гидроксиднинг 5–10 % ли эритмаси булган насадкали колоннадан ўтказилади. Бунда бир минут давомида қуйидаги реакция содир бўлади:



Ҳосил бўлган натрий фторид яъни натрий гидроксидни регенерациялаши учун оҳак билан қайта ишланади:



Кимёнинг атрофимиздаги табиатга доир кўпгина муаммолари ярим ўтказгич (диэлектрик) эритма чегараси бўлимида вужудга келувчи сирт ҳодисалари билан узвий боғлиқ. Бироқ айнан шу системалар ҳалигача яхши ўрганилмаган. Азот ва углерод (IV)–оксиддан озиқ–овқат маҳсулотларини синтез қилиш муаммосини ечиш учун ҳалигача номаълум бўлган ферментлар иштирокидаги реакция механизмини билиш муҳимдир. Молекуланинг деструкцияси билан боғлиқ бўлган оқава сувларни тозалаш муаммоси электрод жараёнларини чуқур ўрганишни талаб этади.

Юқорида айтилганлардан шу нарса кўзга яққол ташланадики, кимёвий усуллар ва жараёнлардан фойдаланиш кўпгина ҳолларда атрофимиздаги табиатни ифлосланишдан сақлаш борасидаги курашга ёрдам бериб, табиатни муҳофаза этишга амалий ёрдам беради. Инсон билан атроф–муҳит ўртасида борадиган жараёнлар асосли ўрганилса, кимёнинг табиатни муҳофаза қилиш муаммосини ҳал этишдаги ҳиссаси катта бўлади.

### **20.3–§. Чиқиндисиз технологик жараёнларни ҳосил қилишнинг асосий омил ва тамоиллари**

Табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш асослари ресурсларнинг айланма ҳаракатини илмий жиҳатдан ташкил қилишдан иборатдир.

Жамиятнинг ресурсларга булган талабларини ва аҳолини сонини ошиб боришини ҳисобига олган ҳолда кенгайтирилган ишлаб чиқаришни ташкил қилиш зарурдир. Демак, ресурсларни сарфлаш эмас, балки қайтадан айланма ҳаракатини ташкил этиш керакдир. Шу вақтга қадар инсон табиий ресурслардан тугалланмайдиган манба сифатида фойдаланиб келган, лекин қайта тикланмайдиган ресурслар (руда, нефт, газ, кўмир) тугай бошляпти ва инсоният олдида хом ашё ва энергетик ресурслар етишмовчилик муаммоси пайдо була бошлади.

Хозирги кунда инсоният олдида қуйидаги муаммолар мавжуддир:

1. Хом ашё етишмаслиги муаммоси;
2. Энергия билан таъминлаш муаммоси;
3. Озиқ–овқат муаммоси.

Юқоридаги муаммоларнинг ҳаммаси биргаликда экологик инкирозни вужудга келтиради. Энди ушбу инкироздан чиққиш йуллари бормикан? – деган саволни кўриб чиқамиз.

Хом ашё манбалари: инсоният жамияти пайдо бўлган даврдан бери қанча хом ашёдан фойдаланилган, бўлса шунча миқдорда хом ашё ишлатилади. Йилига 100 млрд т. гача тоғ жинслари қайта ишланади. Инсон ўз фаолияти давомида мавжуд бўлган 88 элементнинг 85 тасидан фойдаланади. Энг бой руда конлари тез ишлатилиши ҳисобига камайиб борапти. Инсониятнинг захираларидаги металллар билан таъминланиш миқдори қуйидаги йилларга етади.

Al – 570 йил	Pb – 19 йил
Fe – 250 йил	Sn – 35 йил
Zn – 23 йил	Ag, Pt – 20 йил
Si – 29 йил	Au – 17 йил

Ўзбекистон Республикаси келажакда тоғ–кон саноатини ривожлантириш учун мустақкам хом–ашё базасига эгадир. Унинг ҳудудига 50 та кон бўлиб унда 94 та тур минерал хом ашё бордир.

Ҳозирги кунда 33 та конда нодир металллар ва 32 та конда рангли металллар қазиб олинмокда. 27 та олтин ва кумуш конлардан 19 таси ишлаб турибди, ундан 7 тасида фақат олтин қазиб олинмокда. Ўрта Осиёдаги энг йирик Олмалик тоғ–кон комбинатини мис–молибденли ва калай–рухли конлар таъминлаб турибди. Ушбу конлар рудалари таркибида мисдан ташқари олтин, кумуш, молибден, селен ва бошқа элементлар ҳам бор.

Республикамизда яна 7 та вольфрам конлари, 2 та қўрғошин конлари бор, фосфорит захиралари эса, 100 млн т. фосфор ангидриди ҳисобига таъминлангандир. Лекин мавжуд минерал хом ашёдан етарли даражада рационал, тежамли фойдаланилаётгани йўқ. Уларни қазиб олиш ва фойдаланиш жараёнларида кўпгина қисми бекорга йўқотиляпти.

Йилига республикамизда 100 млн т. турли хил чиқиндилар ҳосил бўлади, ва уларнинг ярмидан кўпи захарли моддалардан ташкил топгандир.

Уларнинг маълум қисми иккиламчи хом ашё сифатида ҳалқ хўжалигида фойдаланилаяпти, лекин асосий қисми эса (умумий миқдори 2 млрд.т.) ишлатилмайди ва бир ерга тўпланиб қўйилади.

Чиқиндиларнинг кўп қисми (1,3 млрд.т.) тоғ–кон ва қайта ишловчи корхоналарида ҳосил бўлади. Қора ва рангли металлларни қайта ишлаш жараёнида 350 минг т. шлак ҳосил бўлади. Шундай қилиб, кам такомиллашган технология билан тоғ жинсларини қайта ишлаш жараёнида жуда кўп миқдорда чиқиндилар ҳосил бўлади. Улар эса кўп ер майдонини эгаллаш, нафақат у ерларни банд қилади, балки ернинг унумдорлигини ҳам ёмонлаштиради.

Республикамизда захарли қаттиқ чиқиндиларни захарсизлан–тириш, улардан фойдаланишни ташкил қилиш каби ишлар ҳам йўлга қўйилган эмас.

Энди ҳозирги кунда минерал хом ашё инқирозидан чиқиш йўллари билан танишиб чиқамиз:

1) Фойдали қазилмаларнинг янги конларини излаб топиш. Масалан, океан тубида жуда бой конлар мавжуд бўлиб, келажакда улардан самарали фойдаланиш усулларини ишлаб чиқиш зарур.

2) Иккиламчи хом ашёдан фойдаланишни ташкил қилиш. Мавжуд технологик жараёнларни такомиллаштириш асосий роль ўйнайди. Масалан, ҳозир ривожланган кўпгина мамлакатларда 30–40 % мис иккиламчи хом ашёни қайта ишлаш ҳисобига ажратиб олинапти.

Яна биометаллургияни ривожлантириш ҳисобига қолдиқ тоғ жинслари таркибидан арзон йўл билан бир қанча металлларни ажратиб олиш мумкин. Ушбу усул таркибида турли бактериялар учун зарур бўлган

моддалари бор бўлган суюқлик билан рудани ювишга асослангандир. Бактериялар минералларни парчалаб керакли металлни эритмага ўтказди ва у кейин ажратиб олинади. Бу усул билан Cu, Zn, Ni, Mo, Mg, Al ва ҳатто олтинни ҳам ажратиб олиш мумкин.

3) Металларни пластмассалар билан алмаштириш ҳисобига уларни тежаш. Масалан, 1 т. пластмасса, 3 т. бронза, қалай ва бошқа рангли металлларни алмаштиради.

2. Атроф муҳитни муҳофаза қилишнинг ҳуқуқий асослари ташқи ва ички чегаралардан иборатдир. Ички чегаралари табиатнинг ички элементларига таалуқли бўлиб, улар табиий дунёдан сақлашга ўтгандир. Масалан: фойдали қазилмалар, сув хавзаларидан олинган сув, қазиб олинган тупроқ, тутиб олинган хайвонлар, қушлар ва бошқалар. Ушбу объектларни инсоннинг меҳнати уларни табиат ўртасидаги боғлиқлигини ўзиб, уларни табиат хом-ашёвий бойликка айлантди. Ҳуқуқий ташқи чегараларга эса, инсонларни яшаш муҳитининг ҳолатига таъсир кўрсатувчи ер атрофидаги бўшлиқ, ердаги барча борликни ўз ичига олади. Масалан: йирик ернинг суъний йўлдоши ўчирилгандагина содир бўладиган ўзгаришлар. Ҳуқуқий муҳофаза объектлари қуйидагилардандир: регионал, миллий ва глобал, Ўзбекистон Республикасида атроф муҳитни муҳофаза қилишнинг асослари, табиатни муҳофаза қилиш ҳуқуқий меёрлари, қонунларидан иборатдир. Атроф муҳитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш соҳасидаги қонунчилик охириги 20 йилда ривожлана бошлади. Шу борада регламентловчи қонунлар қабул қилингандир.

- ер қонунчилиги асослари.
- соғлиқни сақлаш қонунчилиги асослари.
- сув қонунчилиги
- ер қонунчилиги.
- ўрмон қонунчилиги асослари.
- хайвонот оламини ҳқилиш ва фойдаланиш қонунчилиги асослари.
- Атмосфера ҳавосини муҳофаза қилиш қонунчилиги.

Атроф муҳитни муҳофаза қилиш борасидаги ҳуқуқий меёрларга қонун кучига эга бўлган техник меёрлар ва стандартлар киради. Масалан ГОСТ 17.2.301–86. атмосфера ҳавосини назорат қилиш қоидалари; ГОСТ 17.00.04–90. саноат корхонасининг экологик паспорти. Соғлиқни сақлаш вазирлиги томонидан атмосфера ҳавосини таркибидаги захарли моддаларнинг чегаравий мумкин бўлган, концентрацияси учун СН и П тасдиқлангандир. Аҳоли яшайдиган пунктларда атмосфера ҳаво таркибидаги захарли моддаларни аниқлаш усуллари (СН3917–89) ишлаб чиқилган; қурилиш майдонларида шовқинни мумкин бўлган қийматлари ўрганилган.(СН3077–84) ва х.к. Республикада табиатини муҳофаза қилиш



ва табиий ресурсларни қайта тиклаш борганда жавобгарлик Давлат табиатни муҳофаза қилиш қўмитасига қўйилгандир. Табиатни муҳофаза қилиш қўмитасига қошида йирик олимлар, жамоатнинг таъсирсиз тасаввур қилиш мумкин эмас ташқи муҳит омиллари тирик организмларига уч хил шаклда: минимал, оптимал ва максимал даражада. Организмларга таъсир этувчи ташқи муҳит омиллар, экологик омиллар деб аталиб улар қуйидагиларга бўлинади.

– абиотик (иқлим, ҳарорат, ридиоактив, нурланиш, ёруғлик, ҳаво оқимлари, шамол ҳавонинг газ таркиби, сувнинг минерал таркиби, тупроқ (рельеф); улар тирик организмларга бевосита ва билвосита таъсир кўрсатадилар.

– биотик барча тирик организмларнинг ўзаро таъсири, ўсимлик, ҳайвонларни ва микроорганизмларни таъсири.

– антропоген– табиатга инсон томонидан кўрсатилаётган таъсир бўлиб, организмлар ҳаёт фаолиятига кучли таъсир кўрсатади. Кўпгина экологик факторлар (ҳарорат, намлик, шамол ва бошқалар) яшаш муҳити ва вақтда кучли ўзгарадилар ва Ушбу ташқи омиллар таъсиридаги организмларнинг чидамлик чегараси бу омилларнинг қандай куч билан таъсир этилгани ҳам боғлиқдир.

## **20.4–§. Ўзбекистонда экологик аҳвол ва уни яхшилаш омиллари**

Ҳозирги замоннинг кенг миқёсдаги экологик кескин ижтимоий муоммоларидан бири инсон билан табиатнинг ўзаро таъсирига оид бўлиб, бу муоммоларни ҳал этиш фақат бир мамлакат доирасида чекланиб қола олмайди. Уларни бутун сайёрамиз кўламида ҳал қилиш зарур. Экология муоммоси ер юзининг ҳамма бурчакларида ҳам долзарб. Фақат унинг кескинлик даражаси дунёнинг турли мамлакаталарда турличадир. Ўзбекистонда ҳам қуйидаги экологик муоммолар мавжуд:

1. Ернинг ниҳоят даражада шўрланганлиги Ўзбекистонда ноорганик минерал ўғитлар ва пестицидларни қўлланилишини энг юқори нормаллардан ҳам ўнлаб баробар ортиқлиги аниқланган. Улар тупроқни, дарё, кўл, ер ости ва ичимлик сувларини ифлослантиради. Бундан ташқари, янги ерлардан фойдаланишда зарур технологияларга риоя қилинмайди. Ҳамда ҳамма жойда пахта назоратсиз суғорилади. Тупроқни нами пасайиб кетади. Бу эса унинг қайта шўрланишига олиб келади. Тупроқнинг ҳар хил саноат чиқиндилари ва маиший чиқиндилари билан муддатли тарзда ифлосланиши реал тахдид туғдиради. Ўзбекистон ҳудудида қаттиқ маиший чиқиндилар ташланадиган 230 дан ортиқ шаҳар ва қишлоқ ахлатхоналари мавжуд. Уларда тахминан 30 млн. куб.м. ахлат

тўпланади. Улар асосан стихияли равишда. Геологик–гидрологик ва бошқа шарт–шароитлар асосида юзага келади.

Тошкент маиший чиқиндилар тажриба заводи 1991 йилдан бошлаб ишлай бошлади. Шунингдек, радифаол ифлосланиш айниқса, катта хавфлар туғдиради. Қирғизистон дарёсига 1944 йилда 1964 йилгача уран рудасининг қайта ишлаш чиқиндилари кўйилган. Ҳозирги вақтда қолдиқлар сақланадиган 23 та жой мавжуд. Навоий вилоятидаги қолдиқлар сақланадиган жой ҳам экологик жиҳатдан хавфли ифлосланиш ўчоғи ҳисобланади. Бу ерларда радиоктив кумни шамол учуриш хавфи бор. Шу сабабли Ўзбекистондаги табиатни муҳофаза қилиш органларини ғоят муҳим вазифаси ерларнинг ҳолатини яхшилашдан, тупроқнинг ифлосланишини камайтириш чора тадбирлари мажмуини амалга оширишдан иборат.

2. Ўзбекистоннинг экологик хавфлилик нуқтаи назардан ер ер ости ва усти сувларининг кескин танқислиги ҳолида уларни ифлосланганлиги катта ташвиш туғдиради. Йилига 8 куб.км сув келтирийдиган Амударё ва 3 куб.км сув келтирадиган Сирдарё сувни асосий манбаларидир. Иккинчи томондан дарё сувлари таркибида тузларнинг мавжудлиги Амударё, Сирдарё, Зарафшон ва бошқа дарёлар қирғоқларидаги тупроқларни шўрланишиларини кўпайтирмоқда.

3. Орол денгизнинг қуриб бориш хавфи ғояни кескин муоммо, кулфат бўлиб қолди. Оролни қуриш инсоният тарихидаги энг йирик экологик ва гуманитар фожиаларидан биридир. 1911–1962 йилларда орол денгизнинг сатҳи 53,4 метрни, сувнинг ҳамма 1064 куб. км сувнинг юзаси 66 млн. км ташкил этган эди. 1994 йилга келиб Оролнинг сатҳи 20 м пасайиши натижасида у энди, яхши денгиз эмас, балки қолдиқ кўлга айланиб қолди. Унинг сатҳи 60–80 км га чекинди. Оролнинг қуриб қолгани натижасида 80 йиллардан бошлаб тўфонлар 1 йилда 90 кун давомида кузатилди. Мутахассислар берган маълумотларига қараганда бу ерда ҳар йили атмосферага 15–75 млн.т.н чанг кўтарилади. Орол денгизнинг қуриб бориши туфайли Орол бўйи минтақасида табиий муҳитнинг бузилиши экологик фожиа сифатида баҳоланади.

4. Ҳаво бўшлиғининг ифлосланиши регионда экологик хавфсизликка солинаётган таҳдиддир. Атмосфера ҳавосига 4 млн. т га яқин зарарли моддалар кўшилади. Уларнинг ярми  $\text{CO}_2$  га тўғри келади. 14 %  $\text{SO}_2$ , 9 %  $\text{NO}_2$ , 8 % қаттиқ моддалар ташкил этади ва 4 % яқин захарли моддаларга тўғри келади. 80– йилларнинг бошларида Тожикистонда алюминий заводи ишга туширилиши муносабати билан Ўзбекистоннинг Сурхандарё вилоятларига қарашли кўплаб туманларда экологик жиҳатда танг аҳвол вужудга келди. Завод атмосферага кўп миқдорда  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_2$  чиқармоқда.

Худудни сақлаш чегараси ички ва ташқиға бўлинади. Химояланишнинг ички чегаралари табиий дунёдан ижтимоий дунёға ўтган табиат элементларига: фойдали қазилмалар, сув ҳавзаларидан олинган сув, қазилган тупроқ, отилган хайвонлар, кумлар ва бошқалардир. Инсон меҳнати ва табиат билан узвий алоқаси натижасида, уларни товар, моддий бойликларға айлантиради.

Ўзбекистонда атроф муҳитни химоя қилишнинг ҳуқуқий асослари табиатни сақлаш ҳуқуқий нормаларидан, яъни қонунлардан ва қонун моҳиятига эга бўлган актлардан иборат. Қонунлар орқали корхоналарға табиатни сақлаш қонунчилигига риоя қилиш табиий ресурсларни тежаш, атроф муҳитни ифлосликдан сақлаш, энергияни тежаш, кам чиқинди чиқарадиган ва чиқиндисиз технологиялар жорий қилиш мумкин. Шунингдек, табиий хом-ашёни комплекс қайта ишлаш, атроф муҳит химоясини назорат қилиш, олинган системалар ва асбоб ускуналарни ишлаб чиқаришға қаратилган.

Атроф муҳитнинг ҳуқуқий нормалари турларидан бири қонун кучига эга бўлган техник нормалар ва стандартлардир. (масалан, Гост 17.23.01–76. атмосферара. Аҳоли яшайдиган пунктларда ҳаво сифатини назорат қилиш қоидалари ГОСТ 17.00.04 – да саноат корхоналарининг экологик аҳвол).

Давлат қўмитасининг асосий вазифалари қуйидагилардан иборат:

1) атроф муҳитнинг ҳолати ва ундан фойдаланиш устидан давлат назорати, шу жумладан, БМТ нормаларини бузувчи саноат объектларини ишларини тўхтатиш ҳуқуқи берилган;

2) вазирликлар ва идоралар фаолиятини мувофиқлаштириш, табиатдан фойдаланиш соҳасида ягона илмий техник сиёсат ишлаб чиқариш ва ўтказиш;

3) экологик параметр, қоидалар ва стандартларни тасдиқлаш;

4) янги техника ва технология, шунингдек корхоналар қуриш лойиҳалари ва реконструкцияси бўйича давлат экологик экспертизаси ўтказиш;

5) моддаларни атмосфераға чиқаришға, чиқиндилар, сувдан фойдаланишға, атмосфера ҳавосини ишлатишға ерларни аҳолиға ажратишға экологик тартиб бўйича рухсат бериш;

6) ҳалқаро ҳамкорликни режалаштириш ва амалға ошириш.

Ташқи муҳит омиллари жонли организмға 3 хил даражада таъсир этади. 1. минимал 2) Оптимал. 3) максимал. Организмға таъсир этувчи ташқи муҳит омиллари «экологик омил» лар дейилади. Улар 3 гуруҳға бўлинади:

1) абиотик омиллар.– муҳит, харорат радифаол нурлар, ёруғлик, ҳаво оқими, шамол, ҳаво намлиги, сувнинг туз таркиби, тупроқ ва рельеф.

Буларнинг ҳаммаси жонли организмни ривожланишига бевосита ва билвосита таъсир кўрсатади.

2) биотик омиллар Барча жонли организмнинг ўзаро таъсири ўсимликлар, ҳайвонлар ва микроорганизмдаги ўзаро таъсири биотик омиллар ҳисобланади.

3) Антропоген омиллар – кишилик жамиати томонидан табиатга бўлган таъсир. Ҳозир ер қатламидаги ҳаёт тақдири, барча аргументлар жонли, ҳаёт ва инсон тақдири антрапологен омилларни табиатга бўлган таъсирига боғлиқдир. Экологик омилларнинг кўпчилиги, ҳарорат, намлик, шамол, ва бошқалар инсон ва замонда жуда ҳам ўзгарувчандир. Организмнинг ташқи муҳит омиллари таъсирида ўзгарувчанлик чегараси шу омилларнинг қандай тартибда бўлишига ва қандай куч билан таъсир этишига боғлиқ.

Биз дарсликнинг бу бобида кимё ҳамда нефт ва газ саноатининг экологик муаммолари ҳақида қисқача маълумот бердик. Биосферани муҳофаза қилиш фани жуда кўп қирралик мураккаб ва янгиликларга бой фан бўлиб, дунёдаги барча мамлакатлар олимларининг ва саноат корхоналари раҳбарларининг эътиборини жалб қилмоқда.

## **20.5–§. Нефт ва газни қайта ишлаш корхоналарда атмосфера ҳавосини муҳофаза қилиш.**

Республикамиз ноёб ёқилғи–энергетика ресурсларига эга. Ҳозирги пайтда 160 тадан ортиқ нефт конлари қидириб топилган бўлиб, республика ҳудудининг қарийб 60 % да нефт ва газ қазиб олиш мумкин. Республикамининг 5 та асосий минтақаларида (Устюрт, Бухоро–Хива, Жанубий–Ғарбий Ҳисор, Сурхондарё ва Фарғона) нефт ва газ конлари мавжуд. Кейинга йилларда республикамизда 3 та нефтни қайта ишлаш (Бухоро, Фарғона, Олтиарик) ва 2 та газни қайта ишлаш ( Шўртан ва Муборак) заводлари ишлаб турибди. Нефт маҳсулотлари асосан углерод, водород ва кам миқдорда олтингугуртдан таркиб топган бўлади. Нефт таркибида ёнувчи элементлар: 83–86 % углерод, 11–13 % водород, 1–3 % кислород ва 0,2–4,0 % атропофид олтингугурт бўлади. Олтингугурт билан кислород реакцияга киришиб, сульфид ангидрид ( $SO_2$ ) ҳосил қилади. Сульфид ангидрид эса намлик ёки сув буғлари билан бирикиб, сульфат кислотаси  $H_2SO_4$  га айланади. Ҳосил бўлган сульфат кислотаси метал сиртларини занглатиб, уни емиради, технологик жараёнларнинг кечишига салбий таъсир кўрсатади ва экологик муаммоларни пайдо бўлишига сабаб бўлади.

Нефт таркибидаги олтингугуртнинг миқдорига қараб, нефтни 3 турларга бўлиш мумкин:

1. Таркибида 0,5 % гача олтингугурт бўлган нефт.

2. Олтингугуртли нефт. Унинг таркибида 0,5–2,0 % гача олтингугурт бўлиши мумкин.

3. Юқори олтингугуртли нефт. Унинг таркибида 2,0 % дан кўпроқ бўлиши мумкин. Олтингугуртли нефт қайта ишлаганда нафақат табиий атроф–муҳит ифлосланади, балки асбоб–ускуналар коррозияга, (яъни емирилишга) учрайди.

Сув ресурсларининг нефт маҳсулотлари билан ифлосланишга технологии жараёнлар муҳим рол ўйнайди, Бундай жараёнларга

1. Нефтни қайта ишлашга тайёрлаш.

2. Нефтни сувсизлантириш ва тузсизлантириш.

3. Нефтни ҳавосиз ва ҳаво билан бирга ҳайдаш.

4. Нефтни деструктив қайта тиклаш (яъни, крекинг, гидрогенизация, изомеризация).

5. Мой маҳсулотлари олиш ва уларни қўшимча моддалардан тозалаш ва ҳоказолар

Одатда нефт таркибида 2 % гача сув ва 0,5 % гача турли тузлар бўлади. Лекин заводда қайта ишланган нефт таркибида сувнинг миқдори 0,1 % дан ва туз миқдори 0,005 % дан ошмаслиги керак. Чунки нефт маҳсулотлари таркибида сувнинг миқдори ошса, қиш пайтида унинг ёниши қийинлашади, ва вертолётларнинг учиши қийинлашиб, фожиаи ҳодисаларга олиб мумкин.

Заводга қайта ишлаш учун олиб келинган нефтга сув қўшиб, махсус Қурилмалар ердамида ювилиб, тузлардан тозаланади. Мана шу ишлатилган сув ктаҳлиляция орқали ташқарига оқизилиб юборилади. Бундай оқова сувларнинг таркибида нефт, олтингугурт, туз ва бошқа бирикмалар бўлиши мумкин.

Тозаланган нефт ҳавосиз (вакуумли) ва ҳаво билан бирга қайта ишлов бериш жараёнларидан ўтказилади. Бунда ҳаво билан бирга сув ҳам ишлатилади. Натижада сув турли газ ва буғлар ҳамда нефт қолдиқлари билан янада ифлосланади. Бундай оқова сувлар нефтни қайта ишлаш жараёнида,

нефтни олтингугурт бирикмаларидан тозалашда ва ишлаб чиқариш қурилмаларини совутишда ишлатилиши мумкин.

Нефтни қайта ишлаш заводларида фойдаланилган сувларнинг таркибига қараб, уларни қуйидаги 5 гуруҳларга бўлиш мумкин:

1. Нейтрал нефтли оқова сувлар. Уларнинг таркибида нефт эмулсия шаклида бўлади. Ҳар 1 л бундай сувларнинг таркибида 5–8 г нефт ва 500–1000 мг тузлар бўлиши мумкин. Бу сувларни тозалаб, заводда қайта фойдаланиш мумкин.

2.Таркибида тузлар ва эмулсия шаклидаги нефт кўп бўлган оқова сувлар. Бундай сувларнинг ҳар 1 л да 10–20 г тузлар бўлиши мумкин. Оқова сувларнинг таркибидаги нефт ва тузларнинг миқдори қайта ишланган нефтнинг таркибига боғлиқ бўлади.

3. Олтингугуртли–ишқорли оқова сувлар. Одатда, бундай оқова сувлар нефтни қазиб олиш жараёнида кўпроқ ҳосил бўлади.

4. Нордон оқова сувлар. Бундай оқова сувларнинг ҳар 1 л да 1 г гача сульфат кислотаси бўлиши мумкин.

5. Водород сульфидли оқова сувлар. Уларнинг таркибида водород сульфид ( $H_2S$ ) дан ташқари, фенол ва аммиак ҳам бўлиши мумкин.

Нефтни қайта ишлаш заводларида кимёвий таркиби хилма–хил бўлган оқова сувлар пайдо бўлади. Кўпинча уларнинг таркибида нефт маҳсулотларидан ташқари, тузлар, кислоталар, ишқорлар, фенол, аммиак, водород сульфид ва бошқа аралашмалар бўлади. Улар ер усти ва ер ости сувларни ифлослантириб, хавфли экологик ҳолатларни туғдириши мумкин. Бундай экологик ҳолатлар қуйидагилардан иборат;

1. Нефт ва нефт маҳсулотлари билан ифлосланган ер ости сувларидан ичимлик суви сифатида фойдаланиш мумкин эмас. Шунинг учун қатор аҳоли минтақаларини ичимлик суви билан таъминлаш катта муаммога айланиб қолмоқда ва аҳоли орасида турли касалликлар келиб чиқмоқда.

2. Тупроқ қатламларида турли газларнинг тўпланиб қолинига портлаш, ёнғин ва захарланиш хавфини келтириб чиқариши мумкин.

3. Нефт маҳсулотлари билан ифлосланган сув тоғ жинслари таркибидаги микроэлементларнинг ҳаракатчанлигини кучайтиради. Масалан, ер ости сувлари таркибидага стронцийнинг рухсат этилган чегаравий концентрациясидан ортиб кетишининг асосий сабаби нефтли сувлар таъсирида тоғ жинслари таркибидаги стронцийнинг ҳаракатчанлигини ортишидир.

4. Қайси ҳудудда оксидланиш учун қулай шароит вужудга келса, шу карбонат ангидриднинг миқдори ортиб бораверади. Карбонат ангидрид газли углеводородларнинг оксидланишидан ҳосил бўлади. Нефт ҳам углеводородларнинг аралашмасидар. Демак, ер ости сувларининг нефт маҳсулотлари билан ифлосланишида углеводородлар, метан, карбонат ангидрид ва бошқа бирикмаларнинг роли ниҳоятда каттадир.

5. Нефт ва нефт маҳсулотлари нафақат сувларни, балки тупроқни ҳам ифлослантирмоқда. Натижада тупроқнинг микроэлементлар таркиби ва физик–кимёвий хоссалари ўзгариб, сув–хаво алмашинуви ҳамда оксидланиш режимлари тубдан бузилади. Тупроқ таркибида углерод ва азотнинг нисбати бузилиб, кислород ва фосфор етишмаслиги келиб чиқади. Бунинг оқибатида тупроқнинг агрокимёвий хусусиятлари ёмонлашиб, экинларнинг ўсиш тезлиги сусаяди. Бундан ташқари, тупроқ

қатлами ва ер ости сувларининг ифлосланиши полиз маҳсулотлари таркибидаги инсон саломатлиги учун захарли бўлган кўпгина микроэлементларнинг миқдорини ортишига сабаб бўлади.

6. Баъзан нефт маҳсулотларини ташиш пайтида танкерлар авария (шикастланиш)га учраб, нефт дарё сувига кўшилиб кетади. Маълумотларга қараганда, йилига дунё океналарига 10 млн. тонна нефт ва сувнинг ифлослантирувчи моддаларнинг 71 % и дарё сувлари билан келиб кўшилмоқда. Бир тонна нефт маҳсулоти 12 км<sup>2</sup> сув юзасида мой пардасини ҳосил қилиб, сув таркибида эриган кислород миқдорини камайтиради ва тирик организмларни қирилиб кетишига сабаб бўлади. Нефтнинг оғир бўлаклари сув остида чўкма ҳосил қилади ва сувдан керосин хиди келиб туради. Сув тошқини нефт маҳсулотларини қирғоқларга оқиб келиб, нафақат ер ости ўсимликлари ва хайвонот олами зарар кўради, балки инсонлар учун ҳам хавфли вазиятларни туғдиради. Сув остидаги чўкмалар эса, иккиламчи, ифлосланишларни. вужудга келтиради.

7. Нефт конларининг чиқинди сувлари таркибида ер қатлами сувлари жуда кўп бўлади. Улар қазиб олинган нефт миқдорининг 10–25 % ни ташкил этилиши мумкин. Нефт таркибидаги мана шу сувларни ажратиб олиш мақсадада нефтга иссиқлик ва электр кимёвий усуллар билан ишлов берилади. Бундай сувлар таркибида 1200–2000 мг нефт ва 1500 мг бошқа аралашмалар мавжуд бўлади. Нефтга ишлов бериш технологик жараёнлари хилма–хил бўлганлиги учун ҳосил бўладиган чиқинди сувларнинг таркиби ҳам хилма–хил бўлади. Бу эса чиқинди сувларни тозалаш учун турли усуллар дан фойдаланишни тақазо этади. Масалан, электр тузсизлантирувчи қурилмаларининг чиқинди сувларининг ҳар 1 л да 30–40 г нефт ва 10–15 г хлоридлар мавжуд бўлади. Бу оқова сувларнинг юқори даражада минераллашуви улардан қайта фойдаланишга имкон бермайди.

Сув таркибидаги эриган кислороднинг миқдори 2 мг/л дан кам бўлса, органик моддаларнинг миқдори 60 мг/л дан ошса ва нефт маҳсулотлари билан қопланган парда майдони 2–6 км<sup>2</sup> ни ташкил этган бўлса фавқулодда ҳолат эълон қилинади.

Сув хавзаларига оқизилаётган захарли моддаларнинг миқдори 2 сутка давомида белгиланган меъёридан 20–29 баравар ортса, ёки 8 соат давомида 30–50 баравар ортса, корхонада фавқулодда ҳолат эълон қилинади, корхонадаги барча ишлар вақтинча тўхтатилади ва фавқулодда ҳолатни бартараф этиш чора–тадбирлари амалга оширилади.

Юқорида кўрсатиб ўтилган экологик муаммоларнинг самарали ечиш катта экологик ва ижтимоий–иқтисодий аҳамиятга эга, Бунинг учун Қўйидаги ишларни амалга ошириш керак.

1. Нефтни қайта ишлаш заводларнинг табиий атроф–муҳитга кўрсатаётган таъсир доирасини аниқлаш учун унинг худудида экологик мониторинг ўтказишни ташкил этиш зарур.

2. Нефтни қайта ишлаш заводларида 1 тонна нефтни қайта ишлаш учун ўртача 0,5–1,5 м<sup>3</sup> тоза сувдан ва 10–15 м<sup>3</sup> ишлатилган оқова сувлардан

фойдаланилади. Технологии жараёнлар ва асбоб–ускуналарни ҳаво ёрдамида совутиш, хусусан, қайта ишлатилган оқова сувлардан фойдаланиш 60 % га яқин сув ресурсларини – тежаш имконини бериш мумкин.

3. Нефтни қайта ишлаш заводларида тозалаш иншоотлари ва қурилмаларидан самарали фойдаланишни йўлга қўйиш. Масалан, 1991 йилда Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи худудида нефтни тутиб қолиш тизимининг биринчи навбати ишга туширилди. Ушбу тизим узунлиги 3,3 км дан иборат бўлган 19 жуфт қудуқлардан иборат бўлиб, улар ёрдамида ер ости сувлари таркибидан нефт маҳсулотлари ажратиб олинади. Ушбу қудуқларнинг бир қаторга жойлаштирилганлиги туфайли, уларнинг имкониятлари бирмунча чеклангандир. Шунинг учун ударнинг зичлиги ортириш ва бир неча қаторларга жойлаштириш ишлаш самарадорлигини янада ортиради.

4. Нефтни қайта ишлаш заводларида ифлосланган сувларни тозалаш узок муддатларга чўзиладиган мураккаб технологик жараёндир. Шунинг учун, авваламбор, нефт маҳсулотлари тупроқ таркибига сингиб кетишини олдини олиш ва технологик жараёнларни такомиллаштириш катга иқтисодий ва экологик аҳамиятга эга.

### **Таянч сўз ва иборалар**

Экологик аҳвол, оролни қуриши, экологик фалокат, ер ости ва ер усти сувларини ифлосланиши, ҳаво бўшлигини ифлосланиши, иссиқхона эффекти, антропоген омиллар, биотик омиллар, абиотик омиллар, оқова сув, сорбция, сорбент, чиқинди, ресурс,

### **Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар**

1. Ўзбекистон Республикасида экологик аҳвол қандай?
2. Ўзбекистон худудидаги ерларнинг экологик аҳволи қандай?
3. Атроф муҳитнинг ҳуқуқий нормалари.
4. Ифлосланиш жараёнининг бунчалик тез тараққиётининг сабаби нимада?
5. Нефт кимё саноати атмосферага қандай таъсир қилади?



6. Оқова сувлар қандай усулларда тозаланади?
7. Кимё саноатининг экологик муаммолари ҳақида нима биласиз?
8. Кам чиқиндилли ва чиқиндисиз кимёвий ишлаб чиқаришни изоҳланг?
9. Республикада нефт ва газ конлари қайси минтақаларда жойлашган?
11. Нефт маҳсулотлари қайси элементлардан–таркиб тонган?
12. Нефтни қайси турларини биласиз?
13. Нефт таркибида неча фоиз сув ва неча фоиз туз бўлиши мумкин?
14. Нефтни қайта ишлаш жараёнида оқова сувлар пайдо бўлади. Бундай сувлар неча гуруҳларга бўлинади?
15. Нефтни қайтиб ишлаш заводларида пайдо бўладиган экологик муаммоларнинг келиб чиқиш сабаблари ва уларнинг самарали ечиши ҳақида, маълумот беринг

**ФИЗИКАВИЙ КАТТАЛИКЛАРНИ ШАРТЛИ  
БЕЛГИЛАРИ ВА УЛАРНИ ЎЛЧОВ БИРЛИКЛАРИ**

Физикавий катталиклар	Ўлчов бирликлари	
	СИ	Амалда фойдаланадиган системадан ташқари бирликлар
$M_r$ – нисбий молекуляр масса	–	а.м.б
$A_r$ – нисбий атом масса	–	а.м.б
$A$ – атомнинг масса сони	–	а.м.б
$M$ – моляр масса	КГ/МОЛЬ	Г/МОЛЬ
$M_{эқв}$ – эквивалент моляр масса	КГ/МОЛЬ	Г/МОЛЬ
$M$ – модда массаси, атом ёки молекуланинг абсолют массаси	КГ	Г, МГ
$\tau$ – вақт	С	МИН
$\delta$ – модда миқдори	МОЛЬ	
$t_{эқв}$ – эквивалентлик омили (эквивалент)	–	–
$N$ – тузилишвий бирликлар сони (атомлар, молекулалар, ионлар)		
$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – Авогадро сони	МОЛЬ <sup>-1</sup>	
$V$ – ҳажм	М <sup>3</sup>	Л, МЛ
$V_m$ – моляр ҳажм	М <sup>3</sup> /МОЛЬ	Л/МОЛЬ
$\omega$ – масса улуш	–	%
$\omega^x$ – масса улуш	–	%
$C_m$ – моляр концентрация	МОЛЬ/М <sup>3</sup>	МОЛЬ/Л
$T$ – Кельвин шкаласи бўйича ҳарорат	К	$K = ^\circ C + 273$
$t$ – Цельсий шкаласи бўйича ҳарорат	<sup>0</sup> С	$^\circ C = 0.556 F - 17,78$
$F^0$ – Форенгейт	$F^0$	$F^0 = 1,8 C + 32$
$Q$ – иссиқлик миқдори	Дж	кал
$H$ – энтальпия	Дж	кал
$A$ – диссоциация даражаси	–	%
$h$ – гидролиз даражаси	–	%
$H$ – реакция маҳсулоти унуми	–	%
$\rho$ – модда зичлиги	КГ/М <sup>3</sup>	Г/МЛ, Г/Л
$\lambda$ – модда эрувчанлиги	Г/М <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> О	Г/100Г Н <sub>2</sub> О, Г/Л Н <sub>2</sub> О
$D$ – газнинг нисбий зичлиги	–	
$D_x$ – газнинг ҳаво бўйича зичлиги	–	

P – босим	Па ↔ Н/м <sup>3</sup>	атм, мм.с.мм, уст
pH – водород кўрсаткич	–	
l – узунлик	метр	1 м = 3,2808 фут
r – радиус	м	
$\phi^0$ – стандарт потенциал	В	
$\nu$ (гомог) – гомоген кимёвий реакция тезлиги	моль/м <sup>3</sup> с	моль/л · с, моль/л мин
$\nu$ (гетерг) – гетероген кимёвий реакция тезлиги	моль/м <sup>2</sup> с	моль/м <sup>2</sup> · мин
q – электр заряд	Кл	
m – электр моменти	Кл · м	
I ионланиш энергияси	Ж	эВ, кал
E электронга мойиллик	Ж	эВ, кал
X – электроманфийлик	Дж	эВ, кал
$\epsilon$ – нисбий электроманфийлик	–	
Бир галлон США	л	= 3,785 литр
Бир Дюм	см	= 2,54 см
1 каллория	Джоуль	= 4,186 Джоуль
1 килолитр	моль	= 0,621 моль
1 микрон	А	= 10000 ангстрем
1 микрон	м	= 0,000001 метр
1 мм. симоб устуни	г/см <sup>2</sup>	= 1,3595 г/см <sup>2</sup>
1 литр	л	= 0,264 галлон
1 фут	см	= 30,48 см
1 фунт (Англия)	г	= 453,39 грамм
1 унция (Англия)	г	= 28,35 грамм
1 карат	г	= 0,2 грамм
1 галлон (Англия)	л	= 4,546 литр
1 хижрий (X) йил	вақт	354 кун
1 мелодий (M) йил	вақт	365,6 кун

### Айрим физикавий катталиклар орасидаги нисбатлар

Хажм бирликлари	$1 \text{ мл} = 1 \text{ см}^3$ $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$ $1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ мл}$ $1 \text{ л} = 10^3 \text{ мл} = 10^{-3} \text{ м}^3$ $1 \text{ мл} = 10^{-6} \text{ м}^3$	Узунлик бирликлари	$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$
Масса бирликлари	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$ $1 \text{ мг} = 10^{-3} \text{ г} = 10^{-6} \text{ кг}$	Босим бирликлари	$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм.сим.уст}$
Зичлик бирликлари	$1 \text{ г/мл} = 10^3 \text{ кг/м}^3$ $1 \text{ г/л} = 1 \text{ кг/м}^3$	Энергия бирликлари	$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ $1 \text{ кал} = 4,187 \text{ Дж}$

## Фойдаланилган адабиётлар

1. Проскуракова В.А. Химия нефти и газа Санг–Петербург «Химия» 1995 г. 441. С.
2. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – Москва.ИД «ФОРУМ», 2013. 334 С.
3. Корзун.: Н.В., Магарил Р.З., Химия нефти учеб.пособое Тюмень: Тюм.ГН.РУ, 2004.
4. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1966.
5. Кожевников А.В. Химия нефти. – Л.: СЗПИ, 1974.
6. Петров А.А. Химия алканов. – М.: Наука, 1974.
7. Соколов В.А., Тихомольова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – М.: Недра, 1970.
8. Б.В. Белянин, В.Н.Эрих, Технический анализ нефтепродуктов и газа. 1979. Л. «Химия» 217 С.
9. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. –Л.: Химия, 1966.
10. Туманян Б.П. Практические работы по технологии нефти (малый лабораторный практикум) Москва 2006.
11. Сулимов А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1975
12. Аскарлов М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А. Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
13. О.Я. Нейланд. Органическая химия, – М Высшая школа, 1990.
14. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4–е изд. – М.: Химия, 1988.
15. Fosilov S. F., Mavlonov V.A Jumayev Q.K G'aybullayev S.A., Xamidov V.N «Neft va gaz mahsulotlarining fizik–kimyoviy tahlili» (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi darslik sifida tavsiya etgan) Toshkent– «ILM ZIYO», 2010. 232 b.
16. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М.: 2001, 416 с.
17. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза – М.: Химия., 1985, 599 с.
18. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп–бизнес». – М.: 2001. 244 с.
19. Щелкачев В.Н. Отечественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. – М.: Недра 2002. 132с.
20. Аскарлов М,А, Ёриев О.М, Ёдгаров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1993.
21. Аскарлов М,, Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси

Тошкент, «Ўзбекистон» нашриёт-матбаа ижодий уйи, 2004.

22. Богомолов А.И. и др. Химия нефти и газа М. «Химия» 1996. 447 С.

23. П.С. Белов и др. «Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа». М., «Химия» 1991.

24.<http://www.softline.ua.pr>

25.<http://www.chem.msu.su.ru>

26.<http://chem.kstu.ru/butlerov>

27.<http://goodgoods.ru/shop/book.html>

28.<http://knorus.ru/cgi-bin/book>

29.<http://www.u-g.ru>

30.<http://www.gubkin.ru>

## МУНДАРИЖА

Сўз боши.....	5
Кириш.....	6

### I–БОБ

#### НЕФТ ВА ГАЗ САНОАТИ ҲАҚИДА МАЪЛУМОТ

1.1–§. Ўзбекистонда нефт ва газни қайта ишлаш технологиясининг вужудга келиши ва ривожланиши.....	10
1.2–§. Нефт кимёси синтезнинг хом ашёси ва типик кимёвий технологик жараёнлар.....	16
1.3–§. Нефт ва газни қазиб чиқариш. Конларда нефтни барқарорлаштириш.....	21
1.4–§. Нефт таркибидан табиий ва йулдош газларни ажратиб олиш.....	25
1.5–§. Нефтни қайта ишлашга тайёрлаш.....	28

### II–БОБ

#### НЕФТ ВА ГАЗНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ

2.1–§. Нефтнинг минералли келиб чиқиши гипотезалари.....	34
2.2–§. Нефтнинг органик келиб чиқиш тўғрисидаги тушунчаларининг ривожланиши.....	38
2.3–§. Нефт ва газни ҳосил бўлиши тўғрисида ҳозирги замон тасаввурлар.....	43

### III БОБ

#### НЕФТ ВА ГАЗНИНГ УМУМИЙ ХОССАСИ ВА КЛАСИФИКАЦИЯСИ

3.1–§. Нефтнинг кимёвий таркиби ва у ҳақида қисқача маълумот.....	50
3.2–§. Табиий газнинг кимёвий таркиби ва уларнинг ишлатилиши.....	55
3.3–§. Нефтни қайта ишлашдан олинadиган маҳсулотлардан халқ хўжалигида фойдаланиш.....	66
3.4–§. Нефт ва нефт маҳсулотларини қайта ишлашнинг кимёвий усуллари.....	69

### IV БОБ

#### НЕФТ ВА ГАЗНИ ҚАЙТА ИШЛАШДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН ГАЗ ҚОНУНЛАРИ

4.1–§. Газ ҳолати учун Бойл–Мориотт қонуни.....	77
4.2–§. Гей–Люссак ва Шарльнинг ҳажмий нисбатлар қонуни қонуни..	77
4.3–§. Авогадро қонуни.....	79
4.4–§. Эквивалентлар қонуни (Дальтон қонуни).....	80
4.5–§. Каррали нисбатлар қонуни.....	82
4.6–§. Таркибининг доимийлик қонуни.....	83

4.7–§. Клайперон – Менделеев тенгламаси. Универсал газ доимийси.....	84
4.8–§. Газлар молекуляр–кинетик назариясининг асосий тенгламаси.....	86
4.9–§. Газ ва буғларнинг молекуляр массасини топиш.....	90

#### **V– БОБ**

#### **НЕФТ ВА НЕФТ МАҲСУЛОТЛАРИНИ ХОССАЛАРИ**

5.1–§. Суяқликларнинг зичлиги ва улар тўғрисида тушунча.....	94
5.2–§. Нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини аниқлаш.....	96
5.3–§. Эбулиоскопик усулда нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини аниқлаш.....	100
5.4–§. Криоскопик усулда нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини аниқлаш.....	105
5.5–§. Нефт маҳсулотларининг молекуляр массасини турли усулларда аниқлаш.....	107
5.6–§. Нефт маҳсулотларининг солиштирма оғирлигини аниқлаш.....	118
5.7–§. Нефт маҳсулотларини юмшаш ҳарорати ва уларни аниқлаш.....	119
5.8–§. Нефт маҳсулотларини кристалланиш, лойқланиш (хираланиш) ва қотиш ҳароратлари.....	122
5.9–§. Нефт маҳсулотларини оптик хоссалари.....	126
5.10–§. Нефт маҳсулотларини оптик фаоллиги .....	129

#### **VI БОБ**

#### **НЕФТ ВА ГАЗНИ КОМПОНЕНТЛАРГА АЖРАТИШ УСУЛЛАРИ**

6.1–§. Ажратиш усуллари класификацияланиши.....	132
6.2–§. Нефтни ҳайдаш ва ректификация.....	133
6.3–§. Нефт маҳсулотларини экстракция усули билан тозалаш ва ажратиш.....	140
6.4–§. Нефт ва газни абсорбция ва адсорбция усулларида тозалаш.....	141

#### **VII – БОБ**

#### **НЕФТ ВА ГАЗ ТАРКИБИНИ ФИЗИК-КИМЁВИЙ УСУЛЛАРДА ТЕКШИРИШ**

7.1–§. Нефт ва нефт маҳсулотларини таркибини физик–кимёвий усулда текшириш.....	149
7.2–§. Ультрабинафша спектроскопияни (УБ).....	150
7.3–§. Инфрақизил (ИК)–спектроскопия таҳлил усулида нефт ва газдан олинган органик моддаларнинг тузилишини ўрганиш.....	152
7.4–§. Ядро магнит резонанси (ЯМР) усулининг назарий асослари.....	156
7.5–§. Электрон парамагнит резонанс спектроскопияси.....	159
7.6–§. Масс–спектрометрия таҳлил усули.....	161
7.7–§. Хроматографик таҳлил усулининг назарий асослари.....	166

#### **VIII – БОБ**

#### **НЕФТ АЛКАНЛАРИ**



8.1–§. Нефт ва йўлдош газлардаги алканларнинг миқдори.....	182
8.2–§. Нефт таркибидаги газсимон алканлар.....	185
8.3–§. Газ ҳолатидаги парафин углеводородлар.....	191
8.4–§. Нефт таркибидаги суюқ алканлар.....	194
8.5–§. Нефтни қаттиқ алканлари.....	206
8.6–§. Алканларнинг хоссалари.....	211

### **IX– БОБ**

#### **НЕФТ ЦИКЛОАЛКАНЛАРИ**

9.1–§. Нефтлар таркибидаги циклоалканлар.....	228
9.2–§. Моноциклик циклоалканлар.....	230
9.3–§. Полициклик циклоалканлар.....	238
9.4–§. Юқори ҳароратда қайнайдиган фракцияларни нафтен углеводородлари.....	253
9.5–§. Циклоалканларнинг хоссалари.....	261
9.6–§. Циклоалканларнинг олиниш усуллари.....	274

### **X– БОБ**

#### **АРЕНЛАР ВА НЕФТНИНГ ГИБРИД УГЛЕВОДОРОДЛАРИ**

10.1–§. Аренларнинг турлари, уларнинг нефт ва нефтлар фракцияларидаги миқдори.....	276
10.2–§. Аренларнинг хоссалари.....	280
10.3–§. Нефт кимёвий синтезида аренларнинг қўлланилиши.....	286

### **XI– БОБ**

#### **НЕФТНИ ҚАЙТА ИШЛАШДА ҲОСИЛ БЎЛГАН ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР**

11.1–§. Нефтан олинган тўйинмаган углеводородлар ҳақида умумий маълумотлар.....	296
11.2–§. Тўйинмаган углеводородларнинг хоссалари.....	297
11.3–§. Тўйинмаган углеводородларнинг нефт кимёвий синтезда ишлатилиши.....	305

### **XII – БОБ**

#### **НЕФТНИНГ ГЕТЕРОАТОМЛИ БИРИКМАЛАРИ ВА МАЪДАНЛИ (МИНЕРАЛ) КОМПОНЕНТЛАРИ**

12.1–§. Гетероатомли бирикмалари ҳақида умумий маълумотлар.....	311
12.2–§. Нефтни кислород сақлаган бирикмалари.....	312
12.3–§. Нефт ва нефт маҳсулотларини олтингугурт сақлаган бирикмалари.....	317
12.4–§. Нефтларда азот сақлаган бирикмалар.....	323
12.5–§. Нефтни смолали – асфальтенли моддалари.....	326
12.6–§. Нефтни минерал компонентлари.....	334

### **XIII–БОБ**

#### **НЕФТ УГЛЕВОДОРОДЛАРИНИНГ ТЕРМИК ЎЗГАРИШЛАРИ**

13.1–§. Термик жараёнларнинг назарий асослари.....	340
13.2–§. Газли фазада углеводородларнинг термик ўзгаришлари.....	346
13.3–§. Пиролиз.....	360
13.4–§. Суюқ фазадаги термик реакцияларнинг хусусиятлар.....	362
13.5–§. Нефт коксининг ҳосил бўлиши.....	362
13.6–§. Нефт ва нефт фракциялари термик қайта ишлашнинг саноат жараёнлари.....	364

#### **XIV БОБ**

### **НЕФТ ВА ГАЗ УГЛЕВОДОРОДЛАРИНИНГ ТЕРМОКАТАЛИТИК ЎЗГАРИШЛАРИ**

14.1–§. Катализ ва катализаторлар тўғрисида умумий маълумотлар...	372
14.2–§. Каталитик крекинг.....	378
14.3–§. Каталитик риформинг.....	391
14.4–§. Ёқилғининг юқори октанли компонентлари синтези.....	407
14.5–§. Мотор қилғилари компонентларини кимёвий синтези жараён- лари.....	418
14.6–§. Изобутанни олефинлар билан алкиллаш.....	430

#### **XV БОБ**

### **НЕФТНИ ҚАЙТА ИШЛАШДА ГИДРОГЕНЛАШ ЖАРАЁНЛАРИ**

15.1–§. Гидрогенлаш жараёнларини синфланиши (классификацияси)	438
15.2–§. Нефт ва нефт маҳсулотларини гидротозалаш.....	439
15.3–§. Гидрокрекинг.....	449

#### **XVI БОБ**

### **НЕФТ МАҲСУЛОТЛАРИНИ ТОЗАЛАШ**

16.1–§. Тозалашнинг мақсади ва усуллари.....	466
16.2–§. Кимёвий тозалаш усуллари.....	467
16.3–§. Адсорбцион ва каталитик тозалаш усуллари.....	472
16.4–§. Танлаш қобилиятига эга эритувчиларни қўллаш билан тоза- лаш усуллари.....	475

#### **XVII – БОБ**

### **ЁҚИЛҒИ ВА МОЙЛАР АСОСИЙ ТУРЛАРИНИНГ ТАРКИБИ ВА ЭКСПЛУАТАЦИОН ХОССАЛАРИ**

17.1–§. Нефт маҳсулотларининг синфланиши.....	483
17.2–§. Бензинлар.....	483
17.3–§. Ҳаво – реактив двигателлари учун ёқилғилар.....	491
17.4–§. Дизел ёқилғилар.....	494
17.5–§. Газтурбинли, печ ва қозонхона ёқилғилари.....	499
17.6–§. Суюқлантирилган газлар.....	500
17.7–§. Нефт мойлари.....	500
17.8–§. Парафинлар ва церезинлар.....	509

17.9.- §. Ароматик углеводородлар.....	509
17.10–§. Нефт битумлари.....	511
17.11–§. Нефт кокси.....	512
17.12–§. Пластик сурковлар.....	512
17.13–§. Турли вазифали нефт маҳсулотлари.....	513

### **XVIII – БОБ**

#### **НЕФТ ЁҚИЛҒИСИ ВА МОЙЛАРГА ҚЎНДИРМАЛАР**

18.1–§. Қўндирмалар тўғрисида умумий маълумотлар.....	515
18.2–§. Нефт маҳсулотлари учун турли қўндирмаларни олиниши.....	528

### **XIX – БОБ**

#### **НЕФТ ВА ГАЗДАН ОЛИНГАН МАҲСУЛОТЛАР ТАРКИБИНИ ТЕКШИРИШ УСУЛЛАРИ**

19.1–§. Нефтни текшириш усуллари.....	534
19.2–§. Нефтдан олинадиган полимерларнинг хоссаларини эритма ҳолида ўрганиш.....	535
19.3–§. Нефт ва газдан олинадиган органик моддалардаги элемент ва функционал гуруҳларни сифат таҳлили.....	538
19.4–§. Нефт ва газдан олинган полимерлар таркибидаги функционал гуруҳларни аниқлаш.....	544
19.5–§. Нефт ва нефт маҳсулотлари таркибини миқдорий таҳлили.....	546

### **XX – БОБ**

#### **ЭКОЛОГИЯ БЎЛИМИ**

20.1–§. Атроф–муҳитни муҳофаза қилиш муаммолари.....	561
20.2–§. Кимё фани ва саноатининг экологик муаммолари.....	563
20.3–§. Чиқиндисиз технологик жараёнларни ҳосил қилишнинг асосий омил ва тамоиллари.....	576
20.4–§. Ўзбекистонда экологик аҳвол ва уни яхшилаш омиллари.....	579
20.5–§. Нефт ва газни қайта ишлаш корхоналарда атмосфера ҳавосини муҳофаза қилиш.....	582
Фойдаланилган адабиётлар.....	591

Мазкур дарслик нефт ва газни кимёвий таркиби уларнинг физик хоссаларини ўрганиш шунингдек, нефт ва газ маҳсулотларини қайта ишлаш натижасида олинган органик моддалар тузилишини ўрганишда уларнинг таркиби ва тузилиши тўғрисида тўлиқ хулоса қилишга имкон беради. Дарсликда нефт ва газни қайта ишлаш ва уларни кимёвий усуллари кенг ёритилган.

**Босит Набиевич Ҳамидов**  
**Садриддин Файзуллаевич Фозилов**  
**Шамшиддинхўжа Мухторович Сайдахмедов**  
**Бобохон Арашевич Мавланов**

## **НЕФТ ВА ГАЗ КИМЁСИ**

**Олий ўқув юртларининг талабалари**  
**учун дарслик**

**Муҳарир: Б. Адизов**  
**Мусахҳик: Х. Фозилов**

Теришга берилди: 02.03.2013 й.  
Босишга рухсат этилди 09.04.2009 й.  
Бичими 60x90. Шартли босма табоғи 11,8.  
Нашриёт ҳисобот табоғи 11,8.  
Адади 500 нусха  
Баҳоси келишилган нархда  
Нашр сони (М–24) 1009

**“Муаллиф” нашриёти– 2013**  
**700129, Тошкент, Навоий, 30**