

24.2

87-90 АЗИМОВ А.Г., ТОЖИМУҲАМЕДОВ Ҳ.С.,
АХМЕДОВ У.Ч.

НЕФТЬ КИМЁСИ АСОСЛАРИ



24.2
4-90
33.
4-34

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

АЗИМОВ А.Г., ТОЖИМУҲАМЕДОВ Ҳ.С., АХМЕДОВ У.Ч.

НЕФТЬ КИМЁСИ АСОСЛАРИ

ЎҚУВ ҚЎЛЛАНМА

Тошкент
«Университет»
2013

TerDU ARM
№ 392667

Нефть кимёси асослари. Ўқув қўлланма. Азимов А.Г., Тожимухамедов Х.С., Ахмедов У.Ч. Тошкент: "Университет", 2013 йил, 224 б.

«Нефть кимёси асослари» ўқув қўлланмасида нефть ва газни физик-кимёвий хоссалари, уларни тадқиқоти ва таркибий қисмларга ажратиш усуллари ҳамда нефть ва газни таркибига кирувчи бирикмаларнинг асосий синфларининг хоссалари ва реакциялари кўриб чиқилган. Нефтнинг ҳосил бўлиши, термик ва термокаталитик ўзгаришлари кимёси, нефть ва газ углеводородларининг гидрогенолизи ва бошқа реакциялари жараёнлари масалалари ёритилган. Ёқилғи ва мойлар асосий типларининг таркиби ва эксплуатацион хоссалари ҳақида маълумотлар келтирилган.

Кимё, нефть ва газ кимёси, нефтни қайта ишлаш саноати муҳандис-техник, илмий ходимлари ва ушбу соҳалар бўйича кадр тайёрловчи Олий ўқув юртлари профессор-ўқитувчилари ва талабалари учун мўлжалланган.

Ўқув қўлланма Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети Кенгаши томонидан нашрга тавсия этилган (2013 йил 31 май №13 сонли баённома).

Тақризчилар: Тошкент Давлат Техника университети профессори,
техника фанлари доктори Мухамедгалиев Б.А.

Тошкент Давлат Техника университети доценти,
техника фанлари номзоди Ибрагимов Н.С.

ISBN-978-9943-305-71-7

КИРИШ

1. Ўзбекистон – келажак сари дадил қадам қўймоқда

Ўзбекистон Республикаси мустақил ривожланиш йўли билан дадил кетмоқда. Ушбу йилларда энг кийин ўтиш босқич– административ бўйруқбозликдан марказлашган режали системага, эркин бозор иқтисодиёти асосларини қуриш йўли босиб ўтилди. Бугун мамлакатимизда макроиқтисодий шў молиявий барқарорликка эришилди, таркибий ўзгаришлар дастури амалга оширилмоқда, ишлаб чиқариш модернизация ва техник қайта қуроолантирилмоқда, янги соҳалар юзага келтирилмоқда, иқтисодиётни кейинги барқарор ва динамик ўсиши учун керакли пойдевор ва шароитлар яратилмоқда.

Ушбу ўлкага табиат мўл-кўл инъомлар берган. Амударё ва Сирдарё орилиғига жойлашган Ўзбекистон ўз табиий–иқлимий шароитлари бўйича Марказий Осиёнинг энг маъқул регионларидан биридир. Ўзбекистон жуда бой минерал хом-ашё ресурсларига ҳам эга. Унинг саҳнида Менделеев жадвалидаги ҳамма кимёвий элементлар мавжуд.

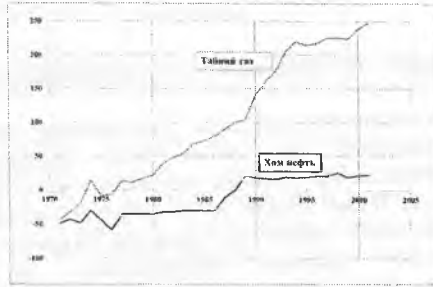
Республика олтин захиралари бўйича жаҳонда 4 ўринни, уни казиб олиш бўйича– еттинчи, пахта толаси ишлаб чиқариш бўйича– тўртинчи, экспорти бўйича– иккинчи ўринларни, уран ва мис захиралари бўйича мос равишда еттинчи ва ўнинчи ўринларни эгаллайди. Ўзбекистон рангли ва нодир– ер металлари, нефть, газ, қурилиш материаллари, фосфоритлар, турли тузлар, кварц ва бошқа фойдали қазилмаларни катта захираларига эга бўлсада уларни рационал ва комплекс ҳолда ишлатишга интилади. Худди шу боис хориж капиталлари асосида фойдали қазилмаларни казиб олишни ташкил қилиш ва уларни комплекс қайта ишлаш– мамлакатимиз ривожининг энг зарурий, биринчи даражали мезонларидан бўлиб ва узоқ муддатли истакларига мос келади.

Ўзбекистонни замонавий нефть-газ саноати- иқтисодиётнинг энг йирик соҳаларидан биридир, мамлакатнинг энг зарур энергетик базасидир. Соҳада талайгина илмий–техник потенциал вужудга келтирилган, уни ривожланишида маълум ютуқларга эришилган.

Ёқилғи энергетик комплексни тезкор ривожлантириш– давлатимиз сиёсатидаги ургу берилган йўналишдир.

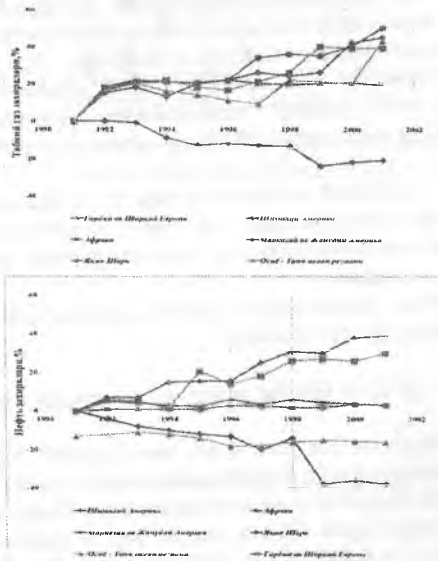
2. Дунё бўйича нефть ва газ захиралари

Табиий газ захираларига нисбатан ҳам нефтни бутун дунё бўйича захиралари нафақат охири уч ўн йилликда аста-секин ошиб борди, 1980 йиллар охирида Марказий ва Жанубий Америка ҳамда Яқин Шарқда ҳам кескин ўсди. 2001 йил охирига келиб дунё бўйича газ ва нефть захиралари мос равишда 5,451 трлн фут³ (1 фут³ = 0,028 М³) ва 1032 млрд. брл. ни ташкил қилади. 1970 йилга нисбатан 2001 йилнинг охирида газ ва хом нефть захиралари мос равишда тахминан 24,4% ва 69% га ошди (1-расм):



1-расм. Табиий газ ва хом нефть бўйича дунё захираларининг ўзгариши (1970 йилга нисбатан)

Дунё бўйича газ захираларини регионлар бўйича кейинги ўрганишга қараганда (NG-R) 1970 йилга таққослаганда максимал ошиш Осиё–Тинч океан регионига тўғри келади. Газ захираларининг энг паст кўрсаткичи Шимолий Америкада бўлди. Бирок бу ерда 1980 йилнинг ўрталаридан бошлаб ўсишни камайиши кузатилади. Ушбу ҳолат ҳавотирли тенденция бўлиб, охириги ўн йиллик давомида Шимолий Америка газ сарфи (йилига дунё бўйича газ истеъмолининг ўртача 30%) бўйича 2-ўринни эгаллайди. Охириги ўн йилликда дунё газ захиралари ўзгаришини ўрганиш Шимолий Америкада ортиши энг кам бўлганлигини, 1990 йилларда ортиш тенденцияда ҳамма кўрсаткичлар бўйича энг ёмонидир (2-расм):



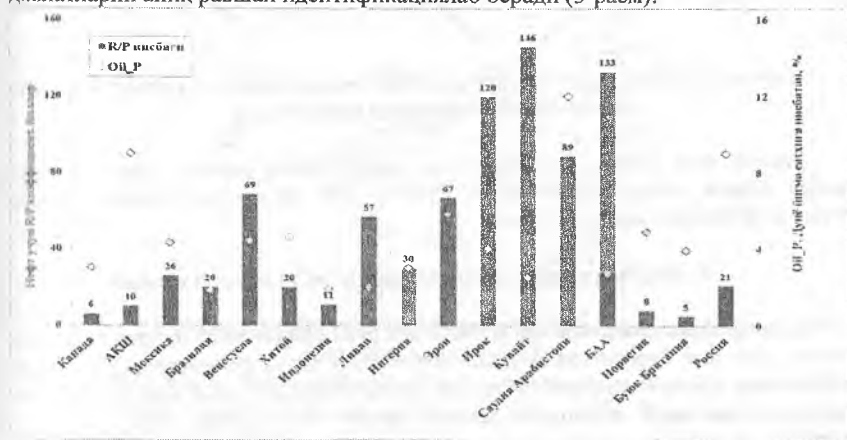
2-расм. Дунё регионларида табиий газ ва нефть захираларининг ўзгариши (1990 йилга нисбатан)

Охириги ўн йиллик давомида нефть захираларининг максимал қисқариши (Oil-R) Шимолий Америкага тўғри келади (3-расмга қаранг). Шимолий Америка нефть захираларининг камайиши хавотирликни оширади, чунки охириги ўн йилликда Шимолий Америка нефть истеъмоли бўйича энг йирик (Ишлага дунё бўйича истеъмолнинг ўртача 30%) региондир.

Дунё бўйича нефть захиралари ҳақида 2001 йилнинг охирига берилган маълумотлар шуни кўрсатадики, уларнинг кўп қисми (дунё захираларининг тахминан 67%) Яқин Шарқда жойлашган экан. Бироқ газнинг энг катта захиралари (дунё бўйича йиғиндининг тахминан 39%) Ғарбий ва Шарқий Европада, айниқса ўтмишдаги собиқ иттифоқ давлатларига тўғри келади.

Захира ва қазиб олиш нисбатлари коэффиценти R/P янги захиралар топилимай қолган тақдирда ҳам конкрет ёқилғи захираси неча йилга етарли бўлишини ифода этади.

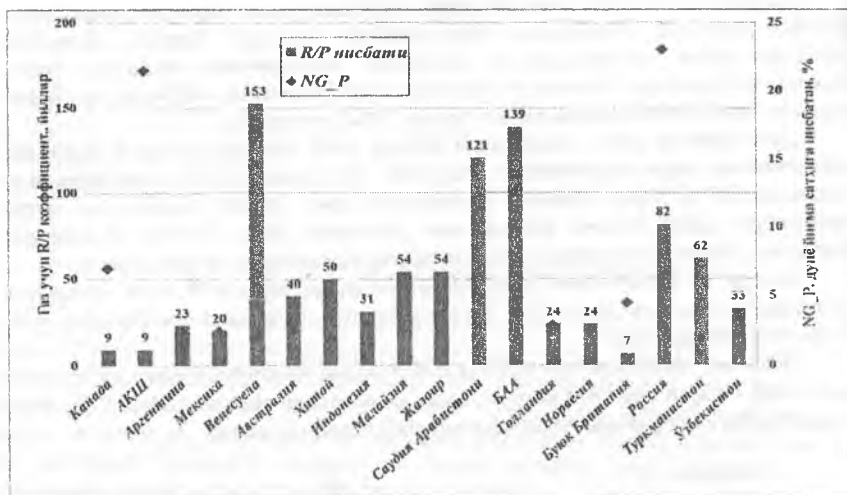
2000 йил маълумотлари бўйича нефть қазиб чиқарувчи дунёнинг асосий давлатлари нефти учун R/P коэффицент захираларни тез қисқартириб борувчи давлатларни аниқ равшан идентификациялаб беради (3-расм):



3-расм. Айрим давлатлар бўйича 2000 йилда ҳам нефть резервлари ва йиллик қазиб чиқариш нисбатлари (R/P)

Энг охириги дебид маълумотларига асосланган ҳолда уч асосий нефть қазиб чиқарувчи давлатлар– Саудия Арабистони, Россия ва АКШ захиралари мос ҳолда тахминан 89, 21 ва 10 йилда тугатилади. Қазиб чиқарилган нефть (Oil-R) маълумотлари ҳам дунё бўйича йиғма кўрсаткичга нисбатан фоиз (%) ларда 3-расмда келтирилган.

Дунё бўйича энг кўп газ истеъмол қилувчи ва газ ишлаб чиқарувчи давлат – АКШ да, агарда захирани ҳеч қандай қўшимча ўсишлари кўзда тутилмайди деб фараз қилинса, газ захираси тахминан 9 йилга етиши кутилади (4-расм).



4-расм. Айрим давлатлар бўйича 2000 йилда табиий газ резервлари ва йиллик қазиб чиқариш нисбатлари

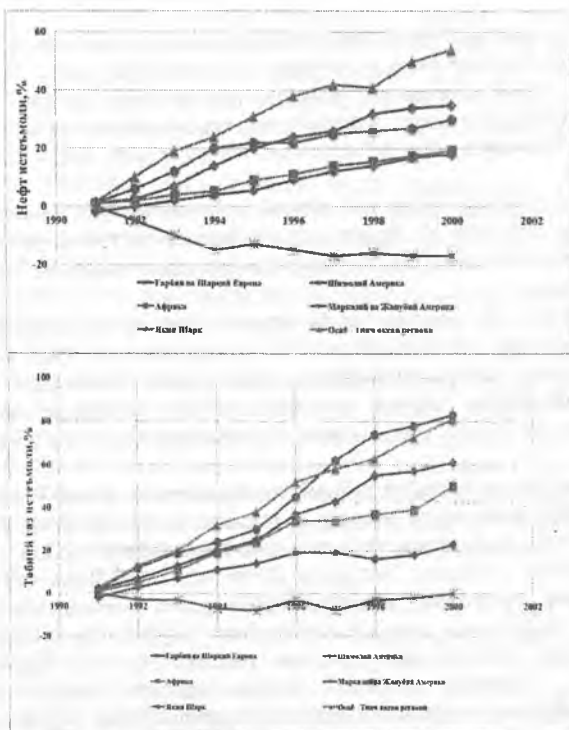
Россия дунё бўйича энг йирик газ қазиб олувчи давлат, бунга қарама-қарши Ўларок, агарда қазиб олиш бўйича 2000 йил кўрсаткичидан келиб чиқилса, 82 йиллик заҳирага эгадир.

3. Нефть ва газни қазиб чиқариш ва истеъмол қилиш

Охириги 10 йиллик давомида Яқин Шарқ дунё бўйича қазиб олинган нефтни ўртача 30% ини берган нефть қазиб олувчи энг катта региондир. 2001 йили АҚШ хатто Саудия Арабистонини ҳам ортда қолдирган дунё миқёсидаги энг йирик нефть қазиб чиқарувчи давлат бўлди. 2001 йилда АҚШ, Саудия Арабистони ва Россия дунёни энг йирик нефть қазиб олувчи давлатлари бўлиб, суткасига мос равишда 9,02 млн., 8,73 млн. ва 7,29 млн. брл. дебитга эгадирлар.

Нефть қазиб олиш ҳажмини ўзгариши бўйича 1990 йил маълумотларига таққосланса энг юқори ўсиш Марказий ва Жанубий Америкада кузатилади. Кейинги ўн йиллик давомида ундан камроқ нефть қазиб чиқариш кўрсаткичи Шимолий Америка, Ғарбий ва Шарқий Европада, айниқса АҚШ ва Россияда бўлган.

Охирига ўн йиллик давомида дунё бўйича қазиб чиқарилган нефтнинг 60 — 65% ини Шимолий Америка, Ғарбий ва Шарқий Европа ўз эҳтиёжларига ишлатган. 1990 йилга таққосланганда нефть истеъмолини энг катта кўпайиши (Oil-C) Осиё-Тинч океан регионида амалга ошди (5-расм).



5-расм. Дунё бўйича нефть ва табиий газ истеъмолнинг 1990 йилдагига нисбатан ўзгариши

1990 йилга таққосланганда нефть истеъмоли фақат бир регионда, яъни Ғарбий ва Шарқий Европадагина, айниқса собиқ Мустақил Ҳамдўстлик давлатларида камайган.

Сўнгги ўн йиллик давомида газ казиб чиқаришнинг энг катта қисми (йиғма жаҳонникини 40—50%) Ғарбий ва Шарқий Европага, айниқса Мустақил Ҳамдўстлик давлатларига тўғри келган. Иккинчи ўрин Шимолий Америкага насиб этган. Бирок, газ казиб чиқаришнинг сўнгги ўн йилликдаги энг катта ўсишлари Осиё-Тинч океан региони ва яқин Шарқга тўғри келади. Шарқий Европага сўнгги ўн йиллик давомида энг кўп газ казиб чиқариш тўғри келган бўлса, газ казиб чиқариш 1990 йилга нисбатан камайган ягона региондир.

Ўтган ўн йилликда жаҳон бўйича истеъмол қилинган газ (NG-C) нинг тахминан 75—80% нефтни истеъмол қилишда етакчи бўлган икки регион—Шимолий Америка, Ғарбий ва Шарқий Европага тўғри келади. Газни истеъмол қилиш Ғарбий ва Шарқий Европада энг юқори бўлишига қарамай, сўнгги ўн йиллик давомида 1990 йилга нисбатан умуман олганда қисқарган. Газ истеъмолини юқори ўсиш суръатлари Осиё-Тинч океан региони ва Яқин Шарқда кузатилади (5-расмга қаранг).

4. Ўзбекистонда соҳа ўсишининг қисқача тарихи

Ўзбекистонда нефтни саноат микёсида қазिश усули 1885 йилда бошланган. Фарғона водийсининг икки қудуғидан олинган нефть катта бўлмаган заводда ҳайдалган, ишлаб чиқарилган керосин эса аралар ва туяларда Андижон, Тошкент, Қўқондаги пахта тозалаш заводлари, жувозхоналар ҳамда аҳолини маиший эҳтиёжлари учун жўнатилган. Мазут темир йўлда ёнилги сифатида ишлатилган.

Республикамызда қазиб олинаётган нефтнинг ҳажми ўз-ўзини таъминлаш учун етарли эмас эди. Ўтган асрнинг 80 йилларида ўртача 6,0 млн. тоннагача нефть келтирилган эди. Ўша даврда газни ҳудуддан экспорти 7—8 млрд. м³ ни ташкил қилган.

Ўзбекистон газ саноати ярим асрлик тарихга эга. Қизилқум чўлидаги биринчи Сеталан тепа газ қони 1953 йилда очилган. 1962 йили Газли газ қонининг ишга туширилиши билан Урал саноат объектлари ва ўтмишдаги собиқ иттифоқнинг Европа қисмини табиий газ билан таъминлаш учун Бухоро-Урал ва Ўрта Осиё – марказ трансқонтинентал газ ўтказгич қувурлар ётқизилди.

Суюқ углеводородлар ва табиий газ ҳажмларини доимо ўсиш ҳолида қазиб чиқариш нефтьгазни қайта ишлаш саноатини ва газ-кимёвий нимсоҳаларини вужудга келтириш ва ривожлантириш фундаменти бўлиб қолди.

Республика ҳудудида Олтиариқ (1906 й.) ва Фарғона (1958 й.) нефтни қайта ишлаш заводлари, Муборак газни қайта ишлаш заводи (1972 й.), олтингугуртни тозалаш иншооти билан бирга Шўртан газ комплекси (1980 й.) ҳамда Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи (1997 й.) қурилди ва ишга туширилди. Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи 2000 йилда гидродесульфурлаш қурилмаси ишга тушириш билан бирга реконструкция қилинди. Полиэтилен олиш бўйича Марказий Осиё регионидagi энг йирик қорхона — янги Шўртан газ қимё мажмуаси (2001 й.) қуриб ишга туширилди.

Ўзбекистон Республикаси XXI асрга нефтни қайта ишлашга юқори технологияларни жорий қилиб, ривожланишнинг экстенсив йўлидан интенсив йўлига ўтди.

4.01. Соҳанинг замонавий аҳволи

1992 йили Ўзбекистон Республикаси Президенти И.А. Каримов томонидан белгилаб берилган қуйидаги уч стратегик вазифани ечиш лозимдир:

1. Республиканинг нефть бўйича сарбастилигини таъминлаш мақсадида нефть ва газ конденсатини қазиб чиқаришни ошириш. Биринчи вазифанинг бажарилиши қатор йирик ва нодир қонлар бўлмиш Қўқумалок, Алан, Урга, Жанубий Тандирча ва бошқа қонларнинг тезкор ўзлаштирилиши ва ишга туширилиши туфайлидир. Бу эса Ўзбекистонни нефть мустақиллигига эришишини таъминлади.

2. Чиқарилаётган маҳсулотлар сифатини Жаҳон стандартлари даражасигача кўтариш мақсадида нефть ва газни қайта ишлаш технологик жириёнларини чуқурлаштириш. Иккинчи вазифани ечиш учун 1997 йилда янги имонавий Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи қуриб ишга туширилди. Ишлаб турган Фарғона НКИЗ реконструкциясида янги гидродесульфурлаш қурилмаси қурилиб яқунланди.

Нефтни қайта ишлашга янги технологиялар киритилиши оқибатида рангсиз нефть маҳсулотларини ишлаб чиқариш миқдори қайта ишланаётган хом-ашё ҳажми камайтирилган ҳолда сақлаб қолинди. Худди шундай ижобий миқдорани газни қайта ишлаш соҳасида ҳам кузатиш мумкин.

2001 йилда Шўртан газ кимё мажмуасини ишга тушириш билан нафақат Ўзбекистонда, Марказий Осиё регионида ҳам янги соҳага асос солинди. Бу ерда, асосий маҳсулот – этилен билан бир қаторда, криоген технологияни ишлаб чиқаришга қўллаш ҳисобига табиий газ таркибидан пропан–бутан фракцияси ажратиб олинади. Натижада суюлтирилган газ ишлаб чиқариш ҳажминини Республикада 2 мартадан ортиқ кўпайтириш имконини берди. Суюлтирилган газ ишлаб чиқариш ишлаб турган газни қайта ишлаш заводларида табиий газни чуқур қайта ишлаш технологияларини қўллаш асосида ҳам амалга оширилди.

3. Ўзбекистоннинг нефть–газ соҳасини ишончли хом-ашё базаси билан таъминлаш учун янги конларни очиш йўли орқали углеводородлар, айниқса суяқ захираларини ошириб бориш.

Учинчи вазифасини ечиш учун, «ЎЗБЕКНЕФТЕГАЗ» Миллий Холдинг компанияси томонидан Республика ҳудудида углеводород хом-ашёсини янги конларини очишга йўналтирилган нефть–газ конларини 2005 йилгача даврга мўлжалланган қидирув ишларини жадаллаштириш истикболий дастури ишлаб чиқилган. Ушбу вазифани ечиш учун 2000 йили Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси қарор қабул қилган бўлиб, унда нефть ва газ геология–қидирув ишлари ҳажмларини динамик ўстириш кўзда тутилган.

Ҳукуматимиз томонидан қабул қилинган асосий чоралар натижалари оқибатида 2002 йилда биринчи бор углеводород хом-ашёси захираларини ўсиш суръати уни қазиб олишга нисбатан ўтиб кетди. 2000–2002 йилларда нефть ва газнинг 12 та янги конлари очилди, улардан 5 таси юқори, истикболи порлок Устюрт регионидадир.

Ўзбекистон ер ости нефть–газ бўйича катта потенциалга эгадир. Республика ҳудудининг 60% га яқини нефть ва газга истикболли. Ўзбекистон ҳудуди қуйидаги 5 та нефть–газ берувчи регионларга бўлинади:

1. Устюрт. 2. Бухоро. 3. Жанубий–Ғарбий Хисор. 4. Сурхондарё. 5. Фарғона. Ушбу регионларда ҳозирча нефть ва газнинг 187 та кони очилган.

Улардан 91 таси – газ ва газ – конденсат конлари бўлиб, қолган 96 таси – нефть–газли, нефть–газоконденсатли ва нефть конларидир. 47% очилган конлар ишлаб чиқаришга жорий қилинган, 35% – ўзлаштириш учун тайёрлаб қўйилган, қолганларида эса разведка ишлари давом этмоқда.

Республикада нефтнинг истикболли ресурслари фонди учун 76 та, газ учун эси – 90 та майдон кинган. Нефть ва газ бугунги ресурсларини пул эквиваленти билан баҳоланганда 1 триллиондан ортиқ АҚШ долларига тенг бўлиб, тайёрлаб

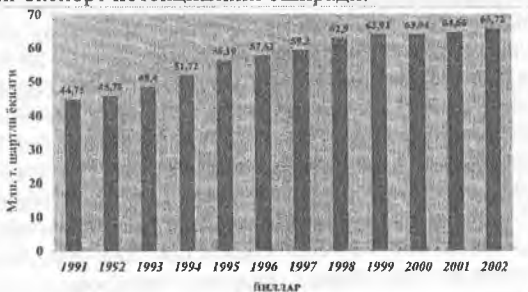
қуйилган ва аниқланган истиқболли нефть ва газ ушлагичларни мавжудлиги Ўзбекистоннинг ҳамма нефть-газ берувчи регионларида разведка ва қазиб олиш ишларини муваффақиятли олиб боришга имкон беради.

Ўзбекистон йирик ёқилғи-энергетик ресурслари ишлаб чиқарадиган Марказий Осиё региони давлатларидан бири бўлиб, табиий газ ишлаб чиқариш ҳажми йилига 57 млрд. м³ дан ортиқ ва суюқ углеводородлар бўйича эса 8 млн. тоннага яқиндир.

4.02. Ўзбекистонда нефть, газ ва газ конденсатини қазиб олиш истиқболлари

Соҳа бўйича 2002-2010 йилларга мўлжалланган “Нефть ва газ саноати ўсиш концепцияси” ишлаб чиқилган бўлиб, унда асосий стратегик ечимлар аниқланган. Улар– геология-кидирув ишларини кучайтиришга, углеводород хом-ашёсини қазиб олишни оширишга, нефть ва газни қайта ишлаш системаси, газни ташишга йўналтирилган. Концепциявий қарорлар Республика истеъмолчиларини ёқилғи-энергетик ресурслар билан кафолатли таъминлаш ва нефть-газ соҳаси маҳсулотларини экспортини оширишга йўналтирилган.

Ўзбекистон Республикасида қазиб олинаётган табиий газнинг 85% га яқинини иқтисодиёт соҳалари ва халқ хўжалиги ишлатади, 15% дан кўпроғи эса экспорт қилинади. Нефть ва конденсат қазиб чиқариш йиллик умумий ҳажми келажакда барқарор 8-10 млн. тонна қилиб мўлжалланиб, Ўзбекистон истеъмолчиларини нефтни қайта ишлаш маҳсулотлари билан тўла таъминлайди ва Республиканинг экспорт потенциалини оширади.



6-расм. Ўзбекистон Республикасида углеводородли хом-ашёни қазиб олиш динамикаси

4.03. Газни қайта ишлаш ва ундан маҳсулотлар ишлаб чиқариш

Газни қайта ишлаш– Муборак газни қайта ишлаш заводи (ГҚИЗ) ва «Шўртаннефтгаз» корхонасини қайта ишлаш қурилмасида, ҳамда Шўртан газ кимё мажмуасида (ГКМ) да амалга оширилади. Муборак ГҚИЗ да газни қайта ишлаш асосий жараёни қуйи ҳароратли сепарацияга асосланган бўлиб, табиий газ таркибидан суюлтирилган газ, газ конденсати ва олтингугурт ажратиб олинади. Ушбу заводда ҳар йили 28 млрд. м³ дан ортиқ ҳажмда табиий газ қайта ишланади. Ушбу қувватларни ушлаб туриш учун келажакда

олтингугуртдан тозалаш физик ва маънавий эскирган қурилмалари ўрнига янги блокларни киритиш истикболли режалари мўлжалланган.

«Шўртаннефтваз» корхонаси қайта ишлаш қурилмаси газни цеолит Ҷрдамида олтингугуртдан тозалаш ноёб технологиясига асосланган.

Шўртан ГКМ йилига 4,5 млрд. м³ газни қайта ишлашга, 125 минг тонна полиэтилен, 137 минг тонна суюлтирилган газ, 130 минг тонна энгил конденсат, ҳамда 4,2 млрд. м³ товар газ ва 4 минг тонна олтингугурт ишлаб чиқаришга мўлжалланган. Тозаланган товар газ магистрал газ-транспорт системасига берилади.

Шўртан ГКМ технологияси 150 хилга яқин юқори, ўрта ва чизикли куйи босим полиэтиленларини ишлаб чиқаришга мўлжалланган.

Шўртан ГКМ да ишлаб чиқарилаётган полиэтилен экспорт учун, ҳамда полиэтилен асосида ишлаб чиқарилган буюмларни экспорт қилишга ва Республика ички истеъмолчилари учун ҳам мўлжалланган.

Ушбу мажмуа маҳсулоти янги ишлаб чиқаришларни ривожига, плёнка ишлаб чиқариш заводи ва кабель саноати мавжуд қувватлари эҳтиёжини қондириш учун ҳамда тўқимали қопларни тайёрлаш корхоналарини тасма-ишлар билан таъминлашга, озиқ-овқат ва саноат товарларини қадоқлаш ва бошқаларга ишлатилади.

Шўртан ГКМ ни ишга тушиши - Ўзбекистон Президенти И.А Каримов томонидан аниқлаб берилган стратегик вазибалардан бири бўлган – Республиканинг хом-ашё ресурсларини чуқурроқ қайта ишлашни таъминлайди.

Ўзбекистон ва газ-транспорт системасига орзуманда бошқа республикалар бўйича истикболли газ истеъмол ҳажмларини таҳлили шуни кўрсатадики, хом-ашё базаси ҳисобга олинган ҳолда Ўзбекистон газ-транспорт системаси бўйича ташиладиган товар газ ҳажмлари 2010 йилгача 70 млрд. м³ дан ошиб кетади.

4.04. Нефть ва газ конденсатини қайта ишлаш, нефть маҳсулотлари ишлаб чиқариш

Нефть ва газ конденсатини қайта ишлаш Республиканинг уч- Фарғона, Олтиариқ ва Бухоро нефтни қайта ишлаш заводларида амалга оширилади. Фарғона ва Олтиариқ заводлари – ёқилги-мой йўналишида бўлиб, қайта ишлаш қувватлари мос ҳолда йилига 5,5 ва 3,2 млн. тоннани ташкил қилади.

Ушбу заводларда Марказий Осиё регионида аналоги йўқ нефть маҳсулотларининг кенг ассортименти ишлаб чиқарилади. Нефть маҳсулотлари халқаро стандартларига тўла мосдир. Хусусан, чиқарилаётган дизель ёқилгиси экспортга йўналтирилган маҳсулотдир.

Фарғона НКИЗ да бошқа давлатларга экспорт қилинадиган мойларнинг янги турлари бўлмиш нафақат трансмиссия, мотор мойлари ҳам ишлаб чиқариш йўлга қўйилган.

Бухоро НКИЗ да халқаро стандартларга жавоб берувчи юқори сифатли бензин, дизель ёқилгиси, авиакеросинлар ишлаб чиқарилади.

Ишлаб турган нефть заводларининг умумий қуввати йилига 11,2 млн. тонна нефть ва газ конденсатини қайта ишлаб беришга етади.

Ўзбекистоннинг нефть ва газ саноати 1991 — 2002 йиллар мобайнида ҳамма ишлаб чиқариш ва техник-иқтисодий кўрсаткичлар бўйича ғоят муваффақиятли ўсиш суръатларини кўрсатди.

Республикада 2002 йилда қазиб олинган углеводород хом-ашёси 65,7 млн. тоннадан ортиқ бўлиб, 1991 йилдагидан 1,5 марта кўпдир.

4.05. Нефть ва газнинг халқ хўжалигида тутган ўрни

Юқорида биз нефть ва газнинг инсониятга жуда қадимдан маълум бўлганлиги хусусида қисқача тўхталган эдик. Энди биз нефть, газ ва улардан олинadиган маҳсулотларнинг халқ хўжалигида тутган ўрни, ҳамда уларга бўлган эҳтиёжнинг ортиши сабабларига жавоб топишга ҳаракат қиламиз.

1860 йилда дунё миқёсида ишлатилган энергиянинг 74% ўтин ва суррагатлар (ёқилгининг сунъий турлари: писта кўмир, торф, ёнувчи сланец, тезак ва бошқ.) дан, 24,7%- кўмирдан ва 1% - нефтдан (табиий газ билан бирга) олинган. Кўришиб турибдики, ўша вақтда нефтнинг салмоғи умумий энергия миқдоридан жуда кам, газники эса деярли йўқ бўлган. 1900 йилга келиб ўтин ва суррагатлар салмоғи 51,6% ни ташкил этади, 39% эса кўмирдан олинади, нефтнинг салмоғи 2,3% га етади, ёнувчи газники эса 0,9% ни ташкил этади. Шундан сўнг энергия манбаи сифатида кўмирнинг салмоғи тез ўса бошлайди ва 1910 йилда бутун энергиянинг 65% кўмирга тўғри келади, ўтин 16%, ўсимлик ва ҳайвонот чикиндилари — суррагатлар 16%, нефть 3% ни ташкил этади. Табиий газдан ўша даврда фойдаланилмаган.

1930 йилларга келиб аҳвол ўзгара бошлайди, кўмирнинг энергия манбаи сифатидаги салмоғи 50% га тушади, нефтнинг салмоғи эса 15% га етади, газ ҳам ишлатила бошлайди ва у 3% ни ташкил қилади. Қолганлари гидроэнергия, ўтин ва суррагатларга тўғри келади.

1970 йилларга келиб ва бутун дунё энергия балансида нефть 34%, газ 18% ни ташкил этади, кўмир 32%, ўтин 10%, энергиянинг бошқа манбалари 6% ни ташкил этади,

1998 йилда энергиянинг манбалари куйидагича тақсимланади: нефть — 39%, газ — 22%, кўмир — 26%, гидроэлектростанциялар — 7%, атом электростанциялари — 6%, жами 100%. Кўришиб турибдики, нефть ва газ жамики энергия манбаларининг 61% ини ташкил қилган.

Ҳозирги кунда ривожланган мамлакатларда нефть ва газ бутун жаҳон энергия балансининг 75% ини, транспортнинг эса 100% ини ташкил қилмоқда. Нима учун нефть ва газ кейинги вақтларда бутун жаҳон энергетика манбаи бўлиб келмоқда, бундай аҳвол давом этаверадими ёки нефть ва газ қачонгача бошқа ёқилгилар ичида асосий мавқени эгаллайди?

Ушбу саволларга жавоб ахтармоқ учун ва унинг имкониятларини солиштириш мақсадида 1 кг ёнганда 7000 ккал энергия берувчи ёқилгини «шартли ёқилғи» деб қабул қиламиз ва бошқа ёқилгилар энергиясини унга таққослаймиз:

Шунда: бензин 1 кг-1,49 шартли ёқилғи;

Нефтниң ўзи 1 кг - 1,43 шартли ёқилғи;

Мазут 1 кг - 1,37 шартли ёқилғи;

Табиий газ 1 м³ ~ 1,17 шартли ёқилғи;

Кўмир 1 кг - 0,67 шартли ёқилғи;

Торф 1 кг - 0,35 шартли ёқилғи;

Ўтин 1 кг - 0,27 шартли ёқилғига тенг эканлиги маълум бўлади. Кўриниб турибдики, бошқа ёқилғиларга нисбатан нефть ва газ ҳамда унинг миқсулотлари бир неча баробар ортиқ энергия бериш имконига эга экан.

Нефть ва газ қазиб чиқариш кўмир ва торфга нисбатан осонроқ, шу билан бирга уларни истеъмолчиларга етказиб бериш билан боғлиқ ишлар ҳам анча қулай ва арзон. Масалан: 1965 йилда Шебелино газконденсат қонидан 24,6 млрд м³ газ чиқарилган (30 млн тонна шартли ёқилғига тенг). Унда 162 нафар муҳандис, 464 нафар техник ва ишчилар ишлаган. Шунча қувватга эга бўлган кўмир ёқилғисини олиш учун эса 50 шахта ва 60000 ишчи керак бўлади. Кўмирга нисбатан нефть қазиб чиқаришдаги иш унумдорлиги 6 марта, газники эса 55 марта ортиқ. Нефтниң таниархи кўмирникидан 3-4 марта кам бўлса, газники 33 марта камдир. Бошқа ёқилғини газ билан алмаштирганда ҳар 1000 м³ газ давлатга катта фойда келтиради. Нефть қазиб чиқариш ва ташиш учун кетадиган харажатлар кўмирникига нисбатан 1,7 марта, газда эса 3,37 марта арзон тушади.

Газни саноатда ишлатиш иш унумдорлигини оширади, саноат чиқиндилари ҳажми ўз-ўзидан камаяди. Масалан, мис эритувчи печларда кўмир ўрнига газ ишлатилганда энергия сарфи 25% га камаяди, унумдорлиги 10—12% га ортади, мис чиқиндилари 17% га камаяди.

Газдан саноатда, халқ хўжалигида ва турмушда фойдаланиш жуда кўп қулайликларга эга. Аввало инсоннинг турмуш шароитлари яхшиланади, шаҳарларнинг озодлиги таъминланади, экологик шароитлар яхшиланади. Масалан, оила шароитида 1000 м³ газни ишлатилишида мамлакатимиз аҳолиси ўртача фойда кўради.

Демак, нефть ва газ ёқилғиси турли энергия манбаларига нисбатан ҳам қулай, ҳам арзон ва экологик жиҳатдан фойдали экан.

Нефть қазиб чиқаришнинг XX аср мобайнида ўсиш ва ривожланишини жадвалда келтирамиз (1.1-жадвал). Ундан кўриниб турибдики, 1900 йилда, яъни аср бошида нефть чиқариш атиги 20 млн. тонна атрофида бўлган бўлса, бу кўрсаткич 1950 йилларда 520 млн тоннага етган, яъни, 1900 йилдаги миқдордан 26 марта ошган, аср охирига келиб эса бу кўрсаткич деярли 3,6 млрд тоннага етди ёки аср бошидагидан 180 марта ошганлигини кўрамиз. Дунё миқёсида газ чиқаришнинг қўлами нефтдан ортиқ бўлиб, катта одимлар билан ривожланмоқда.

Маълумки, нефть ва газ фақат ёқилғи энергетика манбаи сифатида эмас, балки кимё саноатининг хом-ашёси сифатида ҳам жуда катта аҳамиятга моликдир.

Чунончи, табиий газ ва нефть билан бирга чиқадиган йўлдош газлар: этан, этилен, полиэтилен, этил спирти, ацетилен, пропан, пропилен, полипропилен, пластик массалар, бутан, бутилен, изобутан, бутадиең, синтетик каучук, бензол,

ацетон, турли эритмалар: фенол, фенолформальдегид қатронлари, фенолформальдегид, пластификаторлар, сунъий толалар, олтингутурт, коракую ва яна кўплаб маҳсулотлар олинади. Ҳозирги кунда газдан олинаётган маҳсулотларнинг турлари кундан-кунга ортиб бормоқда.

Газ маҳсулотларидан олинаётган маҳсулотлар ойна ва пўлатнинг, жун ва ипакнинг, ёғоч ва доннинг ўрнини босмоқда. 1 тонна синтетик каучук олиш учун 2 тонна этил спирти ёки 9 тонна дон, ёки 22 тонна картошка, ёки 30 тонна қанд лавлаги керак бўлади. Ушбу маҳсулотларни 5 тонна суюлтирилган газдан ҳам олиш мумкин, унинг таннархи эса бошқа маҳсулотдан олинганга нисбатан анча фарқ қилади. Бундай қулайлик бошқа молдалар олишда ҳам кузатилади. Чунончи, аммиак олишда 1000 м³ газ ишлатилганда 76 рубль, метанол олишда 95 рубль, ацетилен олишда 20 рубль фойда келтириши мумкин. Газ конденсатларидан ҳам халқ хўжалиги учун кўплаб фойдали маҳсулотлар: (бензол, толуол, ксилол), оч рангли ёкилғилар (бензин, лигрон), синтетик каучук учун маҳсулот (изобутан, изопропан) олинади.

1.1-жадвал

Дунё мамлакатлари, ўлкалари ва қитъаларида нефть қазиб чиқаришнинг ўсиш кўрсаткичлари

Мамлакатлар, ўлкалар, қитъалар	Нефть қазиб чиқарилган йиллар ва миқдори										
	1900	1910	1920	1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000
Шимолий Америка	8,467	28,67	60,58	123,2	186,5	274,3	370,7	556,4	859,9	898,7	-
АҚШ	8,334	28,63	60,55	123,0	185,4	270,3	345,0	474,2	682,2	443	291,2
Канада	0,113	0,043	0,026	0,02	1,7	3,97	25,7	60,36	60,9	99,7	100,0
Мексика									105,8	156,0	152,5
Венесуэла			0,6	18,69	25,34	74,8	151,0	193,2	112,8	119,0	152,0
Яқин ва Ўрта Шарқ			1,57	6,39	14,16	87,8	268,6	692,9	852,8	898,5	109,0
Саудия Арабистони					0,69	27,4	61,5	179,8	496,3	410,0	403,2
Эрон			1,67	6,27	9,08	33,2	52,0	197,7	76,0	166,0	178,4
Ироқ				0,12	3,31	6,81	48,0	76,8	132,6	15,1	159,1
Қувайт						17,22	84,0	137,3	83,4	9,4	80,7
Ливия								159,2	85,9	76,6	70,4
Нигерия							0,8	53,42	101,8	97,3	99,6
Индонезия	0,425	1,6							78,5	78,8	69,0
Буюк Британия									80,5	93,1	126,9
Норвегия									24,4	93,5	160,8
Хитой									106,1	139,0	169,8
Россия	9,927	9,6	3,8	18,4	31,1	37,8	148,0	358,0	603,2	515,0	317,6
Ўзбекистон	-									1,247	7,570
Дунё бўйича	19,8	44,78	93,5	220,0	294,0	520,0	1154	2267	3082	3225	455,0

I БОБ. НЕФТЬ ВА ТАБИЙ ГАЗЛАР

1.1. Нефть, газ, конденсатлар ва уларнинг хоссалари

Нефть ва газ геологияси фани олдида турган асосий вазифалардан бири унинг ички тузилишини, шунингдек қатламнинг нефть, газ, конденсат ва суяги тўйинганлигини ўрганишдир.

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

Табиий шароитда углеводородлар ўзининг физик ҳолати бўйича CH_4 дан C_4H_{10} гача газлар, C_5H_{12} дан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ гача суюқликлар, $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ дан $\text{C}_{56}\text{H}_{114}$ гача қаттиқ жинслардан иборатдир. Қаттиқ ҳолатдаги углеводород жинсларини парафин, церезин каби моддалар ташкил қилади.

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

Нефтни текшириш давомида қуйидагилар аниқланади:

- нефтнинг кимёвий элемент таркиби;
- гуруҳли таркиб, яъни нефтнинг турли синфлар ёки гуруҳ бирикмалари;
- индивидуал алоҳида бирикмаларнинг кимёвий таркиби ва нефтнинг изотоп таркибини мажмуасидан иборатдир.

Углеводородларнинг қайси қатордан кўп ёки озлигига қараб уларни таснифи тузилган. Қуйида нефтнинг углеводород таркибига қараб гуруҳли таснифи берилган. Бу таснифга асосан нефть олтига синфга ажратилади:

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

Олтинчи синфдаги нефть табиатда деярли учрамайди.

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

Мальта — қуюқ, ёпишқоқ, кислород ва олтингугуртга бой модда, қора нефтга ўхшайди, зичлиги 1 га яқин, баъзида ундан ҳам ортиқ. Кейинчалик ўзгариши натижасида у асфальтга айланади.

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

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

Уни куруқ ҳайдаш натижасида қуйидаги миқдорда (%) маҳсулот олиш мумкин: бензин — 3,67-4,32; керосин — 5,67-23,63; парафин — 56,84-82,33; смола — 2; газ ва кокс — 6. Озокерит кимёвий таркиби жиҳатидан парафинли нефть таркибига яқин: углерод 84,0 — 86,0%, водород 13,7 — 15,3% ни ташкил қилади.

Агарда озокеритни таркибида асфальтен моддалари бўлса, унда кислороднинг миқдори 4-5% га етади. Озокерит таркибидаги суюқлик ва газлар миқдорига қараб қаттиқ, мўртдан то мойсимонгача бўлиши мумкин. Унинг зичлиги 0,90-0,94 г/см³ гача ўзгаради. Озокерит сувда эримайди, аммо ҳар хил смола, бензин, нефть, хлороформда яхши эриydi. Эритмаси яшил рангли флуоресценция (нурлантирилганда ялтираб кўринади) беради. Озокерит яхши диэлектрик хусусиятига эга, тез ёнади ва ёрқин тутунли аланга беради.

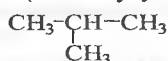
Озокеритдан ишлаб чиқаришда қимматбаҳо маҳсулот — церезин олинади. Церезин озокерит ёки нефтдан олинган қаттиқ углеводороддир. Уни формуласи C₃₇H₇₆ дан C₅₃H₁₀₈ гача. У ёмон кристалланади, одатда аморф ёки майда кристалл ҳолида бўлади. Ўзбекистонда озокерит кони Фарғона водийсида Шорсу майдонида эозен қатламларида очилган. Дунёда энг ката озокерит кони Борислав конидир. Бундан ташқари Фарғона водийсида Мойлисойда, Байкал кўли атрофида, Шимолий Кавказда (Майкоп районида), Грузиянинг Лехидари шаҳрида, АКШ нинг Юта ва Техас штатларида, Мексиканинг Чихуахуа шаҳрида, Венгриянинг Пенора майдонида, Руминиянинг Славники ва Цитризини конлари атрофида очилган.

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

Нефть ва ёпишқоқ битумлар гуруҳига нафтоидлар ҳам киради.

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

Парафинли углеводородлар ёки алканларнинг умумий формуласи — C_nH_{2n+2}. Булар тўйинган углеводородлар ҳам дейилади. Алканлар нормал тузилишга (мисол учун CH₃-CH₂-CH₂-CH₃) ва тармоқланган тузилишга



(масалан: эга бўладилар.

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

Парафин - метан - алкан - тўйинган углеводородлар вакили.

Парафинли углеводородлар реакцияга жуда кам киришиши билан ажралиб туради, кимёвий жиҳатдан тургун. Нафтенли (полиметилен) углеводородлар ёки циклоалканлар.

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

Ўзларининг кимёвий хусусиятлари бўйича нафтенли углеводород алканларга яқин. Нафтенли углеводородларнинг муҳим хусусиятларидан бири, уларнинг изомерланиш хусусиятига эгалигидир. Каталитик ва термик жараёнлар таъсирида олти аъзоли цикллар тизими беш аъзолига осон ўтади. Масалан: циклогексанни метилциклопентанга ўтиши шулар жумласидандир.

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

Аренлар юқори эриш қобилятига эга бўлиб, чекланмаган миқдорда бири-бирида ва бошқа эритувчиларда эрийдилар.

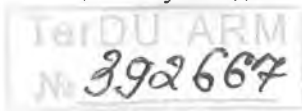
Айтилган углеводород бирикмалари нефтнинг асосий массасини ташкил этади. Ҳолбуки улардан ташқари нефть таркибида смола ва асфальтен, кислород ва олтингугурт ҳам учрайди. Айрим ҳолларда смола ва асфальтен миқдори 10—20% гача етади. Нефтнинг қоралиги унинг зичлик ва қовушқоқлик катталиклари, шунингдек,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

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

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

Нефтнинг физик-кимёвий хоссалари ҳақида гапирар эканмиз, шунини айтиш лозимки, бу ҳодисалар фақат иккиламчи ҳодисалар билан боғлиқ эмас.

И.М. Губкин нефть хоссаларининг турлилигини бирламчи сабаблар билан тушунтиради. Органик моддалар таркибида нефтнинг ҳосил бўлишидаги



геокимёвий шароит ва нефть-газ ҳосил қилувчи жинсларнинг литологик хусусиятларига ҳам боғлиқ.

Асфальт-мум аралашмалари баъзан нефть таркибининг 40% ини ташкил қилиши мумкин. Кимёвий таркиби бўйича бу моддалар юқори молекуляр органик бирикмалардан иборат бўлиб, таркиби углерод, водород, кислород, олтингургурт ва азотдан ташкил топган. Бу аралашмалар кўпроқ нейтрал мумлардан ташкил топган бўлиб, оддий ҳолатда суюқ ёки ярим суюқ ҳолатда бўлади. Ранги тўқ сарикдан – жигарранггача ўзгариб, зичлиги $1000 - 1070 \text{ кг/м}^3$ ни ташкил қилади. Ранги тўқ бўлиши асосан нейтрал мумларнинг кўплигидан далолат бериб туради. Нейтрал мумлар жуда яхши адсорбцияланади ва натижада асфальтен ҳолатига келади.

Парафинларга углеводородларнинг $C_{18}H_{38}$ дан $C_{35}H_{72}$ гача бўлган қисми киради. Уларнинг эриш ҳарорати $27 - 71^\circ\text{C}$ ни ташкил этади. Парафинлар нефть ҳаракатланаётган вақтда, термодинамик шароитлар ўзгариши натижасида, майда пластиксимон кристалл ҳолдаги тасмачалар ҳосил қилади. Бу тасмачалар ўзаро бирлашиб ҳар хил тугунчалар ҳосил қилиши мумкин. Бу жараёнлар натижасида парафин моддалари нефтьдан ажралиб чиқа бошлайди. Айниқса ажралиб чиқиш жараёни нефть қудуги ичида ёки йиғувчи қувурлар ичида кучаяди ва натижада қувурларнинг ички юзасига парафин моддалари ёпишиб қолиб нефть ҳаракатини қийинлаштиради. Оқибат натижада, умуман суюқликни ҳаракатини тўхтатиб қўйиши мумкин. Парафинлар нефть таркибида $1,5 - 2,0\%$ бўлса, қувурлар ичида ажралиб чиқиши бошланади, айниқса бу жараён нефть ҳароратининг пасайиши ва ундан эриган газларнинг ажралиб чиқиши билан кескин тезлашади.

Нефть таркибидаги церезинларга углеводороддар қаторидаги энг оғир бирикмалар, яъни $C_{36}H_{74}$ дан юқоридагилари киради. Церезинларнинг эриш ҳарорати $65 - 88^\circ\text{C}$ ни ташкил этади. Нефтьта нисбатан церезинларнинг зичлиги ва қовушқоклиги анча каттадир. Церезинларнинг кристалланиш жараёни жуда кичик игнасимон кристалл занжирлардан бошланади. Аммо бу игнасимон кристаллар бир-бири билан ўзаро бирлашмаганлиги туфайли, қотиб қолувчи моддалар ҳосил қилмайди ва нефть ҳаракатига сезиларли таъсир кўрсатмайди.

Нефтьнинг таркибида катлам ҳолатида албатта қандайдир миқдорда эриган газ бўлади. Нефть ҳаракатга келгандан кейин ва айниқса, қудук ичига киргандан кейин эриган газ ажралиб чиқа бошлайди.

Нефтьларни таркибидаги парафин миқдорига қараб қуйидагича ажратиш мумкин:

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

Нефтьларни таркибида олтингургурт миқдорига қараб қуйидагича ажратиш мумкин:

- кам олтингургуртли, бунда олтингургурт миқдори $0,5\%$ гача бўлиши мумкин;

- олтингургуртли, бунда олтингургурт миқдори 0,5-2,0% гача бўлиши мумкин;
- кўп олтингургуртли, бунда олтингургурт миқдори 2,0% дан юқори бўлиши мумкин.

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

Нефтларни таркибида мум миқдорига қараб қуйидагича ажратиш мумкин:

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

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

1.1.1. Нефтнинг физик хоссалари

Нефтнинг асосий физик хоссаларига унинг зичлиги, қовушқоқлиги, сирт таранглик кучлари, нефтнинг қотиши ва эриши, иссиқлик берувчанлик хусусиятлари, сиқилувчанлиги, реологик хусусияти, электр хусусияти, молекуляр массаси, нефтнинг иссиқликдан кенгайиш хусусиятлари, ҳажм коэффициентлари, нефтнинг киришиши, нефтни тўйинганлик босими, иссиқлик хоссалари, оптик хусусиятлари ва бошқа хоссалари кирди.

Қуйида нефтнинг физик кўрсаткичларини яхши тушунтириш мақсадида 1.2-1.4-жадваллар орқали Ўзбекистондаги нефть конлари ҳудудларидаги нефтларнинг физик хоссалари кўрсаткичлари берилган.

1.1.2. Табиий газлар

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

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

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

1.2-жадвал

**Бухоро-Хива нефтгаз вилоятидаги конлар нефтларининг физик
кўрсаткичлари**

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

1.3-жадвал

**Сурхондарё нефтгаз вилоятидаги конлар нефтларининг физик
кўрсаткичлари**

Конларнинг номи	Уюм	Зичлиги, г/см ³	Қовуш-қоқлиги, мПа·с	Нефтни қайта ҳисоблаш коэффициенти бирлик улушида, %
Лалмикор	I-IV-горизонт	0,9	3,5	0,882
Кокайди	I+II+III-гор.	0,94	129	0,841
Хаудаг	I-IV-горизонт	0,945	40	0,89
Амударё	I+II+III-гор.	0,98	30	0,97
Қоштар	I+II+III-гор.	0,98	30	0,95
Мишлоди	I+II+III-гор.	0,963	63,5	0,932

**Фарғона нефтгаз вилоятидаги конлар нефтининг физик
курсаткичлари**

Конларнинг номи	Уюм	Зичлиги, г/см ³	Қовуш- қоклиги, МПа·с	Нефтни қайта ҳисоблаш коэф- фициенти,%
Тергачи	ККС	-	1,6	0,805
Тергачи	V-горизонт	0,829	1,6	0,91
Тергачи	VII-горизонт	0,837	1,6	0,835
Косонсой	III-горизонт	0,825	1,24	0,9
Полвонтош	БРС+I+III-гор.	0,843	5	0,9
Полвонтош	IV+V+VI-гор.	0,853	4	0,9
Полвонтош	VII+VIII-гор.	0,853	4	0,91
Андижон	ККС+I-гор.	0,865	3	0,9
Андижон	V-горизонт	0,837	2,2	0,873
Андижон	VII-горизонт	-	-	0,935
Жанубий Оламушук	Ia+I-горизонт	0,83	2,5	0,85
Жанубий Оламушук	Iб-горизонт	0,84	2,5	0,85
Жанубий Оламушук	ККС	0,843	2,3	0,88
Жанубий Оламушук	III-горизонт	0,86	4	0,92
Жанубий Оламушук	V+VI+VII-гор.	0,853	1,48	0,92
Жанубий Оламушук	XVIII-горизонт	0,858	2,35	0,9
Жанубий Оламушук	XIX+XXII-гор.	0,815	1,2	0,9
Шахрихон Хўжаобод	БРС+I-гор.	0,855	3	0,985
Шахрихон Хўжаобод	III-горизонт	0,863	4,8	0,909
Шахрихон Хўжаобод	XX+XXII-гор.	0,809	0,9	0,7
Шахрихон Хўжаобод	XXIII-гор.	0,83	0,8	0,85
Шахрихон Хўжаобод	XXVIII-гор.	0,83	0,8	0,84
Хўжаобод	III-горизонт	0,875	4,8	0,7
Хўжаобод	VII-горизонт	0,830	4,0	0,76
Хўжаобод	VIII-горизонт	0,858	6,05	0,7
Бўстон	Ia+I+ККС	0,86	2,3	0,85
Бўстон	III-горизонт	0,854	3,44	0,85
Бўстон	XXX-горизонт	0,851	9,34	0,82
Ходжи-Осмон	XVIII-горизонт	0,802	1,2	0,92
Хартум	III-горизонт	0,857	3,3	0,07
Хартум	VI-горизонт	0,865	0,87	0,90
Хартум	VIII-горизонт	1,19	0,09	0,826
Хартум	XXII-горизонт	0,836	1,2	-

Соф газ конларидан чиқадиган газлар таркибининг 90—98% ини метан ташкил қилади. Газлар таркибида тўйинган углеводородлардан ташқари, тўйинмаган углеводородлар ҳам бўлиши мумкин.

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

Табиий газлар қандай уюмлардан олинаётганига қараб, қуйидагича тавсифланади:

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

2) Нефть билан бирга олинадиган йўлдош газлар. Йўлдош газлар таркибида метан камроқ миқдорда, лекин этан, пропан, бутан ва юқори углеводородлар кўп бўлади.

Нефть билан бирга олинадиган газлар қуруқ, ярим ёғли ва ёғли гуруҳларга бўлинади. 1 м³ қуруқ газлар таркибида бензин миқдори 75 г га тўғри келади. Бундай газларнинг нисбий зичлиги (ҳавога нисбатан) 0,75 атрофида бўлади. Ярим ёғли газлар таркибида бензин миқдори 75-150 г ни ташкил этади. Нисбий зичлиги 0,9—1,0. Ёғли газлар таркибида бензин миқдори 150 г дан юқори бўлади ва унинг нисбий зичлиги 1,15—1,40 гача етиши мумкин.

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

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

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

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

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

3) ўртгача миқдордаги олтингургуртли газлар, бунда водород сульфид 0,3% дан 1,0% гача бўлиши мумкин;

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

Бу таснифга қараб конлардаги газ тайёрлаш иншоотлари ҳам ҳар хил бўлади. Олтингургуртсиз ва кам олтингургуртли газ конларида олтингургуртгни тозаловчи иншоотлар қурилиб, табиий газ олтингургуртдан тўла тозаланаяди ва соф ҳолдаги олтингургурт ажратиб олиш мумкин.

Агар табиий газ таркибида олтингугурт қолса, истеъмолчиларга шу ҳолда стказилса, захарланиш мумкин, ҳатто портлаш ходисалари ҳам бўлиши мумкин.

Ўзбекистондаги Култоғ, Помук, Зеварди, Шўртан, Олан каби конлар ўртача миқдордаги олтингугуртли конларга ва Ўртабулоқ, Денгизқул, Кандим каби конлар ўта юқори олтингугуртли конларга киради. Улардан олинаётган табиий газлардан асосан Муборак газни қайта ишлаш ва Шўртан газни тозалаш заводида соф олтингугурт ажратиб олинмоқда.

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

Табиий газларнинг асосий физик хоссаларига— унинг молекуляр массаси, намлик миқдори, зичлиги, сиқилувчанлик, қовушқоклиги, критик параметрлари киради. Табиий газларнинг асосий физик ва кимёвий хоссалари 1.5-жадвада берилган.

1.1.3. Конденсатлар

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

Конденсатларнинг қандай ҳолда эканлигига қараб беқарор ва барқарор конденсатларга бўлинади. Беқарор конденсат қатламдаги ёки конденсатларни ажратиб оладиган асбоб-ускуналаргача бўлган ҳаракатдаги газларда эриган конденсатларга айтилади.

Барқарор конденсатлар деб, махсус конденсат ажратиб олувчи асбоб-ускуналарда ажратиб олинган тайёр ҳолдаги махсулотга айтилади.

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

Конденсатларнинг йўқотилишига термодинамик ҳолатларни ўзгаришидан ташқари яна жуда кўп омиллар таъсир кўрсатади.

Масалан, газконденсат аралашмасининг қатлам ичидаги ва қудукдан кўтарилишидаги ҳаракат тезлиги босимлар ва ҳароратлар айирмаси, газконденсат ажратиб олувчи асбоб-ускуналар қанчалик яхши ишлаши каби омиллар таъсир кўрсатиши мумкин. Одатда қатлам ҳолатида аниқланган беқарор конденсатдан 60-85% гача барқарор конденсат олиш мумкин.

Табий газлар таркибидаги асосий бирикмаларнинг физик ва кимёвий хоссалари

Кўрсаткичлар	Метан	Этан	Пропан	Изобутан	Нормал бутан	Изопентан	Нормал пентан	Гексан	Углерод (IV) оксиди	Водород сульфид	Азот	Сув буги
Кимёвий формуласи	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	H ₂ O
Молекуляр массаси	6,04	30,07	44,097	58,124	58,124	72,151	72,151	86,178	44,011	34,082	28,016	18,016
Углерод миқдори, %	74,9	79,96	81,80	82,7	82,66	83,23	83,23	83,6	27,29	-	-	-
Газ доимийси, ж/кг °К	21	78	89	43	43	15	15	6	89	45	97	63
Эриш ҳарорати, °С, 760 мм с.у.б.ў.	182,5	172,5	187,5	145,0	135,0	160,6	129,7	95,5	56,6	82,9	209,9	0
Қайнаш ҳарорати, °С, 760 мм с.у.б.ў.	161,3	88,6	42,2	10,1	0,5	8,0	6,2	9,0	78,5	61,0	195,8	100
Критик параметрлари ҳарорат, °К	90,5	06,0	69,6	04,0	20,0	60,8	70,2	07,8	04,5	73,5	26,0	647,3
Мутлоқ босим	4,7	4,9	4,3	3,7	3,8	3,3	3,4	3,9	7,5	9,2	3,5	22,5
Газнинг зичлиги, °С, 760 мм с.у.б.ў. кг/м ³	0,717	1,344	1,967	2,598	2,598	3,220	3,220	3,880	1,977	1,539	1,251	0,805
Ҳавога нисбатан нисбий зичлиги	0,544	1,038	1,523	2,007	2,007	2,488	2,488	2,972	1,520	1,191	0,970	0,622
Солиштирма ҳажми, °С, 760 мм с.у.б.ў. м ³ /кг	1,400	0,746	0,510	0,385	0,385	0,321	0,321	0,258	0,506	0,650	0,799	1,248
Суюқ ҳолатдаги зичлиги °С, 760 мм с.у.б.ў. ва қайнаш ҳароратида кг/м ³	416	546	5585	600	6625	637	664	625	950	634	634	1,0
Солиштирма иссиқлик сифими, °С, 760 мм с.у.б.ў.	2220	1729	1560	1490	1490	1450	1450	1410	842	1060	1040	2000

1.2. Нефть ва газнинг ҳосил бўлиш назариялари

Нефть ва газнинг ҳосил бўлиши ҳақида жуда кўп фаразлар мавжуд. Бу муаммо XVII—асрдан бошлаб шу бугунга қадар давом этмокда. Ушбу ўтган давр мобайнида ўтказилган тадқиқотлар натижасига асосланиб уларни уч гуруҳга бўлиш мумкин:

1. Органик назария тарафдорлари.
2. Ноорганик назария тарафдорлари.
3. Микстгенетик назария тарафдорлари.

1.2.1. Органик назария тарафдорлари

Органик назария тарафдорлари фаразларига кўра, нефть биосферадаги органик моддаларнинг қайта ўзгаришидан ҳосил бўлган маҳсулот деб ҳисобланади. Унга кўра тирик мавжудотлар ҳалок бўлгандан сўнг уларнинг молекуляр тузилишини қайта ўзгаришидан ҳосил бўладиган маҳсулотлар билан нефть орасида ўзаро молекуляр боғлиқлик ва ўхшашлик борлиги аникланди. Углевороднинг, умуман нефтнинг таркибида азотли, олтингугуртли ва металлорганик бирикмаларнинг молекуляр тузилиши ва таркиби ўзига хос хусусиятларга эга эканлиги маълум бўлди. Шунингдек, органик моддаларнинг молекуляр тузилиши билан генетик ўхшашлиги борлиги тасдиқланди, бу ўз навбатида нефтнинг ноорганик синтез йўли билан ҳосил бўла олмаслигини кўрсатди. Органик моддалар ва нефть учун умумий бўлган муҳим хусусиятларидан бири уларнинг оптик фаоллигидир. Нефтнинг оптик фаоллиги асосан тритерпан ва стеран типидagi углеводородлар билан боғлиқ, бунга гопан ($C_{27}H_{46}$) мисол бўла олади. Унинг молекуляр тузилишида органик моддалар (денгиз сув ўтлари, бактериялар)га хос бўлган тўртта гексанафтен халқалар қатнашади.

1888 йилда немис олимлари Г. Гефер ва К. Энглер ҳайвонот қолдиқларидан нефть олиш мумкинлигини лаборатория усулида исбот қилдилар. Улар 400 даража ҳарорат ва 10 атмосфера босим остида сельд ёғини ҳайдаб, ундан ҳар хил маҳсулот ва газ олишга муяссар бўлдилар.

1919 йилда худди шундай тажрибани академик Н.Д. Зелинский қайта амалга ошириб, ўсимлик қолдиғидан шунга ўхшаш маҳсулотларни олади.

Нефтнинг органик моддалардан ҳосил бўлишидан дарак берувчи яна бир муҳим хусусиятларидан бири, унда сон-саноксиз «молекуляр қазилмалар» — хемофоссилларнинг бўлишидир, яъни биоорганик моддалардан мерос бўлиб ўтган молекуляр структуралардан иборатлигидир. Нефтни мукамал ўрганиш унинг таркибида аникланилаётган хемофоссиллар сонининг ошишига олиб келмокда. Хемофоссиллар миқдори нефть таркибида 30—40% гача етиши мумкин деб ҳисобланмокда. Нефтнинг муҳим биоген белгиларидан бири, тирик модда хусусиятига эга бўлган изопреноидли углеводородлардан, айниқса фитан ва пристанлардан таркиб топганлигидир. Пристан айрим ҳайвонлар танасида учрайди. Углеводородларнинг ҳар бир тури органик синтезнинг юқори

босқичида сунъий синтез ёрдамида олиниши мумкин. Унинг синтези табиий шароитларда ҳам содир бўлади. Лекин, $C_{20}H_{42}$ углеводороди назарий жиҳатдан 366319 изомерли структурага эга, ammo нефтда кўп миқдорда улардан фақат бири –тирик модданан иборат фитан қатнашади. Мерос биоген структураларга кўплаб n-алканлар (C_{17} ва ундан юқори) киради, улар узун занжирли кислородга бой биокимёвий бирикмалар – мумларнинг термокатализидан ҳосил бўлади. Нефтдаги миқдори 10-15%, баъзан 40% гача бўлади. Биоген ёгли кислоталардан ҳосил бўладиган n-алканларнинг «ток» парафинлари «жуфт»ларига нисбатан кўп бўлади.

Нефтнинг ҳосил бўлиши мураккаб ва узоқ давом этадиган жараён бўлиб, у чўкинди тоғ жинсларининг ҳосил бўлиши билан боғлиқдир. Бу жараённинг содир бўлиши учун йирик денгиз ва океан ҳавзалари айниқса қулайдир. Булардан ташқари қўл ва дарёлар ўзанидан иборат ҳавзалари ҳам шундай вазифани ўташи мумкин. Айтилган ҳавзаларда албатта сув бўлиши керак, бўлмаса қуруқликдаги органик материаллар оксидланиши натижасида торф ва қўмирга айланиши мумкин.

Ҳар бир денгиз ва океан ўзининг ўсимлик ва ҳайвонот оламига эга. Нефть ва газ ҳосил бўлишида эса океан ва денгизларнинг катта ҳажмини эгалловчи микроорганизмлар (планктонлар) муҳим аҳамиятга эга. Демак нефть ва газ ҳосил бўлишида албатта сувли муҳит бўлиши зарур.

Шу ўринда Абу Райхон Берунийнинг кўйидаги фикрини кўриб чиқамиз: «Денгиз ўрни қуруқлик, қуруқлик эса денгиз билан алмашади». Арабистон чўллари худди ана шундай ҳодисани ўз бошидан кечирган. Бу ерлар ўз вақтида денгиз сувлари билан қопланган бўлиб, ҳозирда эса чексиз қумликлар билан қопланган.

Бугунги кунга келиб Арабистон чўлларида жойлашган давлатларда (БАА, Саудия Арабистони, Қувайт ва бошқалар) йирик нефть конлари мавжуд бўлиб, бу эса нефть ҳосил бўлишида сувли муҳитнинг зарурлигини ва шу сувли муҳитда органик моддаларнинг йирик масштабда бўлганлигидан далолат бериб, юқорида айтилган фикрни тасдиқлайди

Органик назарияга асосланган ҳолда иш юритилганлиги туфайли нефтчилар Ғарбий Сибирь, Ўрта Осиё ва бошқа ўлкаларда кўплаб нефть ва газ конларини топишга муваффақ бўлиди.

Тирик органик моддаларнинг қайта ўзгаришидан ҳосил бўладиган нефть маҳсулотларининг молекуляр тузилишини чуқур ва мукамал ўрганиш натижасида кўпгина тадқиқотчилар (А.А. Абельсон, О.М. Акрамхўжаев, А.А. Бакиров, А.Г. Бобоев, М.С. Бурштар, А.И. Богомолов, Н.Б. Вассоевич, Н.Н. Вильсон, В.С. Вишемирский, В.В. Вебер, А.А. Геодекян, В.В. Глушко, И.М. Губкин, Н.А. Еременко, М.К. Калинин, А.А. Карцев, А.Э. Конторович, С.П. Максимов, С.Г. Неручев, И.И. Нестров, А.А. Петров, К.Ф. Родионова, А.А. Трофимук, В.А. Успенский, У. Коломбо, М. Луи, М. Хант, Т. Хобсон ва бошқалар) нефть ҳосил бўлиши фақат органик йўл билан амалга ошиши мумкин деб ҳисоблайдилар, нефтни ноорганик синтез орқали ҳосил бўлишини эса инкор этадилар.

Кейинги 25—30 йиллар ичида турли чўкинди ҳавзаларда бажарилган геологик-геокимёвий тадқиқотлар нефть ва газнинг органик йўл билан ҳосил бўлганлигини тасдиқлайди. Нефть яратувчи ётқизиклардаги органик моддалар литогенез жараёнининг ҳамма босқичларида нефтта айланиши кузатилади. Нефть ва газнинг тўпланиш қонуниятларини ўрганиш орқали уларнинг чўкинди жинсларда силжиши назарияси ишлаб чиқилди.

Протокатагенез минтақасида (платформаларда 1,5—2 км гача) она жинс ётқизиклари чўкишининг дастлабки лахзаларида жинслардаги тарқоқ органик моддалар қисман ўзгаради, ундан кислород чиқиб кетади ва тарқоқ органик моддалар таркибида нефтли углеводородлар миқдори ошади. Тарқоқ органик моддаларда ўзгаришнинг дастлабки лахзаларида нефть учун хос бўлган паст молекулали углеводородлар пайдо бўла олмайди. Улар фақат термодеструкция жараёни ривожланишининг охириги даврида юзага келади. Тарқоқ органик моддаларнинг газ фазасида углерод (II) оксиди кўп учрайди, қисман метан ва унинг гомологлари ҳам қатнашади.

Шундай қилиб, бу босқичда нефть углеводородининг ҳосил бўлишидан ҳали дарак бўлмайди. Она жинсларнинг 2—3 км га чўкиши, ҳароратнинг 80—90°C дан 150—170°C гача кўтарилиши ва мезокатагенетик босқичнинг бошланиши билан тарқоқ органик моддалар деструкцияси содир бўлади, нефть углеводородлари шиддат билан тўплана бошлайди, натижада нефть ҳосил бўлишининг асосий фазаси юзага келади. Микронефтнинг асосий массаси ва паст молекулали углеводородлар ҳосил бўлади. Она жинслардан углеводородлар чиқиб кета бошлайди, нефть ҳосил бўлиши асосий фазасининг охирига келиб, тарқоқ органик моддаларнинг нефть ярата олиш имконияти сўнади. Тутқичларга тарқоқ органик моддаларнинг силжиб келиши ва тўпланишида нефть уюмлари пайдо бўлади. Она жинс ётқизикларининг янада чўкиши (3,5—4 км га) ва ҳароратнинг 170°C дан ошиши, (МК₄-АК₁) катагенезда газ ҳосил бўлишининг асосий фазасини юзага келтиради. Тарқоқ органик моддаларнинг юқори ҳароратли деструкцияси метаннинг кўп миқдорда тўпланишига олиб келади. Ҳосил бўлган углеводород газларининг коллекторлар томон силжишидан ҳамда уларнинг вертикал йўналишда юқорига ҳаракатланишидан чўкинди қопламаларининг юқоридаги горизонтларида ҳам газ уюмлари вужудга келади. Она жинсларнинг кейинчалик чўкиши (6—7 км ва ундан чуқур) апокатагенез минтақасига тушиб қолган қолдиқ тарқоқ органик моддалар бой жинслардаги углеводородларнинг тўлиқ ажралиб чиқишини ҳамда нефтгаз ҳосил қилувчи жинсларнинг ўз имкониятини намоён қилишини таъминлайди.

Метаннинг тўпланиши давом этсада, унинг шиддати пасаяди. Катагенез жараёнида тарқоқ органик моддаларга бой бўлган она жинсларда нефть ва газ ҳосил бўлиш босқичини, чўкинди ҳавзалари пайдо бўлаётган даврда нефть ва газ пайдо бўлган вақтини аниқлаш мумкин. Шунингдек нефть ва газ тўпланаётган минтақаларни башоратлаш, ер пўстидаги нефть ва газ манбаларини миқдорий баҳолаш мумкин бўлади. Шундай қилиб, нефть ва газларнинг ҳосил бўлишини чўкинди-силжиш назарияси, нафақат нефть-

газларнинг органик йўл билан ҳосил бўлишини тасдиқлайди, балки ер пўстининг нефть—газлигини башоратлаш имконини яратади, ҳамда нефть ва газ манбаларини баҳолаш мумкин бўлади.

А.А. Бакиров акад. И.М. Губкиннинг илмий ишларини тараққий қилдириб, 1955 йил литосферада нефть ва газнинг ҳосил бўлиш жараёни олти босқичдан иборатлигини кўрсатди:

1) органик моддаларнинг йиғилиши; 2) углеводородларнинг вужудга келиши; 3) углеводородларнинг силжиши; 4) углеводородларнинг тўпланиши; 5) углеводород уюмларининг сақланиши; 6) углеводород уюмларнинг бузилиши ёки қайта тақсимланиши.

Таъкидланган ҳар бир босқич ўзаро боғлиқ ва бир-бирини қувватловчи ички ва ташқи қувват манбалари таъсирида ва ўраб турган муҳитнинг ўзига хос шароитларида содир бўлади. Муҳитнинг ташқи қувват манбаларига:

- 1) аста—секин ортиб бораётган устқатламлар босими (геостатик босим);
- 2) тектоник кучлар босими (геодинамик босим);
- 3) суюқлик ва газларнинг (флюидлар) оғирлик кучлари таъсирида ҳаракатланиши натижасида содир бўлган гравитацион кучлар;
- 4) ернинг ҳарорат оқими таъсири;
- 5) гидродинамик кучлар;
- 6) капилляр кучлар

Муҳитнинг ички қувват манбаларига:

- 1) микроорганизмларнинг ва ферментларнинг биокимёвий таъсири;
- 2) органик модда сақловчи ётқизикларнинг каталитик таъсири;
- 3) органик моддалар ва углеводородларнинг ички кимёвий қуввати таъсири;
- 4) қатламлардаги радиактив минералларнинг таъсири;
- 5) жинсларнинг кристалланиш ва қайта кристалланиш қуввати;
а) молекуляр кучлар, б) углеводородларни кичик ғоваклардан катта ғовакларга сиқиб чиқарувчи сувнинг молекуляр кучи, в) углеводородларнинг ва ётқизик жинсларнинг таранг кенгайиш кучлари, г) жинсларнинг зичланиш қуввати, д) электрокинетик кучлар киради.

Юқорида айтиб ўтилганларнинг ҳаммаси нефть, газ ва конденсатнинг органик йўл билан ҳосил бўлган деган фаразларга асос бўлади. Қуйидаги 1.6-жадвалда нефть ва газ ҳосил бўлишидаги органик назария муаллифлари, тафсилотлари ва уларнинг қисқача исботи келтириб ўтилган.

1.2.2. Нефть ва газнинг ноорганик йўл билан ҳосил бўлишидаги гипотезалар

Нефть ва газни ҳосил бўлишидаги ноорганик гипотеза XIX аср давомида пайдо бўлди (Гумбольт ва бошқалар). Кейинчалик М. Бертолло (1866 й.), А. Биассон (1866 й.), С. Клози (1878 й.), ўзларининг углеводородларни ноорганик синтез бўйича ўтказилган лаборатория тадқиқотлари асосида ишланган гипотезаларини тақлиф этдилар.

Нефть ва газ ҳосил бўлишидаги органик назариялар

Назария номи ва унинг муаллифлари	Хусусиятларининг тавсифи	Исботи
Энгларнинг хайвонлар организмларининг парчланиш назарияси.	Углеводородлар хайвон организмларининг қолдиқларини чириб парчланиши жараёнида ҳосил бўлади. Қатлам шароитида ҳарорат ва босим остида организмларнинг парчланишида қолдиқ мойлар углеводородларга ўтади. Тахминий қалинлигига, бу жараёнга фаол анероб бактериялар таъсир кўрсатади.	Углеводород, денгиз хайвонларини қолдигидан таркиб топган чўкинди жинсларни фракциялаб, қайта ишлашдан олиш мумкин. Кўплаб нефть қатламлари денгиз ётқизикларига тегишли бўлиб, уларда форами неферлар микдори жуда кўп.
Г. Геффернинг ўсимлик қолдиқларининг парчланиши назарияси.	Углеводородлар ўсимлик организмларининг оксидланиши ва парчланиш шароитида суюқ маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши натижасида пайдо бўлади	Ўсимликлардан ҳосил бўлган диаметен, денгиз сув ўтлари торф кўмир қатламлари яқинида нефтли қатламлар топилган. Табиий нефтьга хусусиятлари бўйича яқин углеводородларни кўрсатилган материаллардан олиш мумкин.
Кўмир ёки бошқа оҳақтошли материалларнинг гидрогенизация назарияси.	Юқори босим ва ҳароратда, шунингдек зарур катализатор мисол учун: никель иштирокида қаттиқ органик материалларнинг водород билан комбинациясида суюқ углеводородларга ўтади	Лаборатория ва саноат курилмаларида кўмир гидрогенизация қилинган. Айрим УВ асосида никель бор. Бироқ табиий шароитда эркин водородни борлигини исбот қилиш зарур.

Сўнгги вақтларда нефть ҳосил бўлишидаги абиоген гипотеза пайдо бўлди. АҚШ да уни Е. Марк Дермат (1938), Р. Робинсон (1963) томонидан таклиф этилди, бироқ геолог-нефтчилар томонидан у қатъий қаршилиққа учради.

МДХ да 1950 йилларда Н.А. Кудрявцев (1951 й.), П.Н. Кропоткин (1955 й.), В.Б. Порфирьев ва бошқа геологлар уни ривожлантирдилар.

Д.И. Менделеев 1877 йилда «Химия асослари» китобида «Жарбид гипотеза» сени аниқроқ тушунтириб берди. Ушбу гипотезага мувофиқ ер қаъридаги дарзликлар бўйлаб ер марказига қараб атмосфера сувлари сизиб боради, темирли карбид билан реакцияга киришади ва углерод билан ўзаро таъсир этади, натижада тўйинган ва тўйинмаган углеводород ҳосил бўлади. Ушбу углеводород шунингдек, дарзлик ва ёриқлар бўйлаб юқорига миграция қилади ва шароит бўлган жойда нефть уюми кўринишида бўлади. Д.И. Менделеев хлорид кислота HCl билан миграцияли гуруҳ (8% углерод таркибли)

ишлашдан олинган суяқ углеводород аралашмасини олиб ўз тахминларини мустаҳкамлади. Кейинчалик нефть-газнинг чуқурлик бўйича ҳосил бўлишини бошқа вариантларини ҳам таклиф этилди.

Нефть ва газнинг ҳосил бўлишидаги ноорганик гипотеза ҳақида В.Д. Соколов (1889 й.) бошқа йўналишни таклиф этди. Унинг айтишича космик бўшлиқда водород ва комета думидаги углерод ва углеводородли газларнинг борлигини ўрганиб, уларнинг ер пайдо бўлган вақтдаёқ ҳосил бўлган ғояни олдинга суради.

Кейинчалик бу гипотезани П.Н. Кропоткин ривожлантирди, унинг фикрича углеводородлар литосферанинг чуқинди қатламига мантияни дегазацияси натижасида тушади. Замоनावий тасаввурлар бўйича ер қаърида ва юқори мантия иккита геосферага бўлинади. Юқори — оксисфера (чуқурлиги бир неча км) ва остки редуктосфера (чуқурлиги 150 км гача), газ-флюид фазаларини тиклаш шароитини тавсифловчи бунда кўп водород, метан ва бошқа углеводородлар, шунингдек H_2O , CO_2 ва H_2S , анча миқдордаги азот ва гелий. Бу газлар дарзликлар бўйича юқори қатламларга ўтади ва тузоқларда ушланадилар, асосан чуқинди тоғ жинслари орасида ва нефть, газ ва конденсатни олиш манбаи бўлиши мумкин (П.Н. Кропоткин 1985). Углеводородлар тўпланишини ҳосил бўлиши механизми ҳақида Н.А. Кудрявцев бошқача тасаввурни таклиф этади. Унинг фикрича, ер планетасини пайдо бўлишидаги углеводород булутларида таркиб топган бўлиб, юқори ҳарорат бир неча минг градус таъсирида углеводород радикаллари ва водородга парчаланadi. Литосферани юқори қисмига кўтарилиб, нисбатан юқори бўлмаган ҳароратда бу радикаллар ва водородлар бирлашадилар, натижада нефть, газ ва конденсат тўпламини ҳосил қилади.

Нефть, газни ҳосил бўлишидаги абиоген гипотезанинг туғилиши сўнгги йилларда планетар космогония ва геология областида фанга йирик ютуқларни олиб келди.

Планетар космогония планетанинг модда ҳолати ҳақидаги бошланғич тасаввурни бирдан ўзгартирди. Спектрал кузатишлар шуни кўрсатадики, атмосферадаги гигант планеталар Юпитер, Сатурн, Нептун — асосан метандан таркиб топган, биринчи иккитаси метан ва аммиакдан. Спиррада ва Л. Трефтон (1964) бўйича Юпитернинг атмосферадаги булутлар устки қисми 60% водород, 36% гелий, 3% неон ва 1% метан ва аммиакдан таркиб топган. Нефть ҳосил бўлишидаги ноорганик гипотеза ҳолатларига қисқача тўхталамиз.

Иккала гуруҳ гипотезаси ҳам планетар космогониянинг янги маълумотларига асосланган, бироқ булар яна текширишни талаб қилади. Планета материаллари магмада УВ пайдо бўлиш жараёнини имкониятлари кўриб чиқилмаган. Шунинг учун Н.А. Кудрявцев (1966, 1967) ҳамма органик бирикмалар углерод ва водородга парчаланadi, кейинчалик CH_4 , CH_2 , CH_3 радикаллар ҳосил қилади, кейин ер бағрида (магмадан чиққандан кейин) полимерланиш ва синтез жараёнлари таъсирида нефтли қатор УВ ҳосил қилади. Нефть қаторидаги УВ кўп, аммо уларнинг ҳосил бўлиш жараёни ноаниқ бўлиб қолмоқда. В.Б. Порфирьев (1966, 1967) магмада УВ ҳолати муаммосидан қочиб,

унинг мағмада салкам ўзгармайдилар дейди, қатлам юзасига юқори ҳарорат ҳолатида ва жуда юқори босимда чиқади дейди.

Кўпгина метеоритларни экстракция қилиш йўли билан олинади. Кўп сонли метеоритлар битумларини И. Карлин, Е. Дегенс, Ж. Рейтер (1961) мужассамлаштирдилар. Метеоритлардаги битумларда алифатик ва ароматик қатордаги УВ, аминокислота ва глюкоза борлиги аниқланди. Шундай қилиб астрофизик митълумотларга қараб космосда органик молекулаларни кимёвий (ноорганик) ҳосил бўлганлигини тан олиш мумкин. Бироқ уларнинг органик бирикмалари билан ер бағридаги нефть ва газ уюмлари ўртасидаги боғлиқлик асос талаб қилади.

Н.А. Кудрявцев ва В.Г. Васильев (1964) қарашларини танқид қилиб йирик нефть тўпламларига тегишлилигини тушунтириш учун масалан, Ғарбий Сибирнинг марказий районлари ёки Урал-Повольжи Татар гумбази Н.А. Кудрявцев биринчидан мағмада эриган чуқурлик газларнинг юқори босимда дросселаш механизмини аниқлаш керак бўлади: иккинчидан нефть ва газни чуқурликдаги ажралиш механизмини топиш, чуқурлик дарзликлари минтақасида нефть ва газни коллектор жинсларида тушиши, магматик ва вулконли газларда эмас, мантиядан кўп миқдордаги олтингугурт бирикмалари қандайдир чуқурликда қопланиб қолиш керак. Бироқ нефть ва газли қонларидаги табиий газ таркибида вулконли тоғ жинслари билан боғлиқ ҳеч қандай модда йўқ. Бу районларда шунингдек чуқинди жинсларда вулконли газларнинг ҳеч қандай изи йўқ. Бундан келиб чиқадики, мағмада шундай спелцифик жараён содир бўлиши керакки, унда эриган газлар нефть ҳосил бўлиши жараёнида тушунарсиз сабаб бўйича ўзини намоён қилмаслиги керак.

Ўтган юз йилликда қатор оддий кимёвий тажрибалар ўтказиб ноорганик йўл билан углеводородлар синтез имконияти исботланган. Бироқ улар ерда бирор бир ривожланиш босқичидаги кузатиладиган шароитларга мувофиқ эмас.

Нефть ва газнинг ноорганик йўл билан ҳосил бўлишини олимлардан Н.С. Бескровний, Г.Е. Бойко, И.В. Гринберг, Г.Н. Доленко, А.И. Кравцов, Н.А. Кудрявцев, В.Ф. Линецкий, Д.И. Менделеев, В.Б. Порфирьев, Э.Б. Чекалюк ва бошқалар исботлашга ҳаракат қилганлар. Айниқса Н.А. Кудрявцев тахмини диққатга сазовордир. Унга кўра нефть ва газ H_2 , CO , CO_2 , CH_4 ва бошқа оддий ўреродли бирикмалар аралашмаларининг $(CO+3H_2 \rightarrow CH_4 +H_2O$ кўринишидаги) реакцияси натижасида ҳосил бўлади. Шунингдек CH , CH_2 , CH_3 лар реакцияси ҳам бўлиши мумкин. Бундай жараёнлар литосферанинг чуқур ёриқлар билан майда бўлақларга бўлинган қисмларида юзага келиб, бу жойларда реакцияга киришадиган аралашмалар тўпланади ва қайта ўзгаради. Гидростатик босимга нисбатан ортикча ғовақлик ва қатлам босими юзага келади. Ўчоқда пайдо бўладиган жуда юқори босим таъсирида реакция маҳсулотлари ундан узоқлашиши ва тутқишларда йиғилиши мумкин. Нефть, газ ҳосил бўлишининг ноорганик фарази Н.С. Бескровний таъбири бўйича қўйидагича:

1. Космик моддаларда углеродли бирикмалар қаторида углеводороднинг бўлиши. Космик зондлар ёрдамида Юпитер ва Титан атмосфераларида C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $H-C\equiv C-C\equiv C-H$, HCN , $H-C\equiv C-C\equiv N$, $N\equiv C-C\equiv N$ борлиги

аникланди. Ушбу ва бошқа углеродли бирикмалар юлдузлар оралигидаги чангсимон булутларда ҳам бор деб тахмин қилинади. Метеоритларда углеводород ҳамда метанли флюид аралашмалари турли шаклда учрайди.

2. Ер мантиясида 1300-1500°C ҳароратда кислороднинг учувчанлиги пасаяди, бундай шароитда метан бўлиш эҳтимоли бор.

3. Мантиядан келиб чиққан магматик маҳсулотларда углеводородли бирикмаларнинг мавжудлиги. Мантиянинг дифференциацияланиши ва иссиқда газсизланиш маҳсулотлари: кимберлитлар ва уларнинг минералларида (олмос, оливин, гранат ва бошқалар), перидотитлар, толеитли базальтлар, нефелинли сиенитлар ва бошқа ишқорли жинсларда, шунингдек ёш ва қадимги вулконларнинг гидротермал суюқликларда H_2 , CO , спирт, CH_4 ва айрим мураккаб углеводородларнинг бўлиши.

4. Мантиянинг моддаларда углеводородли газсизланиш ҳодисасининг мавжудлиги. Ёйсимон жойлашган ороларда ҳозирги кунда ҳаракатдаги вулконларнинг газсизланган маҳсулотлари кўмир-углеводородли таркибга эга. Замоновий нормал майдонлардаги рифтларда водород ва метаннинг борлиги кузатилади. Мантиянинг «совуқ» газсизланишидан катта гидростатик босим остида бўлган кристаллик пойдеворлардаги гранитларда нефть тўпланиши кузатилади. Совуқ водородли ва метан водородли газсизланиш йирик чуқур ёриқлар минтақаларида (масалан, АҚШ нинг Калифорния штатидаги Сан-Андреас ташлама-узилмали-сурилмасида) кузатилади.

5. Нефть ва газ манбалари литосфера плиталарининг чекка қисмларидаги чуқур эгилма (6–10 км ва ундан чуқур) чўкинди ҳавзаларида жойлашган бўлиб, ривожланишнинг ороген ва рифт босқичларида юзага келади, сейсмоактив геодинамик минтақалар билан чегараланади. Кўпгина нефть-газ ҳавзалари грабен ва чуқур ер ёриқлари билан генетик боғлиқ.

6. Ҳавзаларнинг бурмаланган чеккаларида саноат миқёсида тўплана олмайдиган углеводородларнинг ўрта ва паст ҳароратли эндоген рудаланишида (полиметаллар, симоб, уран ва бошқалар) парагенезининг мавжудлиги; чўкинди ҳавзалари ичида нефтда V, Ni, Fe, Cu, Mo, Co, Mn, Zn, Cr, Hg, As, Sb ва бошқа металлларнинг кўп миқдорда учраши. Бундай қонуният нефть ва металллардан дарак берувчи углеводород моддалар манбаининг умумийлиги билан изоҳланади.

7. Нефть ва газ манбалари глобал ва регионал ҳудудларда нотекис жойлашган. Бунинг асосий сабаби уларнинг бир жой (ўчоқ) да ўрнашганлиги ёки вертикал йўналишларда юқорига силжишидир. Дунё бўйича аниқланган йирик нефть ва газ ресурслари асосан бир неча ҳавзаларда жойлашган. Ер йўстида аниқланган 600 чўкинди ҳавзасидан 400 таси чуқур бургулаш орқали ўрганилган, улардан 240 таси самарадор эмас. Саноат миқёсидаги 160 нефть ва газ ҳавзаларида 26 ҳавза дунёдаги нефть ва газ манбаларининг 89% ини (Арабистон–Эрон кони 47,5% ни ташкил қилади), яна 24 та ҳавза – 6,28% ва 110 та ҳавза – фақатгина 4,72% ини ташкил этади. Бу нотекислик яна шундан далолат берадики, дунёдаги нефтнинг 80% и 37 супергигант ($> 0,8$ млрд. m^3) ва 300 гигант конларда мужассамлашган.

8. Нефть-газли районларда пойдеворгача бўлган кесимда нефть ва газнинг тарқалиши Н.А. Кудрявцев қонуниятига деб аталади.

9. Табиий газларнинг ёш кайнозой, аниқроғи неоген — тўртламчи ёши ва қадимги платформалардаги нефтнинг деярли кайназой ёшининг нефть сакловчи ётқизикларидаги нефть-газнинг ҳосил бўлган вақтига мос келмаслиги.

Юқоридики қайд қилинганлардан кўриниб турибдики, нефтнинг ноорганик йўл билан ҳосил бўлиши умумий мулоҳазаларга асосланган. Ҳозиргача метаннинг ёки айрим оддий углеводороднинг, шунингдек мураккаб таркибли углеводороднинг нефтли системасини, азотли, олтингугуртли, кислородли ва металлорганик бирикмаларини ноорганик синтез орқали олишнинг назарий ва тажрибавий асослари аниқланмаган.

Қуйидаги 1.7-жадвалда нефть ва газнинг ҳосил бўлишидаги ноорганик назариялар, уларнинг муаллифлари, назариялар тафсилотлари ва исботлари келтирилган.

1.7-жадвал

Нефть ва газни ҳосил бўлишидаги ноорганик назариялар

Назария номи	Хусусиятлари тавсифи	Исботи
Бергелленнинг карбид назарияси	Катта чуқурликларда, юқори ҳароратда жойлашган ишқорли металллар CO_2 билан реакцияга киришади ва ишқорли карбид ҳосил қилади. Кейин полимерланиш ва конденсация жараёнида УВ ҳосил қилади.	Исботи йўқ. Табиатда эркин ишқорли металл ҳам, ишқорли карбид ҳам топилмаган.
Мейндлессвнинг карбид назарияси	Тоғ жинсидаги темирли карбид қатлам суви билан реакцияга киришиб ацетилен ҳосил қилади. Бу дарзлик ва ёриқлар бўйлаб юқоридики ғовак қатламларга сингади ва конденсацияланади.	Темирли магний оксиди ҳам кўрсатилган реакция маҳсулоти сифатида ҳосил бўлиши керак. Айрим нефть майдонларининг чеккаларида магнит аномалиялари аниқланган.
Моссаннинг вулқонли назарияси	Моссан фикрича, тоғ жинси таркибидаги сувни таъсири вулқон учқунларини келтириб чиқариши мумкин.	Япония ва Этни яқинидаги вулқон лаваларида нефть излари топишган. Мексика ва Ява ярим оролидаги вулқонли жинсларда нефть борлиги аниқланган.
Соколовнинг космик назарияси	Углеводородлар космик массада эркин ҳосил бўлишидан водород билан углеводороднинг реакциясини бирламчи маҳсулоти сифатида қаралади.	Метеоритларда кўп бўлмаган миқдорда углеводород борлиги аниқланган.
Оҳақтошлар, гинслар ва қийноқ сув назарияси	Оҳақтош билан оҳақ сульфати ўртасидаги реакция сув иштирокида ва ҳароратда диссоциацияси учун старли ҳароратда углевод олиш назарий жиҳатдан мумкин.	Лаборатория шароитида бундай реакцияни бўлиши мумкинлиги исботланган.

1.2.3. Нефть, газнинг ҳосил бўлишидаги микстгенетик назария

1990 йилларга келиб нефть ва газнинг пайдо бўлиши тўғрисида чоп этилган илмий асарлар, мақолалар ва маълумотлар таҳлили ҳамда дунё нефть-

газ ўлкаларининг шаклланишини геодинамик нуқтаи назардан ўрганиш асосида А.А. Обидов микстгенетик назарияни илгари сурди.

Унга кўра, нефть ва газнинг ҳосил бўлишида асосий манба тарқок органик моддалар билан бир қаторда ер пўстининг чуқур қатламларидан юқорида жойлашган чўкинди жинслар томон ҳаракатланаётган турли газ ва суюқ моддалар бўлиб, улар таъсирида чўкинди жинслардаги органик моддалардан углеводород ҳосил бўлади деб ҳисобланади.

Ўзбекистон ҳудудида нефть ва газлар ҳосил бўлишининг микстгенетик фарази куйидаги маълумотларга асосланади: маълумки мезозой-кайназой чўкинди қатламлари ичида тарқок органик моддалар кўп миқдорда учрайди, ўз навбатида уларга катта чуқурликдан келаётган флюидлар ҳам таъсир этади. Ер пўстидаги иссиқлик оқимининг катта чуқурликдан чиқиб келаётган флюидлар билан ўзаро ўрин алмашилишидан ўндан ортиқ аномал минтақалар вужудга келади. Уларга Марказий Қизилқум, Бухоро-Хива регионидаги палеорифт системасидаги юқори ҳароратли иссиқлик оқими, Сурхондарё мегасинклиналидаги Боянгора майдони, Фарғона тоғлараро ботиғидаги Адрасман-Чуст аномаллиги ва бошқаларни мисол келтириш мумкин. Марказий Қизилқум аномаллигида метан ва водород эманацияси (радиоактив нурланишда вужудга келадиган газ маҳсулотлари) тажриба асосида аниқланган. Бу ерда уч, мўътадил (0 дан 10 гача), умумий фонга нисбатан 10000 шартли бирликка кўп бўлган шиддатли ва доирасимон кўринишдаги эманациялар ажратилган. Эманациянинг энг юқори қиймати палеозой вулкон-тектоник структураси оғзига тўғри келади. Иссиқлик оқими зичлик қиймати ва аномал минтақалар майдонининг катта-кичиклигига қараб бошқа жойларда, катта чуқурликда уларга мос келувчи эманация маҳсулотларининг ҳосил бўлишини тахмин қилиш мумкин. Бундай аномалиялар таъсирида бўлган минтақаларда жуда йирик нефть ва газ конлари жойлашганлиги А.А. Обидов фикрича микстгенетик фаразнинг асослилигини тасдиқлайди.

Юқорида қайд қилинган маълумотларга асосланиб, А.А. Обидов нефть ва газларнинг бундай йўл билан ҳосил бўлишини куйидагича изоҳлайди:

1) нефть ва газнинг микстгенетик ҳосил бўлишида ернинг газсизланишидан чуқурликда пайдо бўлган флюидлар ва тарқок органик моддалар бошлангач ашё ҳисобланади;

2) ўзига хос термобарик шароитли, иссиқлик оқими ва флюидлар ҳаракатлана оладиган каналлари бўлган чўкинди ҳавзалар микстгенетик йўл билан ҳосил бўлишида чуқурликдаги флюидлар оқими таъсирида содир бўладиган реакциялар системаси органик моддаларнинг парчаланиш жараёнига мос келади.

К.А. Клешчев, А.Н. Дмитриевский, А.М. Согалевич, Ш.С. Баланюк, В.В. Матвиенко, Б.М. Валяев ва бошқа олимлар океан тубида углеводородларнинг ҳосил бўлишини микстгенетик фаразга яқин қилиб изоҳлайдилар. Унга кўра, юқори мантиядаги ўта асос жинсларнинг серпантинланиш жараёнида океан сувларининг ва улардаги карбонат ангидрид газининг парчаланишидан метаннинг гидротермал синтези содир бўлади. Шу сабабли органик моддаларга бой бўлган ва юқорида жойлашган чўкинди жинсларга водороднинг шиддат

билан кириб келишидан кўп миқдорда углеводородлар ҳосил бўлади. Шунга ўхшаш гидродинамик ҳолат ёш рифтлар ривожланаётган минтақаларга ҳам хос (Қизил денгиз, Кайман нови).

Тинч океандаги Тонга ва Кермадек вулқон ороллари яқинида кўп миқдорда тўпланган углеводородларни ўрганган К.А. Клещев (1996) океан тубида бўладиган вулқон жараёнлари ва гидротермал оқимлар таъсирида углеводородлар ҳосил бўлиши мумкинлигини асослади. Шу сабабли вулқон жараёнлари тез-тез қайтарилиб турадиган океан туби нефть ва газ пайдо бўлиши мумкин бўлган истикболли майдон ҳисобланади. Шунингдек, изотопли текширувлар биокимёвий газлар таркибидаги водород ва углеродларнинг энгил изотоплари табиий шароитда катта чуқурликларда учраши мумкинлигини исботлади. Масалан, Каспий бўйи ботиғининг туз ости ётқизикларида ҳосил бўлган нефть-газ-конденсатли конларга катта чуқурликдан чиқиб келиб, қатламларга сингаётган углеводородли флюидларнинг ўзига хос хусусиятларини (Б.М. Валяев 1997) аниқлади. Яъни, кўпгина конларда геологик кесим бўйича углеводородлар таркибининг ўзгарувчанлиги, қатлам ўта юқори босимининг кескин ўзгариши, дизъюнктив бузилишларнинг қуюқлашуви, флюидларнинг суқилиб кириши оқибатида қўшимча ғовакликлар ва иккиламчи сақлагичлар пайдо бўлади.

Юқоридаги назариялардан кўриниб турибдики, нефть ва газларнинг ҳосил бўлиши тўғрисида турли фаразлар мавжуд. У ёки бу фаразни қанчалик ҳақиқатга яқинлигини чуқур тадқиқотлар асосида исботлаш лозим.

II БОБ. НЕФТНИ СИНФЛАШ ВА ТОВАР НЕФТЬ МАХСУЛОТЛАРИНИНГ ТАВСИФИ

2.1. Табиий энергия ташувчиларни тавсифлаш системалари

Табиий энергия ташувчилар–ер қаъридан ёки унинг юзасидан қазиб олинадиган моддалар бўлиб, улар асосан икки ёнувчи элементлар– углерод ва водороддан ташкил топгандир. Уларнинг умумий рўйхати жуда турли-тумандир: табиий газдан то тошкўмиргача бўлиб қуйидаги ўртачалаштирилган кўрсаткичлар билан тавсифланади:

Физик ҳолати	Номи	Таркиби, % (масс.)			Ёнувчи массадаги Н:С нисбат	Ёниш иссиқлиги, МДж/кг
		ёнувчи масса	кўшимчалар	кул		
Газ ҳолатдаги	Табиий газ	99,5	0,5	-	0,3	45
Суюқ	Газ конденсати	99,0	1,0	-	0,17	42,5
	Энгил нефть	98,9	1,0	0,1	0,16	42,0
	Ўртача нефть	97,35	2,5	0,15	0,15	41,5
	Оғир нефть	95,8	4,0	0,2	0,15	41,0
Ярим қаттиқ	Ўта оғир нефть	93,6	6,0	0,4	0,14	40,0
Қаттиқ	Табиий нефть битумлари	91,0	8,0	1,0	0,13	39,0
	Сланецлар	13	17	70	0,12	32
	Торф	48	11	41	0,10	24
	Кўнгир кўмир	37	28	35	0,07	28
	Антрацит	81	4	15	0,02	35

XI Халқаро нефть конгрессида табиий энергия ташувчиларни ҳамма турларини уч аломат – агрегат ҳолати, зичлик ва қовушқоқлик бўйича ягона синфланиш таклиф қилинган. Ушбу синфланиш бўйича ҳамма нефтлар 4 категория– энгил, ўрта, оғир ва ўрта оғирга, зичликлари мос равишда 870, 870-920, 920-1000 ва 1000 кг/м³ дан юқори, қовушқоқликлари эса нормал шароитларда 10 Па·с дан ошмайдиган категорияларга бўлинади.

Табиий нефть битумларига ёнувчи массаси қовушқоқлиги 10 Па·с дан ортиқ бўлган органик бирикмалар киритилган.

Агарда энгил, ўрта ва оғир нефтлар анъанавий энергия ташувчилар бўлиб ҳисоблансалар, уларни тозалаш ва қайта ишлаш технологияси – умумқабул қилинган технологиялардир, ўта оғир (юқори қовушқоқ) лари ва табиий

битумлар эса— уларни қазиб олишда ҳам, қайта ишлашда ҳам алоҳида, поинганавий усуллар қўллашни талаб қилади.

Инсоният томонидан ҳамма турли-туман нефтларни бир критерийлар системаси билан баҳолашга интилиш 1907 йилдаёқ Гефер томонидан амалга оширилган. Ўтган вақтда жуда кўп бундай системалар таклиф қилинган бўлиб, улардан ҳеч бири универсал аломатга эга эмас.

Ҳамма ушбу системалар синфланишнинг асос бўладиган аломатлар бўйича уч гуруҳ — кимёвий, геокимёвий ва технологик гуруҳларга киритилади.

2.1.1. Кимёвий синфланиш

Кимёвий синфланишлар нефть ёки унинг маълум фракцияларини кимёвий таркибларининг фарқланишига асосланадилар.

Бундай синфланишларнинг бирида ўрталаштирилган молекуладаги алифатик радикаллар, нафтен ва ароматик ҳалқаларга тўғри келган углеводородларнинг сони асос қилиб олинади ва ушбу аломат бўйича нефтлар 7 гуруҳга бўлинади. Ундан ташқари, улардаги олтингугурт, смолалар, асфальтенлар, парафин ва энгил фракциялар миқдори бўйича 12 нимгуруҳлар кўзда тутилган.

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

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

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

Грозний нефтни илмий-изланиш институти томонидан оригинал синфланиш таклиф этилган бўлиб, у нефтни кимёвий таркибини ўзида ифода этган. Ушбу синфланишга асос қилиб нефть таркибидаги қайсидир углеводород синфини ёки бир неча синфларини афзалроқ миқдори олинган. Нефтларни қуйидагича фарқлайдилар: парафинли; парафин-нафтенли; нафтенли; парафин-нафтен-ароматикали, нафтен-ароматикали, ароматикали.

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

2.1-жадвал

АҚШ тоғ бюроси таклиф қилган нефтнинг кимёвий синфланиши

№	Нефтнинг асоси (синфи)	Нефть енгил қисмининг асоси	Нефть оғир қисмининг асоси
1	Парафинли	Парафинли	Парафинли
2	Парафинли-оралик	Парафинли	Оралик
3	Оралик-парафинли	Оралик	Парафинли
4	Оралик	Оралик	Оралик
5	Оралик-нафтенли	Оралик	Нафтенли
6	Нафтенли-оралик	Нафтенли	Оралик
7	Нафтенли	Нафтенли	Нафтенли

Синфланишнинг физик-кимёвий параметрлари сифатида қуйидагилар қабул қилинган:

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

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

олтингургурт миқдори: кам олтингургуртли [олтингургуртни миқдори 0,05% (масс.)]; ўрта олтингургуртли (0,5-1,0%); олтингургуртли (1-3%) ва юқори олтингургуртли ($>3%$);

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

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

2.1.2. Технологик синфланиш

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

Хориждаги бундай синфланишларни турли-туманлигига тўхталиб ўтирмасдан Россияда қабул қилинган технологик синфланиш (1967 йилдан 1980 йилгача – ГОСТ 912-66, 1980 йилдан то шу кунгача – ОСТ 38.1197-80) ни кўриб чиқамиз. Ушбу синфланиш бўйича нефтларда 5 синфланиш аломатлари қабул қилинган:

- олтингургуртнинг миқдори (нефть синфи);

- 350°C гача булган тиник фракцияларнинг миқдори (нефть типи);
- базавий мойларнинг потенциал миқдори (нефть гуруҳи);
- қовушқоқлик индекси бўйича мойларнинг сифати (нефть нимгуруҳи);
- қаттиқ парафинларнинг миқдори (нефть кўриниши).

Углеводородли таркиб бўйича синфланишда нефтлар 16 синфга бўлинган:

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

Ушбу аломатлар бўйича қуйидаги синфланиш меъёрлари регламентланган:

2.2-жадвал

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

2.3-жадвал

Нефть типи	
Нефть типи	350 ⁰ С гача фракцияларнинг микдори, % (масс)
Энгил	≥ 55,0
Ўрта	45-54,9
Оғир	< 45

2.4-жадвал

Нефть гуруҳи		
Нефть гуруҳи	Базавий мойларнинг потенциал микдори, %(масс)	
	нефтьга нисбатан	мазут (350 ⁰ С фракция) га
1	> 25	> 45
2	15-24.9	45
3	15-24.9	30-44.9
4	< 15	< 30

2.5-жадвал

Нефть нимгуруҳи	
Нефт нимгуруҳи	Мойларнинг ковшоклик индекси
1	> 95
2	90-95
3	85-90
4	< 85

2.6-жадвал

Нефть кўриниши			
Нефть кўриниши	Парафин микдори, %(масс)	Депарафинизация бўйича талаблар	
		талаб қилинмайди	талаб қилинади
1 (кам парафинли)	≤ 1,5	Реактив ва дизель ёқилгиларни ҳамда дистиллат базавий мойларни олиш учун	-
2 (парафинли)	1,51-6,0	Реактив ва ёзги дизель ёқилгиларни олиш учун	Қишки дизель ёқилгини ва дистиллат базавий мойларни олиш учун
3 (юқори парафинли)	> 6,0	-	Реактив ва дизель ёқилгиларни ва дистиллат базавий мойларни олиш учун

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

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

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

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

2.2. Нефть ёқилғилари

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

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

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

Нефтнинг табиий кимёвий таркиби фақат ТС-1 реактив ёқилғини, ёритиш керосинлари ва айрим нефть асосидаги эритувчиларни стандартлар талаби бўйича физик-кимёвий хоссаларини белгилайди; бошқа ҳамма товар ёқилғилар учун эса у сифатнинг асосий кўрсаткичларига қисман таъсир қилади.

Товар ёқилгиларни олиш технологияси юқорида зикр қилинган талабларни қондиришда жиддий рол ўйнайди. Мос равишдаги ёқилғи фракцияларини кимёвий таркибида йўналтирилган ўзгаришлар олиб борувчи технологик жараёнлар ҳақида гап бораёпти. Булар каталитик риформинг, гидротозалаш ва гидрокрекинг, депарафинизация, каталитик крекинг ва бошқалар. Ёқилғи олиш технологиясининг аҳамиятли босқичи бўлиб якуний— компаундлаш босқичи хизмат қилади, яъни олинаётган ёқилғи учун стандарт кўрсаткичлар бўлмиш керакли зичлик, фракцион таркиб, гуруҳ-кимёвий таркиб, ковушқоқлик, олтингугурт микдори, қотиш ва лов этиб ёниш ҳароратлари, кислоталилик ва бошқалар бир неча компонентлар аралаштириб вужудга келтирилади.

Присадкаларни киритиш— амалга оширилган босқичлар оқибатида ёқилғининг хоссалари охириги, лозим бўлган кўрсаткичгача етказилмай қолганда амалга оширилади.

Присадкалар— махсус кимёвий моддалар бўлиб, жуда кам микдорда қўшилганда ёқилғиларнинг бир ёки бир неча эксплуатацион хоссаларининг истеъмолчи томонидан қўйилган талабларига эришилади.

Таклиф қилинган синфланишга кўра ҳамма присадкалар икки гуруҳга бўлинади — барқарорлаштиригичлар ва модификаторлар.

Барқарорлаштиригичлар— юқорида баён қилинган икки босқич оқибатида ёқилғининг вужудга келтирилган физик-кимёвий хоссаларини сақлаб қолиш (барқарорлаштириш) имкониятини берувчи присадкалардир.

Модификаторлар— ёқилгиларга киритиш орқали уни ўзгартирадиган (модификацияловчи) ёки уларга янги хусусиятлар берувчи ҳамда хусусиятлар бўйича стандарт талабларига жавоб беришни таъминловчи присадкалардир. Модификаторлар ўз таъсири механизми бўйича радикал ва коллоид-кимёвий таъсирли присадкаларга ажратилади.

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

Барқарорлаштиригичлар:	оксидланишга қарши (0,002-0,100); металлар деактиваторлари (0,003-0,005); биоцидлар (0,0001-0,010).
Радикал таъсирли модификаторлар:	антидетонаторлар (0,05-0,30); цетан сонини оширувчилар (0,25-2,0); туғунга қарши (0,25-0,5); қурумга қарши (0,003-0,020).
Коллоид-кимёвий таъсирли модификаторлар:	ейилишга қарши (0,001-0,050); коррозияга қарши ва химоявий (0,0008-0,0050); юувчи ва диспергияловчи (0,001-0,100); депрессор (0,01-1,50); антистатик (0,0001-0,0100); яхлаб қолишга қарши (0,05-0,5).

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

Нефтьдан олинадиган асосий ёқилгиларга куйидагилар киради:

- углеводородли газ ёқилгилари– табиий газ (C_1-C_2) ёки суюлтирилган газ (C_3-C_4);
- бензинлар (30-180 ёки 30-195 $^{\circ}C$ – фракция) – авиацион ва автомобиль;
- авиацион керосинлар (140-230 ёки 190-315 $^{\circ}C$ - фракция);
- трактор керосини (100-300 $^{\circ}C$ - фракция);
- дизель ёқилгилар (150-320 ёки 180-360 $^{\circ}C$);
- газотурбина ёқилгилари – стационар ва транспорт газотурбина курилмалари учун;
- маиший печь ёқилгилари – маиший коммунал печлар учун;
- буг қозони ёқилгилари – энергокурулмалар, металлургия, кимёвий саноат ва бошқалар, ўтхона ва печлари учун;
- нефть кокси (агарда у энергокурулмада қўлланилса).

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

G – газ ҳолатдаги ёқилгилар (C_1-C_2);

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

D – дистиллат ёқилгилар (бензиндан газотурбина ёқилгиларигача);

R – қолдиқ ёқилгилар (буг қозони);

C – ёқилги каби ишлатилувчи нефть кокси.

Ҳамма ёқилгилар қўлланилиш области бўйича куйидагича маркаланадилар: S– стационар двигателлар учун ёқилги ва M– денгиз двигателлари ёқилгиси. Шу стандартга кўра ёқилги белгиланиши мумкин, масалан, ISO-F-DMT-3 (сўнгги ҳарф ва ундан кейинги рақам ёқилги сифат даражасини белгилайди).

2.2.1. Углеводородли газ ёқилгилари

Углеводородли газ ёқилгиларини олиш учун хом-ашё табиий газ ёки суюлтирилган нефть газидир.

Табиий газ. Конда табиий газ тозаланиб курилгач магистрал газ ўтказгичлар орқали истеъмолчига жўнатилади ва печь ёки мотор ёқилгиси сифатида қўлланилади. Биринчи ҳолда у асосан коммунал–маиший газ (ГОСТ 5542-50) ҳолида газ маиший плиталарда, технологик печлар (нон пишириш, сут ва хўл меваларни куриштиш ва шу кабилар) да, ҳамда иссиқлик энергетикасида, металлургияда ва шу кабиларда саноат ўтхона гази сифатида қўлланилади.

Табиий газ мотор ёқилгиси сифатида 20 МПа гача сиқилган ҳолда ишлатилади. Бунинг учун махсус компрессорли газ куйиш станциялари жиҳозланиб, курилади.

Сиқилган табиий газ (СТГ) автомобиль (автобус) даги мавжуд махсус 10 – 12 баллонга тўлатилади, у ёмон бўлмаган мотор хоссаларига эга: $OC_m=100-105$, ёниш иссиқлиги $Q_p'' 35 + 36 \text{ МЖ/нм}^3$ (45 МЖ/кг га яқин).

Мотор ёқилғиси сифатида қўллашдаги камчилиги— автомобилдаги баллонлар массасининг катталиги, цилиндрга сўрилаётган ёнилги модда массасининг камлиги ва ёқилги—ҳаво аралашмасини қашшоқлашуви боис двигатель қувватини 10—12% га пасайишидир.

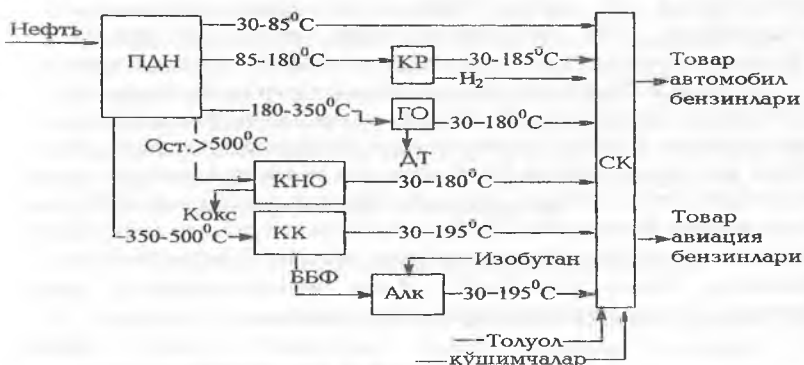
Суюлтирилган нефть газни (СНГ)— пропан-бутан фракциясидир, уни йўлдош нефть газларини ёки заводни иккиламчи углеводородли газларини фракционирлашда олинади. Ушбу газ одатдаги ҳароратда, 1,0-1,4 МПа босим остида суюлтирилган ҳолатда бўлади. СНГ ўтхона ва мотор ёқилғиси сифатида қўлланилади. Мотор ёқилғиси сифатида ишлатилувчи суюлтирилган газни учта маркаси мавжуд (ГОСТ 20448-75) — техник пропан-бутан аралашмаси [қишки (СПБТҚ) ва ёзги СПБТЁ] ва техник бутан (БТ). Суюлтирилган газларнинг сифат кўрсаткичлари куйида келтирилган:

КЎРСАТКИЧ	СПБТҚ	СПБТЁ	БТ
Микдори, % (масс.): метан+этан+этилен, кўп эмас	4	6	6
пропан+пропилен, кам эмас	75	нормаланмаган	60
бутанлар+бутиленлар, кам эмас	1	2	2
суяқ қолдиқ (C ₅ +), 20 ⁰ С да, % (ҳажм), кўп эмас			
Тўйинган буглар босими, МПа:			
45 ⁰ С да, кўп эмас	1,6	1,6	1,6
-20 ⁰ С да, кам эмас	0,16	-	-
Олтингугурт сакловчи бирикмалар (водород сульфид + тиоллар) микдори, кўп эмас	0,015	0,015	0,015

Суюлтирилган нефть газни юкори октан сонига (95-102) ва 45-47 МЖ/нм³ ёниш иссиқлигига ҳам эга. Сиқилган табиий газ каби у экологик нисбатан тоза ёқилги бўлиб конвертирланадиган ички ёниш двигателларида резерв ёқилги сифатида қўлланилади. Ушбу двигателларда бензиндан суюлтирилган газга ўтишда ўша сабабларга кўра қувват 6—8% га пасаяди ва ёқилгининг нисбий сарфи 10—12% га ошади.

2.2.2. Бензинлар

Товар бензинлар нефтдан бевосита ажратиб олинган фракция эмас (2.1-расм). Улар нефтдан АВТ қурилмасида ажратиб олинган компонентлар аралашмаси (фракцияни) ни нефть маҳсулотларини термик ва термокаталитик қайта ишлаш жараёнлари маҳсулотлари билан талаб қилинган таркиб, октан сони, бензинни бошқа белгиланган марка кўрсаткичларни таъминлаш учун қўшилади.



2.1-расм. Товар бензинлар олишнинг соддалаштирилган схемаси

НБД – нефтни бирламчи дистилляцияси (АВТ); КР– каталитик риформинг (ароматизация); ГТ– гидротозалаш; НҚК – нефть қолдиқларини кокслаш; КК – каталитик крекинг; Алк– Изобутанни бутиленлар билан алкиллаш; КС– компаундлаш станцияси; ДЁ– гидротозаланган дизель ёқилғиси; ББФ– бутан-бутилен фракцияси (чизиклардаги рақамлар– фракцияларни қайнаш чегаралари). Қуйида ушбу жараёнлар (2.1-расмга қаранг) да олинган бензин компонентларини тахминий гуруҳли углеводород таркиби келтирилган [% (масс.) да]:

Углеводородлар гуруҳи	НБД	НҚК	КК	КР
Ароматикалар	3-10	12-26	20-25	30-50
Нафтенлар	12-30	5-10	15-20	5-10
Парафинлар	60-70	40-50	40-50	20-40
Олефинлар	< 1	20-30	20-25	< 1

Уларнинг ҳаммаси 65-70 (нефтни бирламчи дистилляциясидаги бензин фракцияси учун) дан 90-95 (каталитик риформинг бензин учун) гача турли октан сонларига эга. Товар бензин тайёрлаш учун базавий компонент октан сонлари мотор усули бўйича тахминан 79 ва 75 бўлган каталитик крекинг ёки каталитик риформинг бензин фракцияси олиниб, унга бир ёки бир нечта юқори октан сонли ноароматик қўшимчалар (масалан, изопентан ёки октан сони мотор усули бўйича 89 бўлган изооктан концентрати– алклат), ҳамда ароматик углеводородлар (масалан, 100 октан сонига эга бўлган толуол) қўшилади. Ушбу компонентлар улушини аралашмадаги миқдорини туслаб товар бензинни талаб қилинган октан сонига ва фракцион таркибига эрилишилади. Ҳосил қилинган аралашмага оксидланишга қарши ва детонацияга қарши присадкалар ҳам киритилади. Хорижда авиабензинга антистатик ва яхлаб қолишга қарши присадкалар ҳам қўшадилар. Ер ва ҳаво транспортлари учун автомобиль ва авиацион бензинлар ишлаб чиқарилади.

Автомобиль бензинлари. Автомобиль бензинлари 4 маргада ишлаб чиқарилади– А-72, А-76, Аи-93 ва Аи-98 (2005 йилдан Аи-80 ҳам), бу ерда рақамлар (72 ва 76) мотор усули бўйича ва (80, 93 ва 98) изланиш усули

(белгиланишда «и» ҳарфи) бўйича октан сонини кўрсатади. Энг кўп ишлатиладиган ушбу бензинларнинг икки маркази учун стандарт бўйича нормалаштириладиган асосий сифат кўрсаткичлари 2.7-жадвалда келтирилган.

Автомобиль бензинлари турли фракцион таркибда ёз мавсуми (01.04 дан 01.10 гача) ва қиш мавсуми (01.10 дан 01.04 гача) учун мўлжаллаб ташқи муҳит ҳароратига мос равишда буғланувчанлиги тўғри келадиган қилиб чиқарилади. Шунга мос ҳолда тўйинган буғ босими ҳам (у кишки сортларда оширилган) турличадир. Октан сонини ошириш учун бензинга 0,5 г/кг гача ТЭЖ қўшилади, бироқ ҳозирда бензинларни ТЭЖ дан воқиф қилиш (экологик мотивлар бўйича) ва уни юқори октанли қўшимчалар (улар сифатида ОС=94—96 бўлган алкил-бензинлар, толуол, ОС=100-117 бўлган метилуламчибутил эфири ва бошқалар) билан алмаштириш курси қабул қилинган.

2.7-жадвал

Бензинларнинг сифат кўрсаткичлари

Кўрсаткич	Автомобиль				Авиацион	
	А-76		Аи-93		Б-91/115	Б-70
	ёзги	қишки	ёзги	қишки		
Октан сони, кам эмас:						
мотор усули бўйича	76	76	85	85	91	71
изланиш усули бўйича	-	-	93	93	95	-
Кўрғошин микдори, г/л	0,24	0,24	0,5	0,5	2,5*	-
Фракцион таркиби, °С:						
қайнашни бошланиши,						
қуйи эмас	35	-	35	-	40	40
10% (ҳажм.) қайнаб						
чиқади, юқори эмас	70	55	70	55	82	88
50% (ҳажм.) қайнаб						
чиқади, юқори эмас	115	100	115	100	105	105
90% (ҳажм.) қайнаб						
чиқади, юқори эмас	180	160	180	160	145	145
қайнашни охири	195	185	195	185	180	180
Тўйинган буғ босими,						
кПа, кам эмас	66,7	66,7-93	66,7	66,7-93	29,3	-
Кислоталилик, мг						
КОН/100 мл, кўп эмас	3	3	3	3	1	1
Смолалар микдори,						
мг/100мл, кўп эмас	5	5	5	5	-	-
Олтингургурт микдори, %						
(масс.), кўп эмас	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05
Ениш иссиқлиги,						
МДж/кг, кўп эмас	-	-	-	-	43,16	-

* - ТЭЖ микдори, г/кг

Авиацион бензинлар. Авиацион бензинлар (2.7-жадвалга қаранг) кичик парракли самолётлар ва вертолётлар учун қўлланилади. Уларни ҳам 4 маркада – Б-100/130, Б-95/130, Б-91/115 ва Б-70 ишлаб чиқарилмоқда; маркалардаги биринчи рақам – мотор усули бўйича октан сони, иккинчиси эса – сортлилик (% да) ни кўрсатади. Ушбу бензинлар мавсум бўйича сортларга эга эмас, чунки муҳит ҳарорати (учишда) йил давомида кам ўзгаради. Уларга ТЭЖ дан кўпроқ микдорда (2,5 дан 3,3 г/кг гача) қўшилади, улар учун кислоталилик, смола ва олтингугурт микдори бўйича нормалар қаттиқроқдир.

2.2.3. Реактив ёқилғилар (авиацион керосинлар)

Бу замонавий реактив авиация ёқилгисининг асосий кўриниши бўлиб, нисбатан яқинда (50-йилларда) ишлаб чиқарила бошлаган. Улар турбокомпрессорли парракли реактив двигателли самолётлар ва қудратли вертолётлар учун мўлжалланган, шу боис уларга сифат бўйича жуда қаттиқ талаблар қўйилади. Хусусан, улар тез ҳаракатдаги ҳаво оқими (мўллилик коэффициентини $\alpha=1,4-1,5$) да қурум ҳосил қилмай муаллақ ёниши, исталган шароитларда двигателни ишончли ўт олдирилишини таъминлаши, максимал мумкин бўлган ёниш иссиқлигига эга бўлиши лозим.

Ушбу талаблар ёқилғининг маълум кимёвий таркиби билан тўлиқ кондирилади (хусусан, ундаги нафтен ва изопарафин углеводородларнинг максимал микдори билан). Бензинлар ва бошқа мотор ёқилғиларидан фарқли ўлароқ, авиакеросинлар биркомпонентли ёқилғилардир, яъни уларни бир нечта компонентларни аралаштириб ҳосил қилиш рухсат этилмайди.

Улар нефтни бирламчи дистилляциясида мос фракция ҳолида ажратиб олинади. Айрим маркалар учун бундан сўнг олтингугурт, кислота ва ароматиканинг бир қисмидан тозалаш учун гидрохушбўйлаштириш жараёнлари рухсат этилади.

Талаб қилинган кимёвий таркиб ва чуқур кимёвий конверсия жараёнларини қўлламай авиацион керосин олиш технологияси каби бундай оғир чегараланишларни ҳисобга олган ҳолда улар фақат маълум (кимёвий таркибли) нефтлардан олинishi мумкин ва шу боис уларни ишлаб чиқариш учун нефтлар ресурси чегараланган.

Реактив ёқилғилар стандартлари уларга присадкалар киритишни ҳам чегаралайди ва катта бўлмаган концентрацияларда оксидланишга қарши (ионол) ва ёйилишга қарши присадкалар қўллашга рухсат беради.

Ёзда қўллаш шароитларидан келиб чиққан ҳолда товуш тезлигигача ва товуш тезлигидан юқори тезликда учадиган авиация учун авиацион керосинларнинг куйидаги маркалари ишлаб чиқарилмоқда (2.8-жадвал).

Т-1 ва ТС-1 (товуш тезлигигача ёқилғилар)– мос равишдаги 150 – 280°C ва 130 – 240°C нефть фракциялари кам олтингугуртли ва олтингугуртли нефтлардан қўшимча тозалашсиз (ТС-1) ёки органик кислоталардан қўшимча тозалаш (Т-1) билан олинган.

Авиацион керосинларнинг сифат кўрсаткичлари

КўРСАТКИЧ	ТС-1	РТ	Т-6
Зичлик ρ_4^{20} , кам эмас	0,775	0,775	0,840
Фракцион таркиб, °С:			
қайнашни бошланиши, юқори эмас	150	-	-
қайнашни бошланиши, қуйи эмас	-	135	195
10% (ҳажм.) қайнаб чиқади, юқори эмас	165	175	220
50% (ҳажм.) қайнаб чиқади, юқори эмас	195	225	255
90% (ҳажм.) қайнаб чиқади, юқори эмас	230	270	290
98% (ҳажм.) қайнаб чиқади, юқори эмас	250	280	315
Кинематик ковушқоклик, мм ² /с, кўп эмас:			
20°С да	1,25	1,25	≤ 4,5
40°С да	8	16	60
Қуйи ёниш иссиқлиги, МДж/кг, кам эмас	42,9	43,12	42,91
Ароматик углеводородлар миқдори, % (масс.), кўп эмас	22	18,5	10
Олтингургурт миқдори, % (масс.), кўп эмас	0,25	0,1	0,05
Термик барқарорлик, мг/100 мл, кўп эмас:			
150°С, 4 соат	10	-	-
150°С, 5 соат	-	6	6
Дудсиз аланга баландлиги, мм, кам эмас	25	25	25

РТ – ўтиш ёқилғиси, ҳам товуш тезлигигача тезлик билан учувчи, ҳам товуш тезлигидан юқори тезлик билан учувчи ($M \leq 1,5$) авиация учун 140–280°С нефть фракцияси кейинги гидротозалаш билан.

Т-6 – товуш тезлигидан юқори тезлик билан учувчи авиация ($M = 3,5$ гача). Махсус нефтлардан кейинчалик гидрирлаб (гидродеароматизациялаб) ажратиб олинган 195–315°С– фракция. Газоилни каталитик крекинг ва кетидан гидродеароматизациялаб олинган 195–300°С– фракциядан ҳам олиниши мумкин.

Юқорида кўрсатилган ёқилғилар ракетанинг суюқликда ишловчи реактив двигателлари (СРД) да қўлланилиши мумкин.

Авиацион керосинларни 2.8-жадвалда келтирилган асосий сифат кўрсаткичлари– ковушқоклик, зичлик, ёниш иссиқлиги ва уллардаги олтингургурт ҳамда ароматик углеводородларнинг миқдори бўйича юқори талаблар қўйилганлиги ҳақида гувоҳлик беради.

Ушбу ёнилғиларнинг узокликка ва тез учишни таъминловчи энергетик хоссаларига алоҳида эътибор бериш лозим.

Ёниш иссиқлиги ва зичлик нормалари ҳажм бирлигидаги энергия захираларини $Q_{P(\text{ҳажм})}^H$ (МДж/л да) ифодалайди, чунки $Q_{P(\text{ҳажм})}^H = Q_v^H \cdot \rho$.

Учиш аппаратлари учун $Q_{P(\text{ҳажм})}^H$ катталиги ўта зарур, чунки учиш техникасидаги ёқилғи сифатларининг ҳажм бўйича чегараланишлари учун ҳар

бир бирлик хажм иссиқлик энергияси потенциал захирасининг кўпроқ қисмини ўзида сиғдиргани аҳамиятлидир.

Айрим углеводород гуруҳлари ва ёқилғилари учун Q_p^H ва $Q_{p(иссиқ.)}^H$ ларни таққослаш маълумотлари куйида келтирилган:

Нормалар	Алканлар	Нафтенлар	Ароматик бирикмалар	ТС-1	Т-Б	Б-70
Q_p^H , МДж/кг	47,5	46,0	43	43	43	43,5
$Q_{p(иссиқ.)}^H$, МДж/л:						
20°С да	34	38,5	39,5	33,6	36,4	31,8
-40°С да	-	-	-	35,6	38,2	33,9

Т-6 ёқилғининг ҳар бир литри ТС-1 ёқилғига қараганда деярли 10%, Б-70 авиация бензинига нисбатан эса деярли 15% ортиқ энергия олиб юриши аёндир.

2.2.4. Дизель ёқилғилари

Дизель ёқилғилари— ер усти (автомобиллар, тракторлар, тепловозлар, шатакчилар ва шу кабилар) ва сув транспорти оммавий мотор ёқилғиларидан бири бўлиб, нефтни қайта ишлаш умумий миқдорига нисбатан 28—30% гача миқдорда ишлаб чиқарилади. Улар сиқиш оқибатида алангаланувчи ички ёниш двигателларида қўлланилади ва шунга мос равишда маълум талаблар (юқори цетан сони, яхши бугланувчанлик ва бошқалар) қўйилади.

Белгиланган мақсадга боғлиқ ҳолда икки гуруҳ дизель ёқилғилари ишлаб чиқарилади: тез юрувчи дизеллар (800 айл./дақиқа) учун (енгил ёқилғилар) ва кичик айланишлик, секин юрувчи двигателлар (150-500 айл./дақиқа) учун (оғир ёқилғилар).

Тезюар (автотрактор, тепловоз, бургулаш қурилмалари, танклар ва шу кабилар) двигателлар учун асосан бир компонентли ёқилғилар ишлаб чиқарилади, яъни нефтни бирламчи дистилляциясида 180-360°С (ёки 150-320°С) фракцияни кейинги уни ёқимлироқ қилиш (олтингургуртдан тозалаш, қотиш ҳароратини пасайтириш мақсадида n-алканларни ажратиб олиш) йўли билан. Бирламчи дистиллят бўлган дизель ёқилғисини каталитик крекингда олинган иккиламчи келиб чиқишли аналогик фракция (180-360°С) билан аралаштиришга рухсат берилади. Иқлимий аломатга кўра тезюар двигателлар учун дизель ёқилғиларнинг 4 маркаси стандартда кўрсатилган:

Л—марка—ёзги, ҳаво ҳарорати 0°С дан юқори бўлганда қўллашга мўлжалланган.

З—марка (икки кўринишда): кишки, ўрта полосада ҳаво ҳарорати —20°С дан юқори бўлганда қўллашга мўлжалланган ва кишки, шимолий районлар (РФ) да ҳаво ҳарорати —30°С ва ундан қуйи бўлганда қўллаш учун мўлжалланган.

А—марка—арктик, ҳаво ҳарорати —50°С ва қуйи.

Ушбу маркаларнинг ҳар бири олтингургурт миқдори бўйича икки кўринишда — кам олтингургуртли (олтингургурт 0,2% дан кўп эмас) ва олтингургуртли (0,5% дан кўп эмас). Секин юрар двигателлар (кемаларнинг

куватли дизеллари ва стационар дизеллар) учун оғир ёқилғиларни икки маркази – ДТ ва ДМ ишлаб чиқарилмоқда. Улар оғир дистиллатлар (300–500°С) ни нефтни қайта ишлаш қолдиқ маҳсулотлари билан аралаштириб тайёрланади. Дизель ёқилғилари учун нормаланган асосий сифат кўрсаткичлар 2.9-жадвалда келтирилган:

2.9-жадвал

Дизель ёқилғилари учун нормаланган асосий сифат кўрсаткичлари

Кўрсаткич	Тезйорат ички ёниш двигателлари (ИЁД) учун				Секин юрат ИЁД учун	
	Л	З	А	РФС	ДТ	ДМ
Цетан сони, қуйи эмас	45	45	45	45	-	-
Зичлик ρ_4^{20} , кўп эмас	0,860	0,840	0,830	-	0,930	0,970
Фракцион таркиб: 50% (ҳажм.) қайнаб чиқади, °С, қуйи эмас	280	280	255	290	-	-
96% (ҳажм.) қайнаб чиқади, °С, қуйи эмас	360	340	330	360*	-	-
Ҳарорат, °С: хираланиш, юқори эмас	-5	-25	-	+5	-	-
қотиш, юқори эмас	-10	-35	-55	0	-5	+10
чақнаш, қуйи эмас	40	35	30	40	65	85
Қовушқоқлик, 20°С да (ДТ, ДМ учун 50°С да)	3-6	1,8-5	1,5-4	3-6,5	36	150
Смолалар микдори, мг/100 мл, кўп эмас	40	30	30	-	-	-
Коксланувчанлик, %, кўп эмас	-	-	-	-	3	10
Филтрланувчанлик коэффициенти, кўп эмас	3	3	3	3	-	-

• – 90% (ҳажм.) қайнаб чиқади.

Дизель ёқилғиларини З ва А марказларини олиш замонавий технологиясида н-алкан $C_{12}-C_{20}$ (потенциалга нисбатан 95% гача) лар ёқилғининг қотиш ҳароратини пасайтириш ва шу билан бирга нефткимё учун қимматли маҳсулот–суяқ парафин олиш мақсадларида ажратиб олинади (6.5.3–мавзуга қаранг). Бу ёқилғининг цетан сонини анчагина пасайишига (35–38 гача) олиб келади. Уни нормагача етказиш учун дизель ёқилғисига 0,5–2,0% микдорда алангаланувчанликни ошириш (яъни цетан сонини) учун присадка–изопропилнитрат, этилнитрат ёки тетралин пероксиди киритилади.

Енгил ёқилғилар (Л, З ва А) га ушбу присадкалардан ташқари антиоксидловчи ва ейилишга қарши присадкалар ҳам қўшилади. Сўнггиси ёқилғини мойлаш хусусиятини яхшилайди ва бунинг оқибатида ёқилғи дозатори бўлимиш плунжерли насоснинг ейилишини камайтиради. Хорижда айрим фирмалар дизель ёқилғисига дудга қарши, қурумга қарши ва биоцид (ёқилғи– иссиқ, нам иқлимли мамлакатларга етказиб берилганда) присадкалар киритадилар.

Оғир дизель ёқилғиларига бирмунча бошқа присадкалар тўплами киритилади. Булар– металлларнинг деактиваторлари, ейилишга қарши, қурумга қарши ва депрессор присадкалардир.

Сўнги вақтда дизель ёқилғисига бўлган эҳтиёж кескин ортаётди. Уларни ишлаб чиқариш нефтни қазиб олишни барқарорлашуви ва амалдаги сифат нормалари билан чегараланиб турибди. Бу эса тезкорар дизель двигателларида кенгрок фракцион таркибли ёқилғилар (масалан, 100—450⁰С интервалда қайновчи ёқилғи) нинг қўлланилиш имкониятларини ўрганиб чиқишга мажбур этди. Ушбу йўналишда биринчи қадамлар 1988 йилда қўйилиб, кенгайтирилган фракцион таркибли ёқилғи (РСФ) ишлаб чиқариш йўлга қўйилди (2.9-жадвалга қаранг). Ушбу ёқилғи асосан қайнашининг охири бўйича оғирлаштирилган. Дизель двигателларининг мос равишда конструкцияларини ўзгартириш оқибатида ушбу тенденция, кўринишдан, келажакда ҳам сақланиб қолади.

2.2.5. Газотурбина ёқилғилари

Ушбу ёқилғилар стационар газотурбинали қурилмалар (ГТК)– компрессор ёки электр станциялар, ҳамда сув кемаси ГТК лари учун чиқарилади.

У ё бир компонентли (оғир дизель ёқилғиси типидagi нефть дистиллати), ёки нефтни тўғридан–тўғри хайдаб олинган дистиллати (200—400⁰С) ва 500⁰С гача қайновчи иккиламчи келиб чиқишли дистиллатлардан иборат аралашмали, кўп компонентли қилиб ишлаб чиқарилади.

Ушбу ёқилғилар ўртача қовушқоқли ($V_{50} \leq 3$), одатда олтингугуртли (олтингугуртнинг миқдори 1% дан юқори эмас); уларда ванадийнинг миқдори (≤ 4 мг/кг) ҳам нормаланади [метал (V)-оксиди юқори ҳароратларда легирилган металлларни, хусусан газ турбинаси белкураклари юзасини ванадийли коррозияга учратади]. Ушбу ёқилғилар учун присадкалар комплекти оғир дизель ёқилғилариникига ўхшаш бўлади.

2.2.6. Печь маиший ёқилғилари

Ушбу ёқилғилар яқка тартибдаги маиший (коммунал) иситиш печлари учун мўлжалланган. Улар нефтни бирламчи дистилляциялаш жараёни дистиллати (180—360⁰С) ни каталитик крекинг, кокслаш, гидрокрекинг ва бошқа жараёнларнинг аналогик иккиламчи келиб чиқишли фракциялари билан компаундлаш йўли билан ишлаб чиқарилади. Ўз хусусиятлари билан қуйидаги хоссаларга эга бўлган енгиллаштирилган дизель ёқилғисини эслатади:

Кўрсаткичлар	Сифат рақамлари
Фракцион таркиб:	
10% (ҳажм.) қайнаб чиқади, ⁰ С, қуйи эмас	160
96% (ҳажм.) қайнаб чиқади, юқори эмас	360
Ҳарорат, ⁰ С: қотиш, юқори эмас	-15
лов этиб ёниш, қуйи эмас	42
Қовушқоқлик v_{20} , мм ² /с, юқори эмас	5
Олтингугурт миқдори, % (масс.), юқори эмас (қавсда – олтингугуртли ёқилғи учун)	0,5 (1,0)

АҚШ да печь маиший ёқилғисини ишлаб чиқариш ҳажми анча катта ва йилига бир неча миллион тоннани ташкил қилади, Россияда эса у нисбатан кам ишлаб чиқарилади.

2.2.7. Буг қозони ёқилғилари

Буг қозони ёқилғилари моторга мўлжалланмаган ёқилғилар гуруҳини ишлаб чиқариш ҳажми бўйича энг йирик тоннаlidir. Улар иссиқлик электр станция-лари, кемалар энергоқурилмалари ва нефтни қайта ишлаш, металлургия, ҳамда қишлоқ хўжалиги (маҳсулотни қуритиш) технологик печлари учун мўлжалланган.

Ҳамма буг қозони ёқилғилари кўп компонентли бўлиб, уларнинг базавий компоненти— мазут (350⁰С дан юқори фракция)— нефтни бирламчи дистилляцияси қолдиғи ёки гудрон (500⁰С дан юқори фракция), ҳамда крекинг жараёни қолдикларидир. Уларнинг таркибига қўшилидиган кам қовушқоқли компонентлар сифатида каталитик ва термик крекинг оғир газойллари (350-450⁰С- фракция), мой ишлаб чиқариш экстрактлари ва шунга аналогик таркибли маҳсулотлар кирази. Буг қозони ёқилғиларининг асосий присадкаси— уларни қотиш ҳароратини пасайтирувчи депрессорли присадкалардир.

ГОСТ бўйича умумий мақсадлар учун мўлжалланган буг қозони ёқилғилари (ўтхона мазути) ва металлургия учун печь ёқилғилари ишлаб чиқарилади. Умумий мақсадлар учун ёқилғиларнинг 4 маркаси – енгил (флот) – Ф-5 ва Ф-12, ўрта – М-40 ва оғир – М-100 ишлаб чиқарилади.

Печь ёқилғилари учта марка – МР, МР-1 ва МРВА (юқори ароматлаштирилган) га эга. Уларнинг асосий сифат кўрсаткичлари куйида 2.10-жадвалда келтирилган.

2.10-жадвал

Печь ёқилғиларининг асосий сифат кўрсаткичлари

Кўрсаткич	Ф-5	Ф-12	М-40	М- 100	МР
Қовушқоқлик (ВУ), кўп эмас:					
ВУ ₅₀	5	12	-	-	-
ВУ ₈₀	-	-	8	16	5-16
Олтингургурт миқдори, % (масс.), кўп эмас:					
кам олтингургуртли ёқилғи	-	0,6	0,5	0,5	0,5
олтингургуртли ёқилғи	2	-	2,0	2,0	1,5
юқори олтингургуртли ёқ.	-	-	3,5	3,5	-
Коксланувчанлик, %, кўп эмас	6	6	-	-	≥ 8
Ҳарорат, ⁰ С: қотиш, юқори эмас	-5	-8	10	25	25
лов этиб ёниш*	80 (ЁТ)	90(ЁТ)	90 (ОТ)	110 (ОТ)	110 (ОТ)
Кул ҳосил қилиш, % (масс.), кўп эмас	0,05	0,10	0,12	0,14	0,3
Сув миқдори**, кўп эмас	0,3	0,3	1,5	1,5	1,0

* ЁТ ва ОТ – мос равишда ёппиз ва очик тигелда.

** Сув йўли билан ташилган ёқилғилар учун 2% гача (Ф) ва 5% гача (М-40 ва М-100) руҳсат этилади.

Нефть захираларининг қашшоқлашиши ва уни чуқур қайта ишлашларга боғлиқ ҳолда келажакда буғ қозони ёқилгиларининг базавий компонентлари сифатида ишлаб чиқариш кескин қисқариб боради. Бу эса уни ишлаб чиқариш қувватлари ҳажмининг қисқаришига, унинг таркибида иккиламчи дистиллатлар улушини ошиши ҳисобиға ўзгаришиға олиб келади. Буғ қозони ёқилгилари ишлаб чиқариш ҳажмларининг камайиши ушбу мақсадлар учун табиий газни қўллаш оқибатида компенсацияланади.

Буғ қозони ёқилгиларини қўллашдаги жиддий муаммо– улардаги олтингурутнинг юқори миқдори (ўртача кўрсаткич – 2,0% атрофида) дир. Ушбу ёқилгиларни ёқиш оқибатида йилиға 2 млн. тоннаға яқин олтингурут [ёқи 4 млн. тоннаға яқин олтингурут (IV) оксиди] атмосфераға ташланади (RF худуди). Бундай улкан миқдордаги олтингурут оксидларини ташлашни қискартиришни ҳам, оғир нефть қолдиқларидан олтингурут сакловчи бирикмаларни йўқотиш босқичини ҳам, мўри газларидан олтингурут оксидларини йўқотиш босқичини ҳам ҳал қилиш – мураккаб технологик ва муҳандислик муаммоларидир.

Ушбу муаммоларнинг қандайдир бир ечими бўлиб, нефтни қайта ишлашни «чуқурлаштириш» ва олтингурутли буғ қозони ёқилгиларини табиий газ билан алмаштиришға хизмат қилади.

2.3. Нефть мойлари

Нефддан олинадиган мойларнинг умумий миқдори улкан эмас, у нефтни қайта ишлаш ҳажмининг 1,5-2,0% ини ташкил қилади, бунда уларни олиш технологияси ёқилғи ишлаб чиқариш технологиясига нисбатан мураккаброқ ва кўп энергия талаб қилади.

Нефть мойлари номақбул қўшимчалардан тозаланган нефтнинг юқори қайновчи қовушқоқ фракцияларидир. Улар турли машина ва механизмларни суюқлик ёрдамида мойлашни таъминлаш учун, ҳамда бошқа саноат мақсадлари учун ишлатилади.

Умуман олганда, нефть фракцияларига бевосита ишлов бериб олинадиган базавий мойлар; эксплуатацион кўрсаткичларини яхшилаш учун присадкалар киритилган мойлар; кўп босқичли органик синтез ёрдамида индивидуал органик бирикмалардан олинган синтетик мойлар мавжуд.

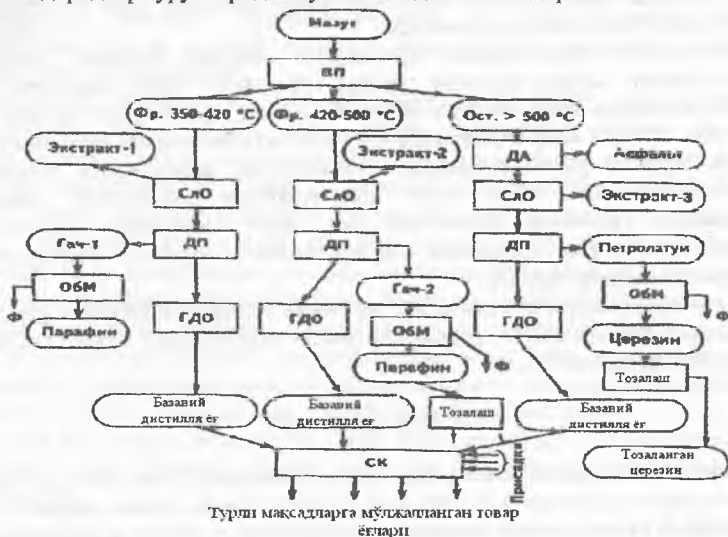
Нефть мойлари нефддан ажратиб олиш услуби бўйича (дистиллатли, қолдиқ, аралаш); тозалаш усули бўйича (ишқорлаб, кислота-ишқорли тозалаш, селектив тозалаш, адсорбцион тозалаш ва шу кабилар); қўлланилиш областлари бўйича (сурков ва махсус) синфланадилар.

Сурков мойлари индустриал, турбина, компрессор, трансмиссия, асбоб, мотор сурков мойларига бўлинади.

3.2-Расмда нефтни бирламчи дистилляциялаш қолдиғи мазутдан мой олиш йириклаштирилган схемаси кўрсатилган.

Одатда вакуумда хайдаб ундан икки дистиллат фракция– кам қовушқоқли (350 – 420⁰C) ва қовушқоқ (420 – 500⁰C) фракция ажратиб олинади [қолдиқ-гудрон (500⁰C дан юқори)]. Улардан мос равишда охир-оқибатда базавий

дистиллат мойлар (камқовушқокли ва қовушқок) ва базавий юқори қовушқокли қолдиқ мойлар ишлаб чиқарилади; булар асосида компаундлаш ва присадкалар киритиш йўли билан турли белгиланган мақсадлар учун мўлжалланган товар мойлар олинади. Истиллатлар ва қолдиқлардан базавий мойларни олиш технологиясининг мазмун – моҳияти – дистиллатларни номақбул қўшимчалар ва углеводородлар гуруҳларидан кўп босқичда тозалашдир.



2.2-расм. Нефть мойлари, парафинлари ва церезинлари олиш соддалаштирилган схемаси

ВХ – вакуумда ҳайдаш; ГТ – гидротозалаш; ДА – деасфальтлаш; $M_{сиз}$ – мойсизлантириш; СТ – селектив тозалаш; КС – компаундлаш станцияси; ДП – депарафинизация; Ф – филтратлар.

Қолдиқдан аввало асфальтенлар деасфальтизация (ДА) қилиб йўқотилади. Дистиллатлар ва деасфальтланган қолдиқ кейинги босқичда мойларда куйи қовушқоклик индекси, юқори коксогенлик берувчи номақбул юқори молекуляр ароматик бирикмалардан селектив эритувчилар билан тозалаш (селектив тозалаш – СТ) га учратилади. Шундан сўнг тозаланган маҳсулотлар н-алкан $C_{20}-C_{35}$ лар (гачлар) ва изоалканлар (C_{35} ва юқори) (петролатум) концентратларини ажратиб депарафинланади ва мойни куйи қотиш ҳароратлари таъминланади.

Яқунловчи босқич гидротозалашдир, бунда базавий мойлар тиниқлаштирилади (қолиб кетган смоласимон моддаларни гидрирлаб) ва улардан олгингугурт – ва азот сақловчи бирикмалар қисман йўқотилади. Шбу тозалашлар оқибатида базавий мойларда асосан нафтеноизопарафин углеводородлар ҳамда узун ён занжирли куйи молекуляр ароматик углеводородлар концентрланади.

Товар мойларни ассортименти базавий мойлар кимёвий таркибига боғлиқ бўлиб, ўз навбатида кимёвий таркиб – табиий нефть оғир қисмининг кимёвий таркиби билан белгиланади, чунки мойларни олиш жараёнида нефть углеводородлари кимёвий ўзгаришларга учрамайди ва мойлар учун фақат керакли бўлган углеводородлар концентрланади.

Товар мойларни тайёрлаш компаундлаш йўли билан яъни, дистиллат ва қолдиқ базавий мойларни аралаштириб, талаб қилинган қовушқоқлик ва қовушқоқлик индекси, чакнаш ҳарорати ва яна бир қанча сифат кўрсаткичлар бўйича саралаб олинади.

Мойларнинг эксплуатацион хусусиятлари бўйича нормаларини қониқтириш учун кўпинча модификацияловчи присадкалар киритиш йўли билан амалга оширилади. Функционал таъсири бўйича присадкалар миқдори ва уларнинг ассортименти мойнинг маркаси ва қўлланилиш области бўйича аниқланади, уларнинг мойдаги умумий миқдори 2 – 3% дан 15 – 17% гача яъни, ёқилгилар-дагига нисбатан деярли бир тартибга юқоридир.

2.4. Қаттиқ нефть маҳсулотлари

Қаттиқ нефть маҳсулотларига мой олишда нефтдан ажратиб олинadиган (парафинлар, церезинлар ва мумлар) ҳамда нефтнинг оғир фракцияларидан термокимёвий ўзгариш жараёнлари билан олинadиган маҳсулотлар (битумлар, кокс) киради.

Парафинлар– 350–420^oC (ёки 350–460^oC) фракция депарафинизация қилинганда ажратиб олинган гачларни мойсизлантириш йўли билан олинган, селектив тозалашдан ўтган маҳсулотлардир. Улар нормал тузилишли углеводородлар C₂₀-C₃₅ нинг концентрати бўлиб, ушбу углеводородларни 88 – 98% (масс.) гача ўзида сақлайди. Уларнинг ташки кўриниши– оқ қаттиқ кристалл масса углеводород таркибига ва тозалик даражасига боғлиқ ҳолда эриш ҳарорати 45 – 58^oC чегарада бўлади.

Парафинларни қўлланилиш соҳалари жуда кенгдир ва асосан термоқадоқлаш буюмлари, ювиш воситалари, пластикатлар, пластик сурков мойлари, полировкаловчи материаллар ва шу кабиларни ишлаб чиқаришларни ўз ичига олади.

Мойдан ва канцероген моддалардан тозалаш даражасига ва қўлланилиш соҳаларига боғлиқ ҳолда ГОСТ 23683-89 бўйича қуйидаги парафинлар ишлаб чиқарилади: юқори тозаланган (В₂-В₅); озик-овқат саноати учун (П₁-П₂) ва техник мақсадлар учун (Т₁, Т₂, Т₃ ва С).

Церезинлар ва мумлар– одатдаги ҳароратда қаттиқ бўлган, асосан юқори молекуляр изоалкан C₃₅-C₅₅ ларни n-алканлар билан ҳамда шунча углерод атомли ён узун занжирли нафтеноароматик углеводородлар аралашмасидан иборат моддалардир. Таркибнинг бундай ўзига хослиги оқибатида улар майда кристаллик тузилишга эга бўлиб, парафинларга нисбатан кўпроқ пластикдир.

Церезинлар– гудрон деасфальтизати депарафинизация қилинган, ажратиб олинadиган петролатумни мойсизлантириш натижасида олинади. Улар асосан

консистент сурков мойлари ва мастиклар ҳамда қават—қават қоғозлар ва картонлар (нам ўтказмайдиған юпқа қатлам вужудга келтириш учун) ишлаб чиқаришда қўлланилади. Церезин намга чидамлиликини ошириш учун керамик изоляторларга шимдирилади. Сўнги вақтда улар парафин ва қуйи молекуляр полимер материаллари билан аралашма ҳолида махсус композицион тузилмалар (кемаларни стапеллардан сувга тушириб юбориш, ўсимлик пайвандланган ерларини герметизациялаш, эритиб олинган моделларни тайёрлаш ва шу кабилар) олишда кенг қўлланилишга эга бўлмоқда.

Умумий вазифаларни бажаришга мўлжалланган церезинлар гидротозалаш йўли билан озик-овқат маҳсулотлари (пишлоқлар) нинг юзини қопловчи сифатида хизмат қилувчи композицияларда қўлланилувчи чуқур тозаланган оқ рангли церезинлар олиниши мумкин.

Нефть мумлари— хона ҳароратида қаттиқ моддалар бўлиб, ўз таркибида 40 дан 70% (масс.) гача изоалканлар ва циклан углеводородларни сақлайди ва ўз хоссалари бўйича маълум даражада асалари мумига ўхшайди.

Уларни ишлаб чиқариш технологияси церезинларникига яқиндир. Мумлар химоя қопламаси (ЗВ-1, ЗВ-2), резина юмшаткичи ва резинотехник буюмлар антиоксиданти сифатида қўлланилади.

Вазелинлар— церезин билан аралашмаси ёки петролатумни мой билан (суюлтириш) аралашмаси ҳолида ишлаб чиқарилади. Тозалик даражаси ва қўлланилиш соҳаси бўйича медицина вазелинлари ва конденсатор вазелинларини фарқлайдилар.

Медицина вазелини— бу петролатумнинг мой билан аралашмаси бўлиб, сульфат кислота билан ва гупрок билан яна қўшимча тозаланган. Парафинни парфюмерия мойидаги тозаланган церезин билан эритмаси ҳолида ҳам ишлаб чиқариш мумкин. У медицина асбобларини коррозиядан сақлашда кремлар, мазлар, помадалар ва гримлар учун компонент сифатида ишлатилади.

Конденсатор вазелини (петролатум асосида)— электр конденсаторларини шимдириш ва тўлдириш учун ишлатилади.

Пластик сурков мойлари — нефть маҳсулотларини ҳар бир истеъмолчи учун керак бўлган хоссани юзага келтирувчи қуюқлаштирувчилар ва бошқа моддалар билан композицион аралашмасидир.

Қўпчилик пластик сурков мойларини асоси — минерал мой, хлор-, фтор-ёки кремнийорганик бирикмалар ҳамда айрим мураккаб эфирлардир.

Пластик хусусиятларни бериш учун асосга қуюқлаштиргичлар (совунлар) ва тўлдиргичлар (графит, бўёқ модда) қўшилади.

Қандай қуюқлаштирувчи модда ишлатилганлигига қараб сурков мойлари мос равишда кальцийли, натрийли, литийли, барийли, алюминийли ва углеводородли сурков мойлари бўлиши мумкин.

Ҳамма пластик сурков мойлари ГОСТ бўйича 4 гуруҳ— антифрикцион, химоя, зичлаштириш ва контакт пластик сурков мойлари гуруҳига киритилган.

Битумлар— одатий ҳолатда ярим қаттиқ ва қаттиқ ҳолатда бўлган маҳсулотлар бўлиб, асфальтенлар, смолалар ва мойнинг коллоид аралашмасидир. Уларни олиш хом-ашёси бўлиб нефтни бирламчи ҳайдаш маҳсулотлари — гудронлар ва нефть қолдиқларини иккиламчи қайта ишлаш

маҳсулотлари (мой ишлаб чиқариш жараёни экстрактлари, крекинг –қолдиқлар) хизмат қилади; уларда юқори молекуляр ароматик бирикмалар, смолалар ва асфальтенлар концентрланган.

Шундай қилиб, нефтни ундан битум олишга яроқли ёки яроқли эмаслиги–ундаги смолалар ва асфальтенлар миқдори билан белгиланиб, қуйидаги ЪашНИИ НП формуласи билан аниқланади:

$$A + C - 2\Pi > 0 \quad (6.1)$$

бу ерда А, С ва Π – нефтдаги асфальтенлар, смолалар ва парафинни мос равишдаги миқдори, % (масс.).

Агарда тенгсизликни чап қисми нолдан кичик бўлса, нефть яхши сифатли битум олиш учун нобоп ҳисобланади.

Битумлар олиниш услублари бўйича (қолдиқли, оксидланган ва компаундланган) ва қўлланилиш соҳалари бўйича (йўл қурилиш ва махсус мақсадлар учун) синфланадилар.

Нефть кокслари. Кокс ёки концентрланган нефть углерод–асфальтенлар, смолалар ва конденсирланган юқори молекуляр ароматик углеводородларни термик парчаланишининг якуний зичлашиш маҳсулотидир. Коксдаги асосий элементларнинг миқдори: углерод – 90 – 97, водород – 2 – 7, олтингугурт 0,8 – 5% дир.

Кокс оғир нефть қолдиқлари (гудронлар) ни турли технологик услублар билан 450–520⁰С да термик парчалаб олинади ва мос равишда турли сифатдаги гудронни коксланувчанлик даражаси C_k (1,1 дан 2,0 гача) га тенг бўлган чиқиш миқдорига эга бўлади.

Кокс олишнинг куб усули катта сифимли кубларда бир марта тўлдирилган гудронни парчалашга ва ҳосил бўлган кокс «пирог» ни тушириб олишдан иборатдир. Ушбу усул коксни максимал чиқиш ($C_x = 2,0$) билан энг яхши сифатда бўлишига имкон беради.

Иситилмайдиган камераларда аста-секин кокслаш усулида гудрон қувурли печда аввалдан иситиб олинади. Бу усул жаҳон бўйича энг оммавий тус олган, деярли ҳамма давлатларда (ишлаб чиқарилаётган ҳамма нефть коксининг 90-98%) энг массивийдир. Коксининг чиқиш миқдори $C_k=1,6$ гачадир ва сифати бўйича у куб коксдан ёмонроқдир. Гудронни 550-600⁰С гача иситилган микросферик кокс қайнар қатламидаги узлуксиз кокслаш жараёни кокслаш суюқ маҳсулотларини максимал чиқишини таъминлайди; мос равишда коксининг чиқиши 1,2 C_k га тенг, шу билан биргалиқда куқун ҳолатдаги кокс қуйи сифатга эга ва шу боис энергетик ёқилғи сифатида ишлатилади.

Нефть кокслари алюминий эритиб олишда анодли ванналарни тайёрлашда, электролитик пўлат, алюминий, магнийларни олишдаги графитланган электродларни, ферроқотишмалар, кремний ва кальций карбид ишлаб чиқаришларда ишлатилади.

Коксининг маркалари уларни олиниш технологияси ва қўлланилиш областларига боғлиқ ҳолда белгиланган: крекинг-қолдиқ- ва пиролиз смолалари куб кокси – КНКЭ, КНПЭ, КНПС ва КН (КН – нефть кокси, КЭ – крекингли, электродли, ПЭ– пиролизли, электродли, ПС– махсус пиролизли); аста-секин

кокслаш кокси КЗ-25, КЗ-6 ва КЗ-0 (мос равишда бўлақларининг ўлчамлари 25 мм дан юкори, 6-25 мм ва 0-6 мм).

Кукун ҳолидаги кокс (микросферик) энергетик ёқилги сифатида ишлатилади.

Нефть кокслари алюминий эритишда, анод ванналарини тайёрлашда, электролитик пулат, алюминий, магнийни олишдаги графитланган электродларни, темир қотишмалари, кремний- ва кальций карбидни ишлаб чиқаришда қўлланилади.

2.5. Махсус қўлланишли бошқа нефть маҳсулотлари

Ушбу гуруҳ нефть маҳсулотларининг ассортименти жуда кенг ва шу боис улардан асосийлари – нефть асосидаги эритувчилар, ёритиш керосинлари, суюқ парафинлар, мойловчи-совитувчи суюқликлар ва техник углеводород ҳақида қисқача маълумот билан чегараланамиз.

Нефть асосидаги эритувчилар. Улар учун стандарт бўйича бир умумий ном – Нефрас номи берилган.

Ҳамма эритувчиларни қўлланилиш областлари бўйича саноат (технологик) ва маишийга бўлиш мумкин.

Саноат эритувчиларга қуйидагиларни киритиш мумкин: петролей эфири, резина саноати бензини, уайт-спирт, техник мақсадлар учун бензин, экстракцион бензин, сольвент, этиленни полимеризациялаш учун эритувчи, индивидуал углеводородлар, пропан ва изобутан, бензол ва толуол, нормал алканлар (гексан, гептан, октан), инсектицидлар учун эритувчилар, пропеллентлар.

Ёритувчи керосин. Пиликли асбоблар (ёритгич лампалар ва фонарлар, керосинкалар ва керогазлар) да ва примусларда қўлланилувчи маиший ёқилги кўринишларидан биридир. Унга қўйилган энг аҳамиятли талаблардан бири – фитиль ёки капсуль (примус)да тикин ҳосил бўлмаслигини таъминловчи минимал курум ҳосил қилиш қобилиятидир.

Суюқ парафинлар. Углерод атомлари сони 10 дан 20 гача бўлган, хираланиш ва қотиш ҳароратларини пасайтириш мақсадида дизель ёқилгисининг тўғридан-тўғри фракциясидан ажратиб олинган нормал алканларнинг аралашмасидир. Суюқ парафин ё карбамид билан (н-алканларни карбамид билан қаттиқ комплекс – аддукт ҳосил қилиш хусусияти) ёки н-алканларни синтетик цеолитларда адсорбциялаб ажратиб олинади.

Суюқ парафинлардаги н-алканлар йиғинди концентрацияси карбамид усулида 96 – 97% (масс.) ни, адсорбцияда эса 98 – 99% (масс.) ни ташкил этади. Қўшимчалар – ароматик углеводородлар (0,5 – 1,5%) ва бошқа углеводородлардир.

Суюқ парафинларни асосий қўлланилиш областлари – бу микробиологик синтез (оксил – витаминли концентратлар – ОВК ни олиш), нефтькимё синтези (ювиш воситалари учун синтетик ёғ кислоталар ва олий ёғ спиртлар ишлаб чиқариш, олий олефинларни олиш ва бошқалар), ҳамда турли мақсадлар учун

абсорбентлар ва десорбентлар олиш. Охириги ҳолда суюқ парафин аниқ ректификацияга учратилади ва керакли фракция ажратиб олинади.

Мойловчи-совитувчи суюқликлар (МСС). МСС ни асосий қўлланилиши метални қирқишда ҳосил бўлаётган иссиқликни илиб олиш, металлларга ишлов беришни осонлаштириш ва ишлов бераётган инструментнинг металлрни қирқишда ҳамда уларни прокатида катта кучланиш вужудга келиши (масалан, токар станогида металл қирқилганда қиринди олинаётган нуқтада ҳарорат 1500°C га ва босим 4000 Па га етиши мумкин) оқибатида ейилишдан ҳимоялаш.

Уч типдаги МСС лар мавжуд, булар – мойли, сув-мойли ва сувли.

Техник углерод (аввалги номи – қурум) – бу углероднинг юқори дисперсли концентрати бўлиб, резинотехник буюмлар ва шиналарда – тўлдирувчи сифатида, лак-бўёқ ва полиграфия саноатида – қора пигмент сифатида, поргловчи моддалар, рентгенографик контраст кукунлар ва шу кабилар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Техник углерод ишлаб чиқариш хом ашёси сифатида нефтни қайта ишлаш иккиламчи дистиллатлари бўлмиш юқори ароматлаштирилган (ароматикалар – $80-85\%$ гача), юқори қайновчи ($360-450^{\circ}\text{C}$) дистиллатлар хизмат қилади.

Техник углерод олишнинг асосий услуги – печли бўлиб (умумий ишлаб чиқаришнинг 90% ини ташкил қилади), унда хом-ашё махсус реактор-печларда $1200-2000^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилади ва жуда кам вақт ($0,01-0,07\text{ с}$) ичида дисперс углерод ҳосил қилиб парчаланadi. Хом-ашё таркиби ва технологик режимга боғлиқ ҳолда техник углерод таркибига қуйидагилар қиради: углерод [$90-99\%$ (масс.)], водород ($0,3-0,8\%$), хемосорбиланган кислоталар ($0,1-7,0\%$), олтингугурт ($1,5\%$ гача) ва минерал қўшимчалар ($0,5\%$ гача).

Техник углероднинг сифат кўрсаткичини аниқловчилари – солиштирма юза ($\text{м}^2/\text{г}$), мой сиғимини баҳоловчи заррачалар структуравийлиги ($\text{см}^3/\text{г}$) ва дисперсликдир.

III БОБ. НЕФТЬ ВА НЕФТЬ МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

Нефтни, унинг фракцияларини ва охирги нефть маҳсулотларини физик-кимёвий хоссаларига уларни физик хоссаларини характерловчи ва уларни кимёвий таркиб билан боғлиқлигини, яъни нефть маҳсулоти истеъмолчи томонидан ишлатилганда ўзини қандай тутишини аниқловчи химмотологик хоссаларини киритадилар.

3.1. Нефть ва нефть маҳсулотларининг физик хоссалари

3.1.1. Нефть фракцияларининг характеристик қайнаш ҳароратлари

Нефть ва унинг фракциялари индивидуал моддалар эмас, балки турли углеводородлар ва улар бирикмаларининг мураккаб аралашмаси бўлганлиги боис, нефть фракциялари белгиланган ҳароратда эмас, балки ҳароратлар оралиғида қайнайдилар. Шунга боғлиқ ҳолда ҳисоблашларда ўртача қайнаш ҳарорати тушунчасидан фойдаланадилар. Ўртачалаштириш услубига боғлиқ ҳолда қуйидаги қайнаш ҳароратларини фарқлайдилар: ўртача-ҳажмий ($t_{\text{ур.ҳажм}}$), ўртача-молекуляр ($t_{\text{ур.мол}}$), ўртача массавий ($t_{\text{ур.масс}}$), ўртача-кубик ($t_{\text{ур.куб}}$), ва ўртача-ўрталаштирилган ($t_{\text{ур.ўр}}$). Ушбу қайнаш ҳароратларининг қийматлари қуйидаги тенгламалардан аниқланиши мумкин:

ўртача-ҳажмий қайнаш ҳарорати

$$t_{\text{ур.ҳажм}} = \frac{V_1 t_1 + V_2 t_2 + \dots + V_n t_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (3.1)$$

ўртача-массавий қайнаш ҳарорати

$$t_{\text{ур.масс}} = \frac{G_1 t_1 + G_2 t_2 + \dots + G_n t_n}{G_1 + G_2 + \dots + G_n} \quad (3.2)$$

ўртача-молекуляр қайнаш ҳарорати

$$t_{\text{ур.мол}} = \frac{N_1 t_1 + N_2 t_2 + \dots + N_n t_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}, \quad \text{ёки } t_{\text{ур.мол}} = \sum \chi_i t_i \quad (3.3)$$

бу ерда $\chi_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$, $N_i = \frac{G_i}{M_i}$

ўртача-кубик қайнаш ҳарорати

$$t_{\text{ур.куб}} = \sum_i^n \left[\varphi_i (t_i + 273)^{1/3} \right]^3 - 273 \quad (3.4)$$

ўртача-ўрталаштирилган қайнаш ҳарорати

$$t_{\text{ур.ўр}} = \frac{t_{\text{ур.ўрт}} + t_{\text{ур.куб}}}{2} \quad (3.5)$$

бу ерда G_1, G_2, \dots, G_n – айрим фракциялар массалари (ёки % (масс.)); V_1, V_2, V_n – айрим фракция (ёки % (ҳажмий.)); N_1, N_2, N_n – айрим фракциялар моллари (ёки % (мол.)); M_i – айрим фракциялар молекуляр массаси; t_1, t_2, t_n, t_i – фракциялар қайнаш ҳароратлари ўртача арифметик қийматлари, $^{\circ}\text{C}$; χ_i – топ фракциялар микдори, молли улушларда; φ_i – компонентнинг ҳажмий улуши.

Ўртача-ҳажмий қайнаш ҳарорати ($t_{\text{ур.ҳажм.}}$) ГОСТ бўйича ҳайдаш амплумотларидан энг оддий аниқланади:

$$t_{\text{ур.ҳажм.}} = \frac{t_{10\%} + t_{30\%} + t_{50\%} + t_{70\%} + t_{90\%}}{5} \quad (3.6)$$

Ҳажмий ҳайдаш эгри чизиги йўқлигида $t_{\text{ур.ҳажм.}}$ ни фракцияни 50% ини қайнаб чиқиш ҳароратига тенг ҳарорат деб тахминан баҳолаб, ҳақиқий қайнаш ҳарорати эгри чизигидан фойдаланиш мумкин. Тор фракциялар учун $t_{\text{ур.ҳажм.}}$ ни фракциянинг бошланғич ва охири қайнаш ҳароратларининг ўртача арифметик ғиймати сифатида аниқлаш мумкин. Характеристик қайнаш ҳароратларни, мислус иловаларда бериладиган графикдан, ГОСТ бўйича ҳайдаш эгри чизиги энчи бурчагини $t_{\text{ур.ҳажм.}}$ га боғлиқ ҳолда аниқлаш мумкин.

3.1.2. Ўртача қайнаш ҳарорати

Қайнаш ҳарорати— кўпчилик моддаларни тавсифлаб берувчи муҳим физик катталиқдир. Бироқ у нефть ва нефть фракциялари учун талабчан тушунчаси бўйича қўлланилиши мумкин эмас, чунки нефть ва унинг фракциялари жуда кўп микдордаги углеводородлар ва бошқа кимёвий бирикмаларнинг аралашмасидир, уларни ушбу индивидуал моддаларга ажратиш мумкин эмас.

Нефтни фракцион таркиби аниқланаётганда нефть таркибидаги индивидуал моддаларни қайнаб чиқиш ҳароратлари дискрет катори «ҳақиқий» (ўртача) қайнаш ҳароратлари (ХҚХ) билан уни қайнашидаги нефть фракцияларини чиқиш микдори билан монотон эгри чизикли боғланиши билан алмаштирилади (ХҚХ бўйича нефтни таркиби). Ушбу ХҚХ монотон эгри чизиги охири сон тажриба нуқталари бўйича қурилиб, бунда ҳар бир нукта фракция ажратиб олинаётган баҳада белгилаб қўйиладиган катта гуруҳ углеводородларининг қандайдир ўртача қайнаш ҳароратини ифодалайди.

Технологик ҳисоблар учун нефтнинг фракцион таркиби фиксирланган (имитирланган) қайнаш ҳароратли компонентларнинг дискрет катори билан шундай кўрсатилиши лозимки, ушбу ҳароратлар бўйича уларнинг бошқа физик хоссаларини аниқлаш мумкин бўлсин.

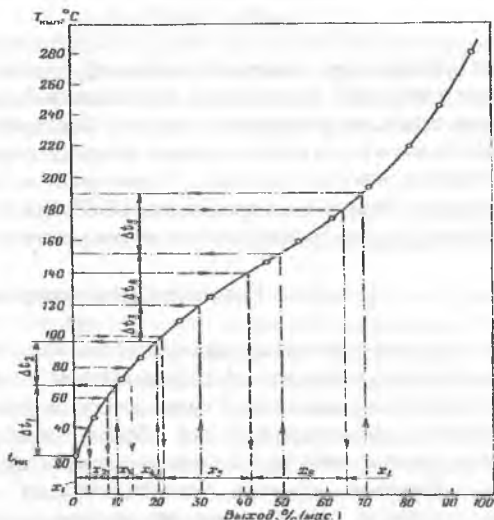
Бунинг учун ўртача қайнаш ҳарорати деган тушунчадан фойдаланадилар. Одатда ўртача қайнаш ҳарорати катталиги билан қайнаш интерваллари 100 лаб градусларни ташкил килувчи бутун нефть ёки ундан олинган нефть маҳсулоти эмас, балки ХҚХ эгри чизиги бўйича ҳамма қайнаш интервалига доир уларнинг бўлинган тор фракциялари (шартли компонентлари) тавсифланади.

Ушбу бўлиш уч услубда амалга оширилади (3.1- расм).

• ҳарорат шкаласи бўйича; бунда ҳар бир тор фракция учун қайнаб чиқиш интервали сўралади (одатда 10—20⁰С) ва абсцисса ўқи бўйича уларнинг чиқиш микдорлари — X_1 - X_2 - X_3 ва бошқалар. Бундай услуб ХҚХ эгри чизиги 100-150⁰С дан ортик қайнаб чиқиш интервалларини ўз ичига олганда қулайдир.

• фракцияни чиқиш микдори шкаласи бўйича. Бунда ҳар бир тор фракциянинг чиқиш микдори [одатда 5-10% (масс), % (ҳажм.) ёки % (молли)] — фракциянинг чиқиш микдори қандай бирликда ифодаланишига боғлиқ ҳолда]

сўралади ва ордината ўқи бўйича уларни қайнаб чиқиш интерваллари: Δt_1 , Δt_2 , ва хоказолар аниқланади.



3.1-расм. ХҚХ эгри чизигини шартли компонентлар билан кўрсатилиши (0– тажрибавий нукталар; пунктир–қайнаш ҳарорати шкаласи бўйича тор фракцияларга бўлиш; штрих-пунктир–фракцияларни чиқиш миқдори бўйича тор фракцияларга бўлиш).

Бундай услуб ХҚХ эгри чизиги $100 \text{--} 150^\circ\text{C}$ дан кам бўлган қайнаб чиқиш ҳароратлар интервалини ўз ичига олиб, қулайдир.

• ХҚХ бўйича фактик фракцияларни олиш нукталари бўйича таркиб тажрибавий аниқланганда, фракцияларни ҳароратий интервали ҳам, уларни чиқиш миқдори ҳам маълум бўлганда қўлланилади.

Ҳар бир бундай фракцияни кейинчалик нефтли аралашманинг шартли компоненти деб қаралади. Ушбу ҳолда таркиб– ўз физик хоссаларига эга ушбу компонентларнинг дискрет аралашмаси сифатида ифодаланади. Бундай хоссалардан биринчиси – ўртача қайнаш ҳароратидир.

20°C дан кам интервалга эга бўлган тор фракциялар учун катта бўлмаган хатолик билан ўртача қайнаш ҳарорати берилган тор фракциянинг бошланғич ва охириги қайнаш ҳароратининг ўртача арифметик қийматлари каби ҳисоблаш мумкин.

Умумий ҳолда эса, агарда бир шартли компонентни қайнаб чиқиш чегарасидаги ХҚХ эгри чизиги каттарок эгилишга эга бўлса, ушбу ҳароратни ўртача аддитивликдек аниқлайдилар:

$$t_{pp} = (t_1 \Delta n_1 + t_2 \Delta n_2 + \dots + t_n \Delta n_n) / (\Delta n_1 + \Delta n_2 + \dots + \Delta n_n) \quad (3.7)$$

бу ерда: t_1, t_2, \dots, t_n – тор фракциянинг қайнаб чиқиш интервалидаги оралик ҳароратлар, $^{\circ}\text{C}$; $\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_n$ – тор фракция чегарасидаги ушбу оралик ҳароратларга мос ҳолдаги чиқиш миқдори.

Фракцияларнинг чиқиш миқдорлари $\Delta n_1, \Delta n_2$ ва шу кабилар массавий молли ёки ҳажмий улушларда (% ларда) ва шунча мос равишда ўртача қайнаш ҳарорати катталиклари ўртача массавий (t_{yp}), ўртача мольли (t_{yp}) ва ўртача ҳажмий (t_{yp}^x) бўлади.

3.1.3. Зичлик

Нефтьлар ва улар тор фракцияларининг зичлигини абсолют ва нисбий катталикларда ифодалаш қабул қилинган.

Абсолют зичлик – нормал ҳарорат (20°C) да бирлик ҳажмнинг массаси бўлиб, $\text{кг}/\text{м}^3$ ёки $\text{г}/\text{см}^3$ да ўлчанади.

Нисбий зичлик – ўлчамсиз катталик бўлиб маълум ҳароратлардаги нефть маҳсулотни зичлигини сувникига нисбати билан ифода этилади:

$$\rho_{tc}^n = \frac{\rho_n^n}{\rho_c^c} \quad (3.8)$$

бу ерда: ρ_{tc}^n – нисбий зичлик; ρ_n^n – t_n ҳароратдаги нефть маҳсулотининг зичлиги, $\text{кг}/\text{м}^3$ ($\text{г}/\text{см}^3$); ρ_c^c – t_c ҳароратдаги сувнинг зичлиги, $\text{кг}/\text{м}^3$ ($\text{г}/\text{см}^3$).

Россияда ва Ўзбекистонда $t_H = 20^{\circ}\text{C}$ ва $t_c = 4^{\circ}\text{C}$ қабул қилинган, шу боис нисбий зичлик ρ_4^{20} деб белгиланади. Ушбу ҳолда абсолют ($\text{г}/\text{см}^3$ да) ва нисбий зичликлар миқдоран бир хил қийматга эгадир, чунки сувнинг 4°C даги зичлиги 1 га тенгдир. АҚШ да t_H ва t_c қийматлари 60°F ($15,6^{\circ}\text{C}$) ва шу боис нисбий зичликни ρ_{15}^{15} деб белгилайдилар. Зичликлар ўзаро қуйидаги муносабат билан боғланган:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0,0035}{\rho_4^{20}} \quad (3.9)$$

АҚШ да ва бошқа давлатлар илмий адабиётида нефть маҳсулотларини зичлик ўлчови сифатида градусларда ўлчанувчи API қабул қилинган ва кенг қўлланилади. У ρ_{15}^{15} билан қуйидагича боғланган:

$${}^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5 \quad (3.10)$$

ёки жадвал формада:

ρ_{15}^{15}	1,075	1,00	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65
${}^{\circ}\text{API}$	0	9,5	16,5	24,5	34	44,5	56,5	69,5	84,5

Углеводородли ва бошқа газлар учун 20°C даги нисбий зичлик қилиб газ зичлигини ўша ҳароратдаги ҳаво зичлигига нисбати қабул қилинади, яъни:

$$\rho_{20(t_1)}^{20} = \frac{\rho_{(t_1)}}{\rho_{(t_2)}} \quad (3.11)$$

Нефть ва унинг тор фракциялари зичлиги ($\text{г}/\text{см}^3$ да) ни ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги маълум қизикли тенглама билан ифодаланади:

$$\rho' = \rho^{20} - \alpha(t - 20) \quad (3.12)$$

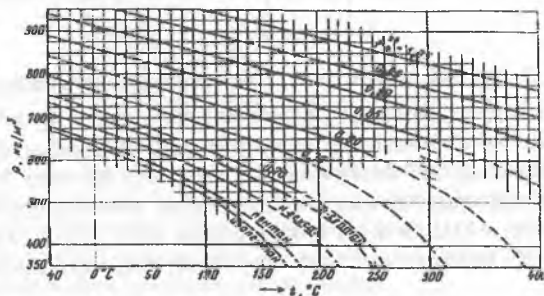
бу ерда: ρ' ва ρ^{20} - мос равишда берилган ҳарорат t даги ва 20°C даги зичликлар, г/см^3 ; α - ҳароратий коэффициент (ГОСТ 3900-47 бўйича жадваллардан топилади); $\alpha - \rho^{20}$ га чизикли боғланган ва шу боис уни куйидаги тенглама билан ҳисоблаш осондир:

$$\alpha = 0,000903 - 0,00132(\rho^{20} - 0,7) \quad (3.13)$$

(3.10) ва (3.11) тенгламалар $0-150^\circ\text{C}$ ҳарорат ва $\rho^{20} 0,7 \div 1,0 \text{ г/см}^3$ интерваллари учун ўринлидир (хатолик 5-8% ни ташкил қилади). Ундан кенгрок ҳароратлар интервали (300°C гача) да ва камрок хатолик (3% гача) билан зичлик (кг/м^3 да) ни ҳароратга боғлиқлигини Богомолов А.И. ва бошқа муаллифлар топган куйидаги формула бўйича ҳисоблаш мумкин.

$$\rho' = 1000\rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}}(t - 20) - \frac{[t - 1200(\rho_4^{20} - 0,68)]}{1000}(t - 20) \quad (3.14)$$

Қўллаш қулай бўлган зичликни ҳароратга боғлиқлик графиги 3.2-расмда келтирилган.



3.2-расм. Нефть маҳсулотлари зичлигининг ҳароратга t га боғлиқлиги (эгри чизикдаги рақамлар – нисбий зичлик ρ_4^{20})

Зичлик тажриба йўли билан куйидаги стандарт усуллар (ГОСТ 3900-85) бўйича аниқланади: ареометр билан (гидростатик); пикнометр билан; пикнометрик стандарт усул билан (ГОСТ 17310-81).

Зичликни ҳисоблашнинг эмпирик формулалари (ГрозНИИ, БашНИИ НП) ҳам кенг қўлланилади.

Нефть ва унинг тор фракциялари улар кимёвий таркибларининг билвосита тавсифномаларидир, чунки асосий уч гуруҳ углеводородлар парафин, нафтен ва ароматик (ва мос равишда улар асосидаги гетероатомли бирикмалар) ларнинг зичликлари анчагина фарқланадилар, аралашманинг зичлиги эса массалар бўйича аддитивлик қоида сига бўйсунди, яъни:

$$(\rho_4^{20})_{арал} = (\rho_4^{20})_{пр} + (\rho_4^{20})_{нф} \chi_{нф} + (\rho_4^{20})_{ар} \chi_{ар} \quad (3.15)$$

бу ерда: $(\rho_4^{20})_{арал}$, $(\rho_4^{20})_{пр}$, $(\rho_4^{20})_{нф}$ ва $(\rho_4^{20})_{ар}$ – мос равишда аралашмани, парафин, нафтен ва ароматик углеводородларни нисбий зичликлари; $\chi_{пр}$, $\chi_{нф}$, ва $\chi_{ар}$ – мос гуруҳ углеводородларини бирдан массавий улушлари.

Зичлик (абсолют ёки нисбий) катталиги нефть фракциялари физик-кимёвий хоссаларининг кўпчилиги кўрсаткичларини ҳисоблаб аниқлашда таянч параметрлардан биридир.

Нефть маҳсулотлари буғларининг зичлиги нормал шароитларда бир моль молда буғларининг нисбий ҳажми катталигини тескариси деб аниқланади ($M_{yp}/22,4$), нормал шароитдан фарқли бўлганда эса қуйидаги формула билан аниқланади:

$$\gamma_6 = 11,8 M_{yp} P/T \quad (3.16)$$

бу ерда M_{yp} – нефть маҳсулотини ўртача молли массаси; P – босим, атм.; T – абсолют ҳарорат, К.

3.1.4. Молли масса

Нефть учун ва ҳаттоки унинг тор фракциялари учун «Молли масса» тушунчасини ўз туб маъноси бўйича қўллаб бўлмайди, чунки нефть фракциялари (нефтни ўзи ҳам) юзлаб (минглаб) углеводородлар ва уларнинг бирикмаларидан ташкил топган.

Шу вақтнинг ўзида молли масса кимёвий бирикмаларнинг энг муҳим характеристикасидир ва шу боис нефть ва унинг фракциялари учун «ўртача молли масса» катталигидан «ўртача» сўзи тушириб қолинган ҳолда фойдаланилади.

Буни ҳисобга олган ҳолда нефть фракцияларининг молли массаси икки параметр– фракциянинг ўртача қайнаш ҳарорати ва унинг гуруҳ кимёвий таркибига боғлиқ бўлиб қолади.

Молли массани тажрибавий аниқлаш

Нефть фракцияларини молли массасини тажриба йўли билан аниқлаш Рауль-Вант-Гофф қондаси бўлмиш осмотик босимини эритмадаги молда молли концентрацияга тўғри пропорционал боғланганлигига асосланган.

Осмотик босим ўз навбатида эритмалар қотиш нуктасининг пасайиши ва улар қайнаш нуктасининг кўтарилиши каби осон аниқланадиган катталикларга тўғри боғланишдадир.

Нефть маҳсулотлари учун эритувчи (бензол ёки нафталин) ни унга нефть маҳсулоти намунаси қўшилгандаги қотиш ҳароратни ўлчашга асосланган криоскопик усул қўлланилади.

Бензол қўлланилганда Бекман асбоби (сув ҳаммомига ўрнатилган Бекман термометри пробирка) дан фойдаланилади.

Авваламбор 25 мл тоза бензолнинг қотиш ҳарорати аниқланади, сўнг эса нефть маҳсулоти намунаси (намуна 0,16 дан 0,5 г гача бўлиши мумкин) билан 25 мл бензол аралашмасиники аниқланади. Нефть маҳсулотининг молли массасини қуйидаги формула билан топадилар:

$$M = 5,12 \cdot 1000 a/b\Delta t \quad (3.17)$$

бу ерда a – нефть маҳсулоти намунаси, г; b – бензол массаси, г; Δt – тоза бензол билан бензолдаги нефть маҳсулоти эритмаси қотиш ҳароратлари фарқи (депрессия); 5,12 – бензолнинг криоскопик доимийси.

Нафталин эритувчи сифатида оғир (қорамтир) нефть фракциялари учун қўлланилади, депрессияни аниқ ўлчаш учун эса термopара ишлатилади

Нефть фракцияларининг молли массаси қийматларини тажриба йўли билан олишда маълум мураккаблик ва қийинчилик (айниқса нефтнинг сони кўп бўлган ёки фракцияси бўлмаётгандаги тор фракцияларида) молли массани аниқлашнинг ҳисоблаш усулларини қидиришни стимуллади.

Ушбу усулларидан энг кўп тан олинганлари қуйидаги эмпирик формулалардир.

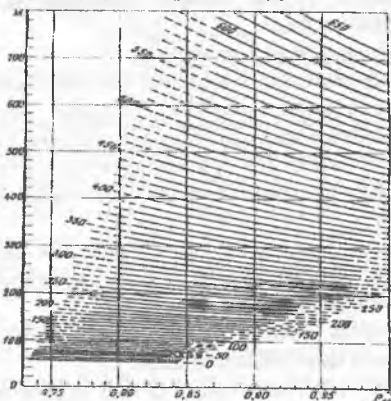
Б.П. Воиновнинг соддалаштирилган (3.18) ва аниқлаштирилган (3.19) формулари:

$$M=60+0,3t+0,001t^2 \quad (3.18)$$

$$M=(7K-21,5)+(0,76-0,04K)t+(0,003K-0,00245)t^2 \quad (3.19)$$

бу ерда t – фракцияни ўртача қайнаш ҳарорати, °C; K – парафинланганлик фактори.

(3.18) – формула фақат парафин углеводородлар учун ўринлидир. (3.19) – формула кўпроқ универсал ва тажрибавий натижаларга нисбатан ўртача 3 – 5% (нисбий) фарқланувчи натижалар беради. Бироқ, парафинли нефтларнинг 10-градусли тор фракциялари учун унинг аниқлиги юқорироқ [фарқланиши – 2% (нисб.)], олтингургуртлилар учун эса – қуйи [5,4 - % (нисб.)]. Тор фракция қайнаш интервалларини 10-25% га етади. (3.19) – формула шахсий ва бошқа ЭХМ қўллаш орқали амалга оширилган дастурланган ҳисоблар ҳолида қулайдир. Ушбу формула ёрдамидаги одатдаги «кўл» ҳисобларини бажаришда меҳнат сарфини қискартириш учун 3.3-расмда кўрсатилган.



3.3-расм. Нефть маҳсулотлари ва улар фракциялари ўртача молекуляр массаси M ни аниқлаш графиги (эгри чизикдаги рақамлар – фракцияларнинг ўртача қайнаш ҳарорати, °C).

Баш НИИ НП формуласи :

$$M=(160-5K) - 0,075t + 0,000156Kt^2 \quad (3.20)$$

Ушбу формула олтингургуртли нефтнинг 10-градусли фракциялари учун олинган. Улар учун Воинов формуласига нисбатан аниқроқ натижаларни

беради. Юқориди келтирилган (3.19, 3.20) – формулалар кимёвий таркибни тавсифловчи параметр сифатида парафинлилик фактори (зичлик) намоён бўлади. Хершер Р. ва бошқа ҳаммуалифлар томонидан олинган формулада бундай параметр сифатида нурни синдириш коэффициентини қўлланилган:

$$lgM=1,939436+0,0019764t+lg(2,1500-n_d^{20}) \quad (3.21)$$

бу ерда n_d^{20} – нур синдириш кўрсаткичи.

Молли масса– аддитив катталиқ эканлиги маълум ва у турли фракциялар аралашмаси учун аралашма компонентлари йиғиндисини аралашмадаги ўша компонентлар моллари сонлари йиғиндисига нисбати каби қилиб ҳисоблаб топилиши мумкин:

$$M_{арал}=(m_1+m_2+...+m_n)/(m_1/M_1+m_2/M_2+...+m_n/M_n) \quad (3.22)$$

бу ерда m_1, m_2, m_n – компонентлар массаси, кг(г); M_1, M_2, M_n – худди ўша компонентларнинг молли массалари. Ушбу формуладан одатда олинган дистиллатларни молли массалари маълум бўлсагина нефтнинг молли массаси ҳисобланади.

3.1.5. Қовушқоқлик

Қовушқоқлик– суюқлик ёки газларда икки қўшни қатламни бир-бирига нисбатан силжишига қаршилиқ қилиш хусусиятидир. Ушбу хосса айрим ҳолларда суюқлик ёки газни ички ишқаланиши деб ҳам юритилади. Ушбу ишқаланишнинг табиати Ван-дер-вальс кучлари (қутбли молекулаларни ориентацион ўзаро таъсири билан) ва (қутбли, қутбсиз молекулаларни индукцион ўзаро таъсири билан) ҳамда дисперсион ва радикал-молекуляр ўзаро таъсирлар туфайли вужудга келган молекулалараро ўзаро таъсир кучларини енгиб ўтиш билан боғланган.

Идеал суюқликлар учун (одатда уларни Ньютон суюқликлари деб ҳам атайдилар) Ньютон томонидан белгиланган қонун бўйича, ички ишқаланишни енгиш учун сарфланган куч қуйидагига тенг:

$$F=\eta(\Delta v/\Delta h)S\cdot 0,1 \quad (3.23)$$

Бу ерда F – куч, Н; S – ўзаро сурилувчи ва тегиб турувчи суюқлик қатламлари юзаси, m^2 ; Δv – қатламларни сурилиш тезликлари фарқи, m/s ; Δh – сурилган қатламлар орасидаги масофа, m ; η – динамик қовушқоқлик коэффициентини (уни кўпинча динамик қовушқоқлик деб атайдилар) деб ном олган коэффициент.

Шундай қилиб, бошқа ҳамма катталиқлар 1 га тенг бўлган, яъни $S = 1m^2$, $\Delta v = 1m/s$ ва $\Delta h = 1m$ да $F = \eta$. Динамик қовушқоқлик Па·с да ўлчанади.

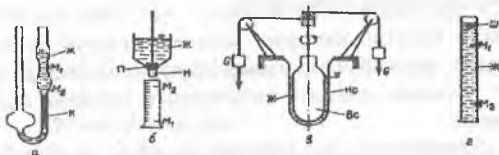
Нефтни қайта ишлашда кўпроқ кинематик қовушқоқлик (m^2/c ёки mm^2/c) қўлланилади:

$$\gamma = \eta/\rho \quad (3.24)$$

Қовушқоқлик углеводородларда уларнинг кимёвий тузилишига кўпроқ боғлиқдир: у молекуляр масса ва қайнаш ҳароратининг ортиши билан ортади. Алканлар ва нафтенлар молекулаларидаги ён шахобчаларнинг бўлиши ҳамда молекулада циклар сонини ортиши қовушқоқликни оширади. Турли гуруҳ углеводородлари учун қовушқоқлик алканлар-аренлар-цикланлар қаторида ўсади.

Қовушқоқлик– нефть маҳсулотлари (ёқилгилар, мойлар, битумлар) нинг энг зарурий сифат кўрсаткичларидан бири бўлиб, уларни мойлаш қобилияти, бир жойдан иккинчисига ўтказишда энергия сарфлари ва бошқаларни белгилайди.

Қовушқоқликни тажрибавий аниқлашнинг кўп сонли усуллари мавжуд бўлиб, уларнинг принциплари 3.4-расмда кўрсатилган бир нечтасида ўз ифодасини топган.



3.4-расм. Суюқ нефть маҳсулотларининг қовушқоқлигини аниқлаш усуллари

а – К – капилляр орқали оқиб чиқиш; б – Н – насадка орқали оқиб чиқиш; в – Вс ички идишни айланиш кучи бўйича; г – Ш шарчани суюқликда тушиши бўйича (Ж – синалаётган суюқлик; П – тикин; Г – юклар; М₁ ва М₂ – белгилар.

Нисбатан кам қовушқоқ тиниқ нефть маҳсулотлари ва мойлар учун калибрланган капилляр орқали оқиб чиқиш усули (3.4 а) қўлланилиб бунда Пинкевич вискозиметрни (3.4-расмда у схематик кўрсатилган) ёки стандарт (ГОСТ 33-82 ва ГОСТ 1929-51) бўйича кўзда тутилган бошқа конструкциясидан фойдаланилади.

3.1.6. Характерли ҳароратлар

Характерли ҳароратлар деганда нефть маҳсулотларини у ёки бу физик хоссаларини ёки фазавий ўтишларини характерловчи ҳароратлар тушунилади. Уларга чакнаш, алангаланиш, ўз-ўзидан алангаланиш, хираланиш, кристалланишни бошланиши, қотиш, эриш, юмшаш, томчи томишини бошланиши, мўртлилик, анилинда тўла эриш (анилин нуқтаси) ҳароратлари киради. Ҳамма ушбу ҳароратлар у ёки бу нефть маҳсулотларининг истеъмол кўрсаткичларидир ва мос равишдаги стандартларга киради.

3.1.7. Оптик хоссалар

Нефть ва унинг фракцияларини оптик хоссаларига нурни синдириш кўрсаткичи, нисбий рефракция, ранг ва оптик фаоллик киритилади. Ҳамма ушбу кўрсаткичлар модданинг кимёвий табиатига анчагина боғлиқдир, шу боис нефть маҳсулотларини оптик хоссалари уларнинг кимёвий таркибини билвосита характерлаб бериши мумкин.

3.1.8. Нефть маҳсулотларининг электрик хоссалари

Одатда нефть маҳсулотларини электрик хоссалари деганда уларда электр таъсирида амалга ошувчи ходисалар тушунилади. Ушбу хоссаларни характерловчи аҳамиятли кўрсаткичларга электр ўтказувчанлик, электр остида кўзгалувчанлик, диэлектрик мустаҳкамлик ва диэлектрик йўқотишлар бурчагини тангенси киради. Буларнинг ҳаммаси нефть маҳсулотларининг сифат

кўрсаткичлари бўлиб, уларни истеъмолчи томонидан қўллашни белгилаб берилади (трансформаторларда, конденсаторларда, юқори кучланишни ўнгинларда, мой тўлдирилган кабелларда, мойни насос воситасида бир жойдан бишқа жойга олиб қўйишда ва шу кабиларда).

3.1.9. Иссиқлик хоссалари

Нефтнинг иссиқлик хоссалари уни қайта ишлаш технологиясида зарурий аҳдмийат касб этади, бунга сабаб— ҳамма технологик жараёнлар иситиш ва сонутиш жараёнлари билан боғланган, уларни ҳисоблаш мос ҳолда нефть ва нефть маҳсулотларининг иссиқлик хоссалари ҳақидаги илмга асосланади. Уларга ушбу ҳамма иссиқлик-физикавий катталиқлар (иссиқлик сиғими, иссиқлик ўтказувчанлик, энтальпия ва бошқалар) киради, бироқ, уларни жуда мураккаб кимёвий таркибли нефть фракцияларига қўлланилган ҳолда аниқлаш эмисиқлик характерга эга ва махсус кўриб чиқишни талаб қилади.

3.1.10. Пластик хоссалари

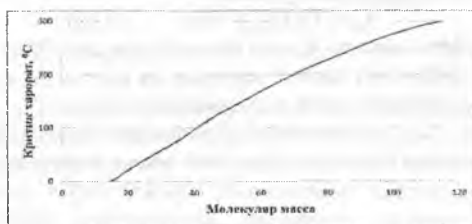
Пластик хоссалар орқали кристаллик (парафинлар, церезинлар, мумлар) ёки коллоид (кюлассик сурков мойлари, битумлар, гудронлар, мумлар) ҳолатда бўлган нефть маҳсулотларини истеъмол сифат кўрсаткичлари характерланади.

Юқорида кўриб чиқилган юмшаш, эриш, томчи тушиш ва мортлилик характерли ҳароратлари ҳамда структуравий ва шартли қовушқоқликдан ташқари пластик хоссалари специфик бўлган игнани кириш чуқурлиги, чузилувчанлик мрамар ва кум билан тишлашиш, сувда эрувчи бирикмаларнинг миқдори ва бошқалар киритилади.

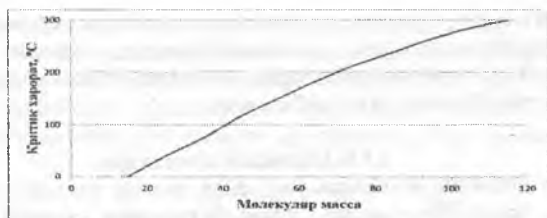
3.1.11. Критик параметрлар ва келтирилган доимийликлар

Моддани критик ҳарорати— бу ҳароратнинг шундай нуқтасики, бундан юқори ҳароратда модда фақат газ ҳолатида бўлади.

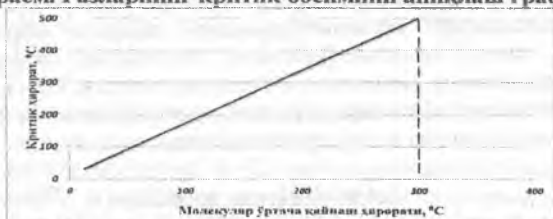
Моддани критик босими— модда критик ҳароратдаги тўйинган буғларининг босимига айтилади. Критик ҳажм— модданинг критик ҳарорат ва критик босимдаги солиштирма ҳажмидир. Ҳар бир углеводороднинг критик ҳарорати ва босими тажриба йўли билан аниқланади ва бу тўғридаги маълумотлар маълумотномаларда ҳам берилади. Нефть фракцияларини ва газларни тақрибий критик ҳароратини ва босимини уларнинг молекуляр массаси, зичлиги ва ўртача қайнаш ҳароратига боғлиқ ҳолда тузилган графиги орқали топиш мумкин.



3.5-расм. Газларнинг критик ҳароратини аниқлаш графиги



3.6-расм. Газларнинг критик босимини аниқлаш графиги



3.7-расм. Нефть фракцияларининг критик қайнаш ҳароратини аниқлаш графиги

Критик параметрлар ($T_{кр}$, K ва $P_{кр}$, Pa) қуйидаги эмпирик формулалар орқали ҳисобланади.

$$T_{кр} = 355,1 + 0,97a - 0,00049a^2 \quad (3.64)$$

$$P_{кр} = K \frac{T_{кр}}{M} \cdot 10^5 \quad (3.65)$$

бу ерда

$$a = (1,8T_{ур, мол} - 359)d_{15}^{15} \quad (3.66)$$

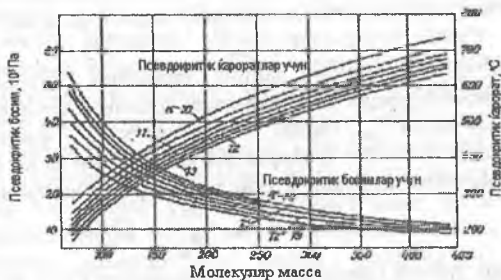
$$K = 5,53 + 0,855 \frac{t_{70} - t_{10}}{60} \quad (3.67)$$

Нафтен углеводородлар учун $K=6,0$; ароматиклар учун $K=6,57,0$; парафин-лилар учун $K = 5,0-5,3$; тўғри хайдаб олинган нефть маҳсулотлари учун $K = 6,3-6,4$; крекинг – керосин учун $K = 6,8 - 7,0$; $T_{ур, мол}$ – ўртача молекуляр қайнаш ҳарорати (50% хайдалган нукта ҳароратини тақрибан олиш мумкин); t_{70} ва $t_{10} - 10$ ва 70% ҳажм хайдаб олинган фракция ҳарорати (хайдаш графигидан олинади), $^{\circ}C$; d_{15}^{15} – нисбий зичлик; M – молекуляр масса. Нефть фракциясини критик ҳароратини ($t_{кр}$, $^{\circ}C$) шу фракциянинг ўртача қайнаш ҳароратини билиб эмпирик формула билан аниқлаш мумкин.

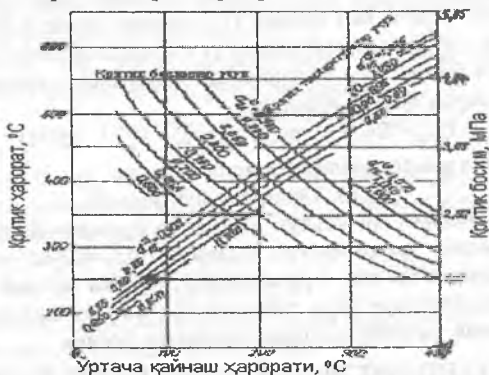
$$t_{кр} = 1,05 t_{ур} + 160 \quad (3.68)$$

бу ерда $t_{ур}$ – нефть фракциясини ўртача қайнаш ҳарорати, $^{\circ}C$.

Нефть маҳсулотларининг критик ҳарорати ва критик босими ўртачалашган параметрлардир. Бу параметрларни псевдокритик ҳарорат ($T_{п,кр}$) ва босим ($P_{п,кр}$) дейилади. $T_{п,кр}$ ва $P_{п,кр}$ катталиклар фракцияни молекуляр массасига ва характеристик факторига боғлиқ график (3.8 – расм) орқали топилади.



3.8 - расм. Турли характерловчи фактор К ли нефть фракциялари псевдокритик параметрларини аниқлаш графиги



3.9-расм. Турли зичликдаги нефть маҳсулотларининг критик ҳароратлари ва босимларини аниқлаш графиги

Келтирилган ҳарорат ($T_{кел}$) деб моддани ҳароратини уни критик ҳароратга бўлган нисбатига айтади.

$$T_{кел} = \frac{T}{T_{кр}} \quad (3.69)$$

бу ерда $T_{кр}$ – критик ҳарорат, К. Келтирилган босим деб модда босими (Π) ни унинг критик босимига ($P_{кр}$) бўлган нисбатига айтади.

$$P_{кел} = \frac{\Pi}{P_{кр}} \quad (3.70)$$

бу ерда $P_{кр}$ – критик босим, Па.

3.1.12. Сиқилувчанлик коэффицентини

Нисбатан юқори ҳарорат ва катта бўлмаган босимларда реал газлар идеал газлар каби ўзларини тутади. Босимнинг кўтарилиши ва ҳароратнинг пасайиши билан уларнинг ҳаракатларини тавсифловчи тенгламаларга ҳар хил тузатиш коэффицентлари киргизилади. Масалан, буғнинг ҳажмини, иссиқлик сиғимини ва фазалар мувозанати доимийсини ҳисоблашда тенгламага тузатиш

коэффициенти киргизилади. Бу коэффициент (Z)– сикилиш коэффициентидеб аталади. Сикилиш коэффициентиди келтирилган параметрлар катталигига боғлиқ.

$$Z = f(T_{кел}, P_{кел}) \quad (3.71)$$

Сикилиш коэффициентиди модданинг табиигига, хароратига, босимига боғлиқ бўлиб, тажриба орқали ёки графиклар ёрдамида топилади. Келтирилган босим $T_{кел}$ ва хароратни $T_{кел}$ билиб Z ни график (3.27-расм) орқали топиш мумкин. Идеал газлар учун $Z = 1$. Нефть фракцияларини ва газ аралашмаларини сикилиш коэффициентини аниқлашда қуйидаги формулалардаги

$$T_{кел} = \frac{T}{T_{кр}} \text{ ва } P_{кел} = \frac{P}{P_{кр}} \quad (3.72)$$

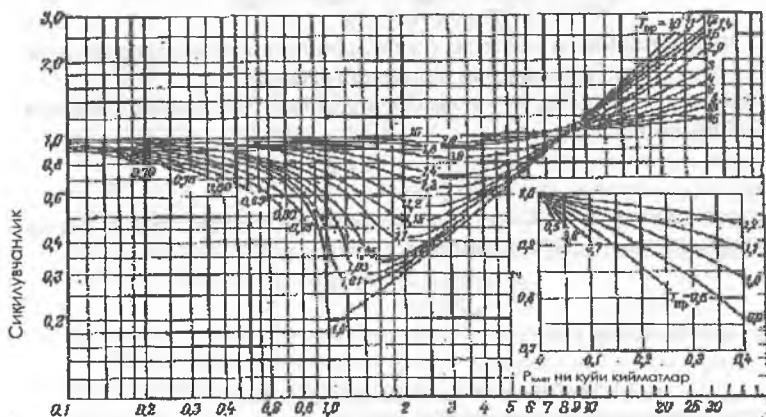
$T_{кр}$ ва $P_{кр}$ лар ўрнига псевдокритик параметрлар ($T_{п,кр}$ ва $P_{п,кр}$) ни қўйиш керак. Индивидуал газсимон углеводородларнинг псевдокритик параметрлари бу аралашмани таркиби аниқ бўлмаса, амалий ҳисоблар учун етарли аниқликда аддитивлик қондаси бўйича ёки график (3.32-расмга қаранг) бўйича аниқлаш мумкин. Графикда уни бу параметрларни газ аралашмасининг нисбий ҳавога нисбатан зичлигига боғлиқлиги келтирилган. Аддитивлик қондасига мувофиқ қуйидаги формулаларни қўллаш мумкин.

$$T_{к,кр} = \sum y_i T_{кр,i} \text{ ва } P_{к,кр} = \sum y_i P_{кр,i} \quad (3.71)$$

бу ерда y_i – аралашма компонентларини молли улуши.

3.1.13. Тўйинган буг босими

Тўйинган буг босими– бу маълум хароратда суюқлик билан мувозанатда бўлган буг фазасининг ҳосил қилган босими. Индивидуал тоза модданинг босими фақат хароратга боғлиқ. Аралашмалар учун ва шундай маҳсулотлар–нефть ва нефть маҳсулотлари учун тўйинган буг босими хароратдан ташқари буг ва суюқ фазаларни таркиби ва уларни нисбатига боғлиқ.



Келтирилган босим. $P_{к,кр}$

3.10-расм. Сикилувчанлик коэффициенти Z ни аниқлаш графиги

Шунинг учун нефть махсулотларининг тўйинган буглари босимини аниқлаш катта қийинчилик келтиради. Лекин, тор нефть фракциялари учун, қисқа ҳароратлар оралиғида фазалар таркиби сезиларли ўзгармаган тор нефть фракциялари учун маълум яқинлашиш даражасини ҳисобга олган ҳолда тўйинган буглар босими ҳароратгача боғлиқ деб ишонч билан айтиш мумкин.

СИ системасида босим бирлиги – паскал (Па) (КПа, МПа). Паскал– 1м^2 юзага баробар таъсир этадиган ва унга нормаль йўналтирилган кучга айтилади.

Нефтни фракция таркибини тадқиқ қилинаётганда ва аппаратларни технологик ҳисоб қилинаётганда нефть махсулотларининг тўйинган буглари босими бир ҳароратда аниқланганни бошқа босимдагига ва нефть фракцияларини қайнаш ҳароратларини мавжуд босимдан бошқасига қайта ҳисоблашга тўғри келади.

Бундай ҳисоблашларни амалга ошириш учун адабиётларда келтирилган формула ва номограммалардан фойдаланилади.

Куйи босимларда тор нефть фракциялари тўйинган буг босимини ҳисоблаш учун Ашворт формуласидан фойдаланади:

$$\lg(P - 3158) = 7.6715 - \frac{2.68 f(T)}{f(T_0)} \quad (3.72)$$

бу ерда: P – тўйинган буглар босими, Па; T – мос ҳарорат, К; T_0 – атмосфера босимида фракцияни қайнаш ҳарорати, К; $f(T)$ – ҳарорат функцияси бўлиб, куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$f(T) = \frac{1250}{\sqrt{T^2 + 108000} - 307.6} - 1 \quad (3.73)$$

$f(T_0)$ – функция аналогик аниқланади. Турли ҳароратлар (T ва T_0) учун функцияни қиймати махсус иловада келтирилган.

Тўйинган буглар босимига фракция таркиби, ишчи баллондаги буг ва суюкликларни ҳажмий нисбатлари, ҳарорат таъсир қилади. Куйи ҳароратларда ва фракцияни қайнай бошлаш ҳароратида Ашворт формуласи тўйинган буглар босимини бирмунча пасайган қийматларини беради.

Рангсиз нефть махсулотлари ва уларни тор фракциялари тўйинган буг босимларини аниқлаш учун куйидаги формула таклиф қилинган

$$P_{38} = 6 + 23,3 \Delta \text{фр} \text{ КПа} \quad (3.74)$$

бу ерда

$$\Delta \text{фр} = \frac{t_{95\%} - t_{\text{к.боил}}}{t_{\text{к.боил}} \cdot t_{50} \cdot t_{95}} \cdot 10^4 \quad (3.75)$$

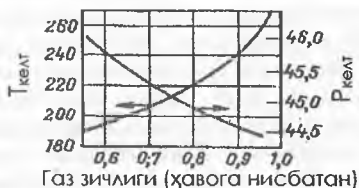
товар бензинлар учун $\Delta \text{фр} = 1,5 \div 2,5$

Ушбу формула характерли қайнаш ҳароратларни қўллаб рангсиз нефть махсулотлари тўйинган буглари босимини аниқлаш имконини беради.

3.1.14. Учувчанлик

Учувчанлик – реал газнинг босими бўлиб, уни хоссаси идеал газ ҳолатининг тенгламаси билан ифодаланади. Учувчанлик мувазанат ҳолидаги

буғ ва суюқ фазалар ва фазалар мувозанатини сонли қийматларини ҳисоблашда қўланилади.



3.11-расм. Углеводородли газлар аралашмаси псевдокритик параметрлари билан уларнинг нисбий зичлиги орасидаги боғлиқлик
Мувозанатдаги система учун Раул ва Дальтон қонунларига мувофиқ:

$$Px^1 = Py^1 \quad (3.81)$$

бу ердан:

$$\frac{y^1}{x^1} = \frac{P}{\Pi} = k$$

бу ерда:

P – тоза компонент тўйинган буғининг босими, Па.

x^1 – суюқ фазадаги компонентни молли концентрацияси, % моль.

Π – системадаги босим, Па.

y^1 – буғ фазасидаги компонентни молли концентрацияси, % моль.

k – фазавий мувозанат доимийси (3.12- ва 3.13-расмлар).

Идеал система учун k ни қиймати берилган компонент тўйинган буғлар босимини система босимига нисбатига тенгдир ва ушбу компонентни буғ ва суюқ фазаларда тақсимланишини характерлайди. Реал системалар учун ушбу усул билан ҳисобланган фазавий мувозанат доимийси тўла қониқарли натижалар бермайди.

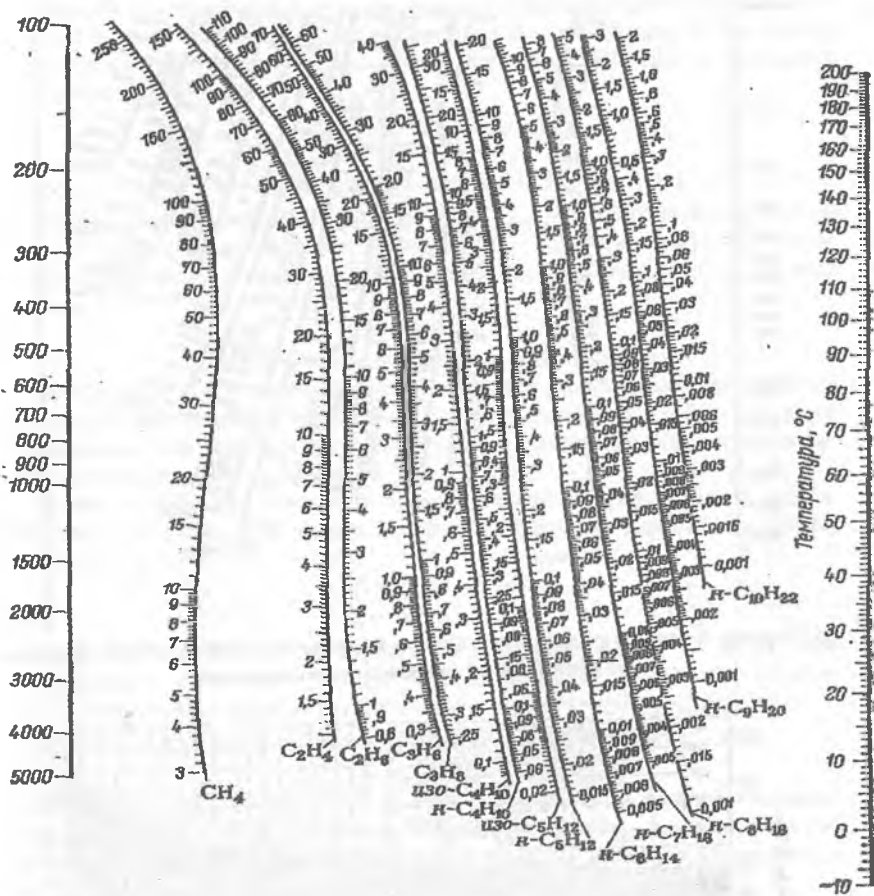
Реал газлар ва эритмалар учун тўйинган буғлар босими P ва система босими Π ни мос равишда суюқлик учувчанлиги $f_{i,p}^{суқ}$ ва буғлар учувчанлиги $f_{i,n}^{буғ}$ билан алмаштирилади. (3.82) – формула қуйидаги кўринишга ўтади:

$$f_{i,p}^{суқ} x^1 = f_{i,n}^{буғ} y^1 \quad (3.82)$$

фазавий мувозанат доимийси эса:

$$k = \frac{f_{i,p}^{суқ}}{f_{i,n}^{буғ}} \quad (3.83)$$

Учувчанлик изотермик жараён ҳоли учун реал газ ҳоссаларини идеал газниқидан четлашиш даражасини характерлайди. Реал газ қуйи босимлар ва юқори хароратларда идеал газ ҳолатига, f – катталиги эса – P катталигига яқинлашади. Учувчанлик босим каби ўлчамга эга. Учувчанликни босимга нисбати активлик коэффициентини деб аталади.

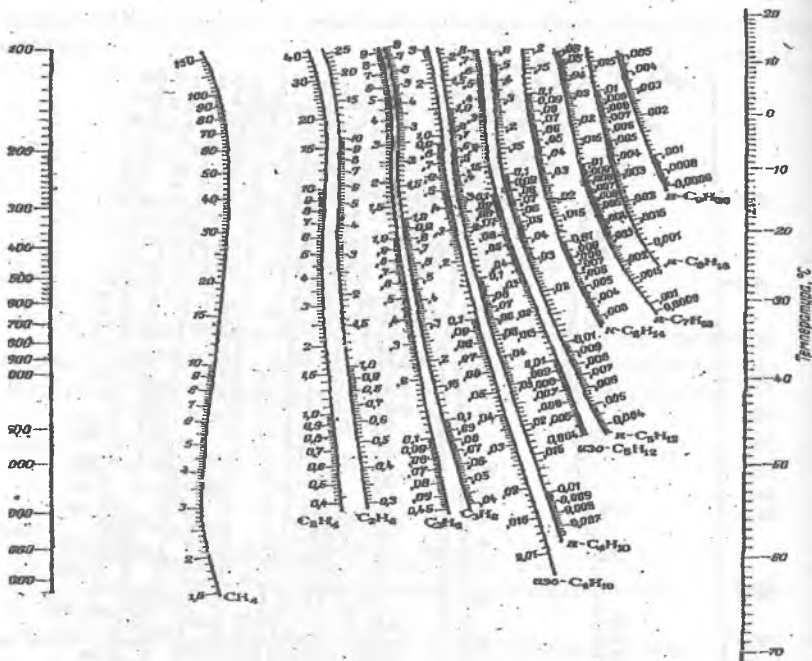


3.12-Расм. Қуйи ҳароратлардаги углеводородларнинг фазавий мувозанат доимийи к ни аниқлаш номограммаси

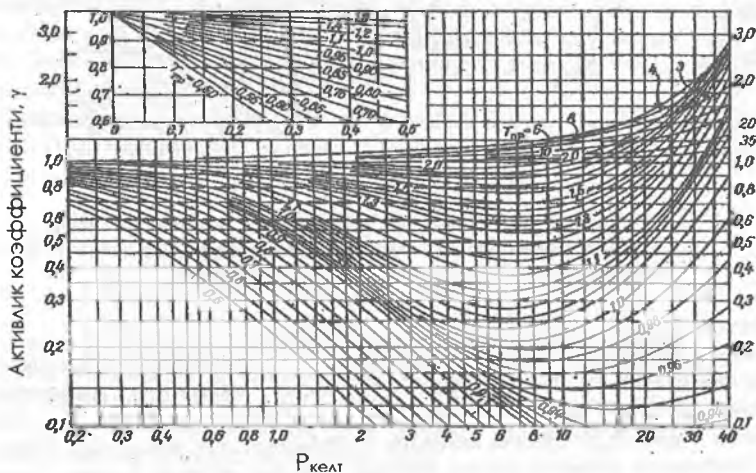
$$\gamma = \frac{f}{P} \quad (3.84)$$

Идеал газ учун $\gamma = 1$.

Активлик коэффициенти келтирилган ҳарорат ва босимлар функцияси эканлиги белгиланган. Шунинг учун учувчанлик қийматини графикдан фойдаланиб аниқлаш мумкин (3.14-расм). Келтирилган ҳарорат $T_{келт}$ ва келтирилган босим $P_{келт}$ бўйича активлик коэффициентини топадилар. Сўнг, (3.84) – тенгламага тўйинган буғлар босими P ни ёки система босими Π ни қўйиб, мос равишдаги суюқлик ёки буғларни учувчанлигини оладилар.



3.13-расм. Углеводородларнинг юкори хароратлардаги фазавий мувозанат доимийси k ни аниқлаш номограммаси



3.14-расм. Маълум келтирилган харорат ва босимда активлик коэффицентини топиш графиги

Фазавий мувозанат константасини аниқ ҳисоблашларда суюқ компонент ўз тўйинган буғлари босими P остида эмас, балки исталган бошқа босим остида турган бўлса, ушбу компонентни суюқ фазадаги учувчанлиги қуйидаги формула билан топилади:

$$2,3 \lg \frac{f_{i,P}^{\text{суюқ}}}{f_{i,P}^{\text{буғ}}} = \frac{V_{\text{суюқ}} (\Pi - P)}{RT} \quad (3.85)$$

бу ерда: $f_{i,P}^{\text{суюқ}}$, $f_{i,P}^{\text{буғ}}$ – суюқликни система босими Π ва тўйинган буғлар босими P бўлгандаги мос равишдаги учувчанлиги, Па; $V_{\text{суюқ}}$ – компонент молли ҳажми, л/моль, м³/кмоль; Π – системадаги босим, Па; P – тоза компонентни тўйинган буғлари босими, Па; R – универсал газ доимийси, кДж/(кмоль·К); T - система ҳарорати, К.

3.2. Нефть системалари фазавий мувозанати

Буғ-суюқлик системасини мувозанат ҳолати деб шундай мувозанатга айтилади, бунда ўзгармас ҳарорат ва ўзгармас умумий босимда буғлар ва суюқликларни биргаликда мавжудлиги узок вақт давомида улар таркибининг сифат ўзгаришларига олиб келмайди.

Идеал ҳолдаги кўп компонентли аралашмаларнинг мувозанатли ҳолати учун асос бўладиган икки физик қонунлар – Рауль ва Дальтон қонунлари ўринлидир:

$$p_i = P_i x_i^l \quad (3.86)$$

$$p_i = P_i y_i^g \quad (3.87)$$

бу ерда p_i – компонентни буғлардаги парциал босими; P_i – худди ўша компонентни тўйинган босими; Π –системадаги умумий босим; x_i^l, y_i^g – i – компонентни суюқ ва буғ фазалардаги молли концентрацияси.

(3.86) ва (3.87) лардан қуйидагини келтириб чиқамиз:

$$P_i / \Pi = y_i^g / x_i^l = K_i \quad (3.88)$$

бу ерда K_i – i – компонентни берилган мувозанат ҳолатдаги фазавий мувозанат доимийси, яъни берилган ҳарорат ва босимда («доимийси» термини шу боис шартлидир). Реал газлар ва буғлар учун фазавий мувозанат доимийсини универсалроқ ифодаси фугитивликдир, яъни:

$$K_i = f_i^c / f_i^{\text{буғ}} \quad (3.89)$$

бу ерда f_i^c ва $f_i^{\text{буғ}}$ – суюқ ва буғ фазалар фугитивлиги.

Нефть аралашмалари мувозанатли ҳолатларини ҳисоблашлар нефть ва газни қайта ишлаш технологиясида энг тез учраб туради, шу боис фазавий мувозанат доимийсини аниқлаш зарурий аҳамият касб этади. Соддалаштирилган ҳисоблар учун ҳар бир фракцияга ўз тўйинган буғлари босимини берилган ҳароратдаги юқорида баён қилинган усуллардан бирини қўллаб топилган қийматини ўрнига қўйиб (3.87)– формуладан фойдаланиш мумкин.

Фазавий мувозанат доимийсини аниқлаш учун қатор номограммалар мавжуддир ва қуйи қайновчи моддалар (100⁰С гача) ҳоли учун энг кенг қўлланиладигани – Уинна номограммасидир. У яхши натижалар беради ва

«кўл» ҳисоблари учун қулайдир. Ҳисоблаш машиналарида у ноқулайдир, уни таҳлилий ифодалашга уринишлар— жуда қўпол кўринишли ифодаларга ва ҳисоблаш аниқлигини пасайтишига олиб келади.

Буви ҳисобга олган ҳолда, нефть аралашмалари учун кўпинча Ашворт (тўйинган буғлар босими куйи бўлганда) ва Максвелл формулалари ҳамда юқори босимларда яхши натижалар берувчи Кокс графиги қўлланилади.

3.3. Коллоид-дисперс хоссалар

Моддаларни дисперс ҳолати тўғрисидаги маълумот акад. П.А. Ребиндернинг биринчи меҳнат маҳсулотлари (1955-1958 йиллар) дан бошланган. Проф. Сюняев ва шогирдлари томонидан 60-йиллардан ўрганила бошланган нефть дисперс системалари (НДС) суюлтирилган системаларга мансубдир (юқори концентрланган системалар бўлмиш пасталар, порошоклар, бетонлар ва бошқалардан фарқли ўларок). Дисперс системаларни умумий синфланишида (3.2-жадвал) НДС салмоқли ўринни эгаллайди ва ҳеч бўлмаганда 8 типни ўз ичига олган.

3.2-жадвал

Нефть дисперс системалар типлари

НДС компонентлари		НДС тип	Мисоллар
дисперс фаза	дисперс муҳит		
Суюклик	Газ	Аэрозоллар	Йўлдош ёки табиий газдаги бензин (ёки нам) томчилари
Қаттиқ жисм	Газ	Аэрозоллар	Табиий газдаги механик кўшимчалар (чанг зарралари); печлардан чиқаётган мўри газлари
Газ	Суюклик	Газли эмульсия	Кудукдан чиқаётган газга тўйинган нефть; барбожадаги газга тўйинган суюклик (кўпиклар)
Суюклик	Суюклик	Суюкликли эмульсия	«Нефтдаги сув» ёки «сувдаги нефть» эмульсиялари
Қаттиқ жисм	Суюклик	Куллар, суспензиялар, геллар	Кудукдан чиққан нефтдаги механик кўшимчалар; ёқилғилардаги углеводородлар кристаллари, асфальтенларга бой нефть қолдиқлари
Газ	Қаттиқ жисм	Қотиб қолган кўпиклар	Нефть кокси
Суюклик	Қаттиқ жисм	Қаттиқ эмульсиялар	Нефть кокси
Қаттиқ жисм	Қаттиқ жисм	Қаттиқ НДС лар	Нефть коксларидаги турли тузилма (анизотроп ва изотроп) ли углерод аралашмаси

Юқорида санаб ўтилган иккиланган НДС лардан ташқари, масалан ер қаъридан қазиб олинаётган нефтда газ-қаттиқ жисм-суюқлик ёки ер қаъридан қазиб олинаётган йўлдош гада газ-суюқлик-қаттиқ жисм – учланган НДС лар ҳам мавжуд бўлиши мумкин.

НДС лар табиий шароитларда (ер ости қатламлардаги нефть ва газ) мавжуд бўлишлари ёки нефть ва газни қазиб олиш технологик жараёнларида ҳосил бўлишлари («нефтда сув», «нефтда газ» эмулсиялари), уларни транспортида ва қайта ишлашда (парафин кристалларини чўкишида, қайнаш, кокслаш ва шу кабиларда).

Биринчи бўлиб НДС лар ичида битумларнинг коллоид-дисперс хоссалари ўрганилган (1923 й.), биринчи бор уларнинг коллоид структураси кўрсатилган. Кейинчалик ушбу йўналиш ривожлантирилди ва ҳозирги вақтда турли НДС ларнинг табиати, нефтни қайта ишлаш технологияси билан бевосита ўзаро алоқадорликда жиддий ўрганилмоқда.

Ҳамма НДС лар мустақамлик даражаси бўйича икки гуруҳ– қайтар ва қайтмасга бўлинади.

Қайтар НДС лар – бу физик ўзгаришлар (парафин кристалларини, қайнашда буғ пуфакчаларини, смолалар ва асфальтенлар ассоциатларини ҳосил бўлишлари) натижасида ҳосил бўлувчи системалардир. Уларда ташқи таъсир (ҳарорат, босим ўзгартириб ёки эритувчи қўшиб) йўли билан эритмаларни бирламчи ҳолатга қайтариш мумкин.

Қайтмас НДС лар – бу дисперс фаза ҳосил қилувчи кимёвий ўзгаришлар натижасида ҳосил бўлувчи системалардир. Буларда ташқи таъсирлар оқибатида эриган ҳолатга қайтариш мумкин эмас (карбонидларни чўкиши, кокс ва курумни ҳосил бўлиши).

НДС ларда дисперс фазани юзага келтириш углеводородларни молекулалараро ўзаро таъсирга турли даражада мойиллиги билан алоқадордир.

Нефтнинг ҳамма углеводородли ва гетероатомли бирикмалари молекуляр ва ассоцирланган ҳолатда бўлишлари мумкин.

Улар молекуляр ҳолатда (ҳақиқий эритмалар) молекуладаги атомлар орасидаги масофага боғлиқ бўлган молекуладаги атомларнинг фақат кимёвий боғлари билан характерланадилар. Турли углеводородлар типлари ва боғлар учун ушбу боғлар энергияси тахминан 330-800 кДж/моль ни ташкил этади.

Молекулалар ассоцирланган ҳолатда кимёвий ва физик ўзаро таъсирлар йиғма таъсирга дучордир. Физик молекулалараро ўзаро таъсирлар табиати – бу Ван-дер-Ваальс кучлари, комплексларни ҳосил бўлиши ва радикал-молекуляр ўзаро таъсирдир. Уларни ичида асосийлари: Ван-дер-Ваальс кучлари – икки кутбланган молекулалар ўртасидаги ўзаро таъсир, яъни ориентация кучлар (бундай ўзаро таъсирини энергияси ҳарорат ортиши билан пасаяди) ва диполь молекула билан бошқа диполь, биринчиси орқали киритиладиган молекула ўртасидаги ўзаро таъсир, яъни индукцион кучлардир (ушбу ўзаро таъсир ҳароратга боғлиқ эмас).

Молекулалараро ўзаро таъсирни асосий ўзига хос хусусиятларига қуйидагиларни киритиш мумкин: уларни боғланиш энергияси кимёвий боғ энергиясидан ўзаро таъсирлашаётган молекулалар атомлари орасидаги

масофани турлича (мос равишда 330-600 нм ва 120-160 нм) лиги боис икки тартибга кичик (3,4-4,2 кДж/моль) дир; кимёвий боғ энергияси молекуляр массага боғлиқ эмас, физик боғ энергияси эса молекуляр масса ўсиши билан ортиб боради: молекулада атомлар сонини кўп бўлиши молекулалараро ўзаро таъсир энергияси кимёвий боғ энергиясидан ортиқ бўлиши мумкин ва бундан ҳосил бўладиган ассоциатлар жуда юқори мустақамликка эга бўлади; молекулалараро ўзаро таъсирда Δ кал молекулаларни тортишиш потенциал энергияси мувозанат ҳолатда итариш кучлари билан иссиқлик (кинетик) ҳаракати ҳисобига посангиланади, шунинг учун ассоцирланган ҳолат ушбу энергияларни нисбатларига боғлиқдир, бу эса қайтар НДС лари учун ҳал қилувчи аҳамият касб этади.

Айтилганлардан хулоса қилиш мумкинки, дисперс фаза (ассоциатлар) ни ҳосил қилишда ўзаро таъсир энергияси қуйи молекуляр молекулалардагига нисбатан 1-2 тартиб юқорироқ бўлган юқори молекуляр бирикмалар ҳал қилувчи роль ўйнайди.

Юқори молекуляр бирикмаларга одатда углерод атомлари сони 30 тадан юқори бўлган, одатдаги ҳароратларда (0—40°C) ассоциатлар (кристаллар) ҳосил қилишга қодир парафин углеводородлар қиради. Ундан ташқари, юқори молекуляр бирикмаларга полициклик, ароматик ва нафтенароматик бирикмалар, смолалар ва асфальтенлар киритилади.

Тўйиниш концентрациясидан юқори бўлган концентрацияларда нефтнинг юқори молекуляр бирикмалари молекула усти номли структураларни биринчи босқичи бўлган ассоциатлар ҳосил қиладилар. Бу НДС ларнинг биринчи бирлигидир. Улар тартибли (парафин кристаллари) ёки бетартиб (асфальтенлар ва карбоидларни ассоциатлари) бўлиши мумкин.

Молекула усти структураларни юзага келиши система шароитларига боғлиқдир. Масалан, нисбатан қуйи ҳарорат (300°C гача) ларда ҳам тартибли (кристалик) ҳам тартибсиз (буғ пуфакчалари, асфальтен ассоциатлари) бўлган физик ассоциатлар юзага келади.

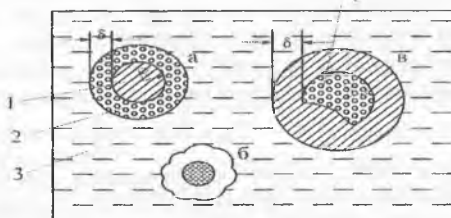
300-450°C ҳароратларда физик-кимёвий ассоциатлар юзага келади. Уларни ҳосил бўлишида смолалар ва (асфальтенли физик ассоциатлар), карбен ва карбоидлар типли кимёвий ассоциатлар катта роль ўйнайди.

450°C дан юқори ҳароратларда кокс, қурум типли фақат кимёвий комплекслар юзага келади.

Ташқи шароитларни ўзгартириш— НДС ларни дисперслик даражасини ўзгартириш қобилиятига эгадир.

Берилган шароитларда ўз ҳолича мавжуд бўлиш қобилиятига эга бўлган молекула усти структурани энг кам миқдорини муртак ёки ядро деб аталади. Муртаклар атрофида улар ва дисперс муҳит орасида доимо маълум ўтиш қатлами ҳар доим мавжуд бўлиб, у сольват қобиғи деб аталади.

Муртак (ядро) ни ўсишида молекулалараро ўзаро таъсир кучи ҳисобига модели 3.36-расмда схематик кўрсатилган мураккаб структурали бирлик (ССБ) — дисперс фаза бирлиги юзага келади. ССБ ядроси каттик модда (а), эримайдиган суюқлик (б) ёки газ (в) дан вужудга келган бўлиши мумкин.



3.15–расм. Ядроси қаттиқ модда (а), эримайдиган суюқлик (б) ёки газ (в) ҳолатларда бўлган моддалар нефть дисперс системаларининг ССБ моделлари схемаси

**1– R–радиусли ядро (муртак); 2– δ – қалинликдаги сольват қобик;
3– дисперс муҳит**

ССБ ядросининг ўзига хослиги- муҳитнинг молекулалараро ўзаро таъсирини ўзгара бориши уларда ҳажмий энергияни юзадаги энергияга нисбати ҳам ва мос равишда– уларни диаметри ва сольват қобиғининг қалинлиги δ ҳам ўзгаради.

Мураккаб структурали бирлик (МСБ) ни вужудга келиши НДС ларда нефтни қазиб олиш технологияси ва қайта ишлашлар учун таъсир қилувчи янги хоссаларни юзага келтиради. Нефтни қазиб олишда МСБ ни вужудга келиш нерегуляр жараёнлари (парафин кристалларини тушиши, асфальтенлар ассоциатларини ҳосил бўлиши, газли пуфакчаларни ажралиб чиқиши ҳисобига) қатламни нефть бериш кўрсаткичини пасайтиради.

Худди ўша жараёнлар нефтни транспортида ва сақлашда чўкмалар тушиб қолишига ва улар билан қувур ва резервуарларда тикинларни, нефтни қайта ишлашда эса– иссиқлик узатувчи ва катализатор юзаларида қатламларни ҳосил бўлишига олиб келади.

Нефть дисперс системани мураккаб структурали бирикмалар билан тўлатишнинг турли босқичларида қулар (эркин дисперс системалар) илвиралар ва геллар (боғланган – дисперс системалар) юзага келиши мумкин. Ҳосил бўлган НДС нинг типига боғлиқ ҳолда унинг мустаҳкамлиги ҳам турличади. НДСлар гравитация таъсирида қаватланишга қаршилиқ қилиш қобилиятига, яъни барқарорликка эгадир. Уларни ташқи кучлар деформиялайди, эластикликнинг ички кучлари (уловчи механизм кучлари) унинг формасини сақлаб қолишга интилади (мустаҳкамлик бериб). Мураккаб структурали бирлик тузилиши НДС ларнинг механик хоссалари – қовушқоқлик, эластиклик, пластикликни ҳам белгилайди ва шу боис ушбу хоссаларни кўпинча структуравий– механик хоссалар деб атайдилар.

3.4. Массавий, ҳажмий ва молли таркиб

Икки ва ундан ортиқ компонентлардан таркиб топган аралашма ушбу компонентларни хоссалари ва миқдори билан характерланади. Аралашма таркиби айрим компонентларни массаси, ҳажми моллар сони ҳамда уларнинг

концентрациявий қўйматлари билан берилиши мумкин. Компонентларни аралаш-мадаги концентрациясини массавий, молли ва ҳажмий улушлар ёки фойзаларда ҳамда бошқа бирликларда ифодалаш мумкин.

Қайсидир компонентни массавий улуши $\bar{\chi}_i$ – ушбу компонент массаси m_i ни ҳамда аралашманинг массаси m га нисбати билан аниқланади.

$$\bar{\chi}_1 = \frac{m_1}{m}; \quad \bar{\chi}_2 = \frac{m_2}{m}; \quad \bar{\chi}_n = \frac{m_n}{m} \quad (3.90)$$

Аралашманинг йиғма массаси аралашмадаги ҳар бир айрим компонент массасининг йиғиндисига тенглигини ҳисобга олган ҳолда, яъни

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum_1^n m_i$$

қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$\bar{\chi}_1 + \bar{\chi}_2 + \dots + \bar{\chi}_n = \frac{m_1}{m} + \frac{m_2}{m} + \dots + \frac{m_n}{m} = \frac{\sum_1^n m_i}{m} = 1 \quad (3.91)$$

ёки қисқартирилган шаклда

$$\sum_1^n \bar{\chi}_i = 1 \quad (3.92)$$

яъни аралашма ҳамма компонентларнинг массавий улушлари йиғиндисига бирга тенгдир.

Аралашманинг қайсидир компонентининг молли улуши ушбу компонент моллар сони N_i ни аралашма умумий моллари сони N га нисбати билан аниқланади:

$$\chi_1 = \frac{N_1}{N}; \quad \chi_2 = \frac{N_2}{N}; \quad \dots; \quad \chi_n = \frac{N_n}{N} \quad (3.93)$$

$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n = \sum_1^n N_i$ ни ҳисобга олган ҳолда $\sum_1^n \chi_i = 1$ га бўламиз, яъни ҳамма компонентлар молли улушлари йиғиндисига бирга тенгдир.

Компонентни аралашмадаги ҳажмий улуши φ_i унинг эгаллаган ҳажминини ҳамма аралашма ҳажми V га нисбатига тенгдир.

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V}; \quad \varphi_2 = \frac{V_2}{V}; \quad \dots; \quad \varphi_n = \frac{V_n}{V}. \quad (3.94)$$

$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_1^n V_i$ φ_i ни ҳисобга олган ҳолда $\sum_1^n \varphi_i = 1$ ни ёзиш мумкин, яъни ҳамма компонентлар ҳажмий улушларининг йиғиндисига бирга тенгдир.

3.5. Мотор ёқилгилари ва сурков материалларининг эксплуатацион хоссалари

3.5.1. Ички ёниш двигателларида ёқилги детонацияси

Учқундан аланга олиб ишловчи авиацион, автомобиль ва тракторларнинг поршенли ички ёниш двигателлари тўрт тактда ишлайди. Биринчи тактда – сўриш – ёқилги-ҳаво ишчи аралашмаси двигатель цилиндрини тўлатади ва такт охирида бензинда ишловчи двигателларда 80 – 130°C гача, керосинда эса 140 – 205°C гача исийди. Иккинчи такт-сиқишда аралашма босими 10 – 12 бар (1

бар = 10^5 н/м²) гача, ҳарорати эса 150—350°С гача кўтарилади. Сикиш йўли сунггида аралашма бирмунча илгарироқ электр учкундан алангалади. Ёқилгини ёниш вақти жуда кам— сониянинг мингдан бир улушларида бўлса ҳам, у ёниш камераси бўйича аланга фронтини олға аста-секин силжитсада, ёнади. Аланга фронти деб ёниш реакцияси кетувчи юпқа газ қатламига айтилади. Нормал ёнишда аланга фронти 20—30 м/сония тезликда тарқалади. Ёниш ҳарорати 2200—2800°С га, газларнинг босими эса автомобиль двигателларида 30—50 баргача, авиацион двигателларда 80 баргача бир текис кўтарилади. Учинчи тактда (ишчи юриш) сиқилган ёниш маҳсулотларини энергияси реализация қилинади ва тўртинчи такт вақтида двигатель цилиндри ёниш маҳсулотларидан фориғ бўлади.

Поршенли авиацион ва автомобиль двигателларида ёқилги сифатида бензинлар, тракторникида эса керосинлар қўлланилади. Мотор ёқилгиларини ушбу кўринишлари учун энг зарур эксплуатацион талаблар— ушбу ёқилгилар мўлжал қилинган двигателларда уларни детонациясиз нормал ёнишини таъминлашдир.

Детонация деб ёқилгининг двигателда ўзига хос ноноормал характерда ёнишига айтилади. Детонацияда ички аралашмани фақат бир қисми учкундан алангалангач, одатдаги тезликда нормал ёнади. Ёқилги зарядини аланга фронти олдида турган охириги порцияси (15—20%) бир баҳяда ўз-ўзидан алангаланиб кетади, натижада алангани тарқалиш тезлиги 1500-2500 м/сония гача етади, босим эса бир текис эмас, балки кескин сакрашлар билан ортади. Ушбу босимнинг кескин кўтарилиб тушиши урилувчи детонация тўлқинини вужудга келтиради. Бундай тўлқинни цилиндрлар деворига урилиши ва улардан қўп марталиб қайтиши титрашга олиб келади ва детонацион ёнишнинг бош ташқи нишонаси бўлмиш характерли металга алоқадор тақиллаган овозни юзага чиқаради. Детонациянинг бошқа ташқи нишонлари: ишланган газларда қора тутуннинг пайдо бўлиши, ҳамда цилиндр девори ҳароратини кескин кўтарилишидир.

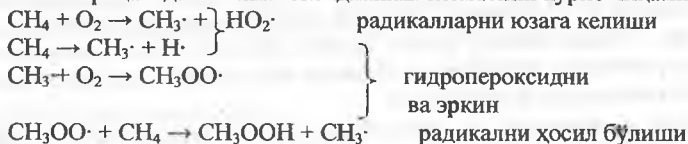
Детонация— жуда зарарли ҳодисадир. Детонацион режимларда двигатель қуввати тушиб кетади, ёқилги нисбий сарфи ортади, двигатель иши қаттиқ ва нотекис бўлиб қолади. Ундан ташқари, детонация поршенлар ва ишланган газлар чиқиш клапанларини куйиб ва кийшайиб кетишига, ўта қизиб кетиш оқибатида электр свечаларини ишдан чиқишига ва бошқа бузукликларга олиб келади. Двигателнинг емирилиши тезлашади, таъмирлашаро муддатлар қисқаради. Интенсив детонация режимида узоқ муддат ишлаш аварияли оқибатларга ҳам олиб келиши мумкин.

Детонация авиацион двигателларда айниқса хавфлидир.

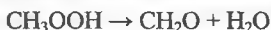
Детонация ҳодисаси углеводородли ёқилгиларни оксидланиш ва ёниш реакцияларининг кинетик ва кимёвий ўзига хосликлари орқали ҳам тушунтирилиши мумкин. Ушбу реакциялар жуда мураккаб, радикал-занжир механизми бўйича кетадилар ва ҳароратга кучли даражада боғлиқдир. Ёқилги аралашмаси сўрилиш ва сиқилиш вақтидаёқ унинг ёнишга олдиндан кимёвий тайёрлиги амалга ошади. Ёқилги углеводородлари ҳаво кислотаси билан оксидланиш

реакцияларига киришади. Биринчи оралиқ маҳсулотлар— гидропероксидлар (ROOH) дир. Улар — бекарор, юқори актив моддалардир; эркин радикаллар ҳосил қилиб парчаланадилар, реакцияга янгидан-янги углеводородлар молекулаларини чорлайдилар. Натижада, оксидлаш реакциялари ўз-ўзидан тезланиш билан кетади. Янги актив марказлар юзага келади, янги занжир реакциялар ривож топади.

Мисол тариқасида метанни оксидланиш схемасини кўриб чиқамиз:



Ҳарорат кўтарилиши билан гидропероксидлар альдегидларни ҳосил қилиб парчаланадилар:



Пероксид радикалини парчланиши ҳам альдегид ва гидроксил радикалини ҳосил бўлишига олиб келади:



Реакцион аралашмада йиғилиб бораётган $\text{CH}_3\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ ва бошқа радикаллар жуда актив бўлиб, илк углеводородларни кейинги оксидланишини автокатализлайди.

Ёнилгининг юқори молекуляр углеводородлари, ўз-ўзидан кўриниб турибдики, энгилроқ оксидланадилар ва реакциялар углерод занжирини парчаланиши билан бирга содир бўлади.

Ишчи аралашма учқундан алангаланидан сўнг аланга олди оксидланиш занжир реакциялари ҳарорат ва босимни ортиши боис кескин тезлашади. Ишчи аралашмадаги пероксидлар концентрацияси аланга олди фронтида ортади ва «совуқ аланга» деб аталувчи аланга вужудга келади. Совуқ аланга деб реакцион аралашмани оксидлаш реакциясида ажралиб чиқаётган иссиқлик ҳисобига реакцияга киришаётган молекулаларнинг тўлқинланиши (ҳаяжонланиши) ва йиғилиб қолган пероксидларнинг портлаб парчланиши натижаларида ўзига хос нурланишига айтилади. Ишчи аралашмада совуқ аланганинг тарқалиши натижасида пероксидлар, альдегидлар, эркин радикаллар микдорлари ортиб бориши давом этади.

Аралашманинг бундай активланиши иккиламчи совуқ алангани юзага келишига олиб келади. Ҳарорат ундан ҳам кўтарилади. Аралашмани ёнмай қолган қисмида углерод оксиди ва турли актив заррачалар концентрацияси ортади. Оксидланиш реакциясига ёнмай қолган молекулаларнинг ярмидан кўпи тортилади. Натижада ёнилғи зарядининг охириги қисми ҳосил бўлган углерод оксиди билан бирга бир лаҳзада ўз-ўзидан алангаланиб кетади. Совуқ аланга қайноқ алангага айланади, бу эса детонацион тўлқинни вужудга келтиради ва босимни сакраб ошишига олиб келади. Демак, қисқа қилиб айтганда, ёнилғи зарядининг охириги қисмини детонацион ёниши, портлаш тезлиги билан реакцияга киришувчи юқори актив заррачаларни маълум чегаравий концентрациясигача йиғилиши оқибатида амалга ошади. Натижада қайноқ

аралашманинг ёнмай қолган қисмининг ҳаммаси бир баҳяда ўз-ўзидан алангаланиб кетади (Соколик назарияси). Берилган ишчи аралашмада пероксидларни ҳосил бўлиш тезлиги қанчалик юқори бўлса, портлаб ёниш ҳам шунчалик тез юзага келади, аланга фронтини нормал тарқалиши шунчалик аввалроқ детонационга ўтади ва детонация оқибатлари кучлироқ намоён бўлади. Бундан келиб чиқадики, детонациянинг вужудга келиши ва интенсивлигининг асосий асосий фактори— ёнилгининг кимёвий таркиби эканлигидир, чунки ўзаро таққосланадиган шароитларда турли тузилишга эга бўлган углеводородларда оксидланишга мойиллик ўта турличалиги маълумдир. Агар ёнилғида аланга олди оксидланиш шароитларида анчагина миқдорда пероксидлар ҳосил қилмайдиган углеводородлар кўпчиликини ташкил қилса, портлаб парчаланиш амалга ошмайди, аралашма актив заррачалар билан ўта тўйиниб кетмайди ва ёниш детонациясиз, одатдаги тезликларда амалга ошади.

Детонацияни ривожига ёнилгининг кимёвий таркиби билан бир қаторда двигателнинг конструкцияси ва унинг эксплуатация режими анчагина таъсир ўтказди. Ушбу муаммога ўта чуқурлашмаган ҳолда яна айтиш мумкинки, детонацияга сиқилиш даражасини ва наддув босимини ошириш энг кўп даражада таъсир қилади; ушбу иккала ҳолда ҳам ҳарорат ва босимлар ортади. Юқорида кўрганимиздек, бу эса пероксидларни йигилишига ва парчаланишига имкон беради. Сиқиш даражаси (ϵ) двигатель цилиндри тўла ҳажмини ёниш камерасининг ҳажмига нисбати билан характерланади. Сиқиш даражаси қанчалик юқори бўлса, двигателларнинг термик фойдали иш коэффициентини шунчалик катта бўлиб, унда ёниш доимий ҳажмда амалга ошади:

$$\eta = 1 - 1/\epsilon^{\kappa-1} \quad (3.95)$$

бу ерда: κ – адиабата C_p/C_v нинг кўрсаткичи.

Замонавий автомобиль двигателларида $\epsilon = 6,5-8$ бўлиб, уни ошириш тенденцияси мавжуд, чунки бу двигателларнинг литрли қувватини кейинги оширилишига ва иқтисодий кўрсаткичларини яхшилашга олиб келади.

Наддув деб двигателни ҳаво билан мажбурий таъминланишига айтилади. Наддув ёрдамида поршенли авиация двигателларида атмосферанинг энг юқори қатламларида босимнинг камайиши билан боғлиқ бўлган ҳавонинг етишмовчилигини компенсациялайди. Худди шу йўл билан двигателлар энг юқори қувватга эришиши учун самолётларнинг кўтарилишида ва бошқа зарурий ҳолларда наддув кучайтирилади. Двигатель цилиндрида ҳаво миқдорини оширишда кўпроқ ёнилғи ҳам берилиши мумкин. Бунда двигателнинг литрли қуввати ортади; наддув босими қанчалик кўп бўлса, у шунчалик юқори бўлади.

Шундай қилиб, мажбурлаб ёқиш двигателлари конструкциясини яхшилаш зарурияти билан бундай двигателларни детонациясиз эксплуатация қилиш мумкин эмаслиги орасида қарама-қаршилик юзага келиб қолади. Ушбу қарама-қаршилик ёқилғи сифатини кейинги яхшиланиши ва антидетонаторлар қўллаш йўли билан ечилади.

Детонацияга ҳавони ортиқчалик коэффициентини α билан характерланувчи ҳаво-ёнилғи аралашмасининг таркиби катта таъсир этади:

$$\alpha = L/L_0 \quad (3.96)$$

бу ерда: L – двигателга кираётган ҳавонинг ҳақиқий миқдори (кг да); L_0 – 1 кг ёнилғи тўла ёниши учун керак бўлган ҳавонинг назарий миқдори (кг да).

Тўйинган углеводородлар ва бензин учун $L_0=15$ кг, ароматик углеводородлар учун эса $L_0=13,5$ кг.

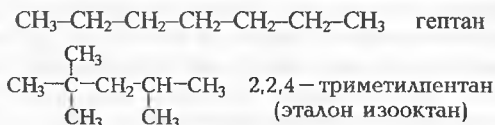
Аралашма ёнилғи билан бойитилганда ($\alpha < 1$) ҳам, у кучли қашшоқлаштирилганда ($\alpha > 1$) ҳам детонация пасаяди. Детонацияга энг катта мойиллик α 0,95 – 1,05 бўлганда, яъни ёнилғи ва ҳаво нисбатлари назарийга яқин бўлган аралашмаларда кузатилади. Амалиётда бой аралашмалар деб α 0,6 – 0,8, қашшоқ деб α 0,9-1,1 бўлган аралашмаларга айтилади.

Учкун орқали ишлайдиган поршенли авиадвигателларда ердан кўтарилишда режим наддув ёрдамида кучайтирилади. Бунда вужудга келиши мумкин бўлган детонациянинг олдини олиш учун ишчи аралашмани бойитишга тўғри келади (ёнилғи ортиқча сарф қилиш билан боғлиқ бўлса ҳам). Крейсер режимида автомобиль ва авиацион двигателлар қашшоқ аралашмада эксплуатация қилинадилар.

Детонация ёндиришда илгарилаб кетиш бурчаги оширилганда ортади, чунки бунда ёқилғи оксидланишининг аланга-олди даври узаяди. Детонацияга ёниш камерасининг конструкцияси, айланиш сони, двигатель цилиндрида сўхталар чўкинди қатламини ҳосил қилиниши ва бошқа факторлар ҳам таъсир этади.

Углеводородлар ва ёнилғиларни детонацияга турғунлиги (ДТ) ёки антидетонацион хоссаларини баҳолаш бир цилиндрли стационар двигателларда амалга оширилади. ДТ ни баҳолаш ҳамма усуллари асосида ўрганилаётган ёнилғини эталон ёнилғи аралашмаларига таққослаш принципи ётади. Асосий эталон ёнилғи сифатида 2,2,4–учметилпентан ёки эталон изооктан– детонацияга турғунлик мезони қилиб октан сони танлаб олинган.

Октан сони деб синовни стандарт шароитларида аниқланган детонацияга турғунликнинг ўлчов-сон бирлигида ифодаланувчи ҳамда изооктан (2,2,4-учметилпентан) нинг нормал гептан билан аралашмасидаги фоиз миқдорига айтилади ва синалаётган ёнилғининг детонацион турғунлигига эквивалент бўлади.



Изооктаниннг октан сони 100 га тенг, деб қабул қилинган, нормал гептаники эса – 0. Демакки, агар стандарт шароитларда 70% изооктан ва 30% н-гептандан таркиб топган аралашмага эквивалент бўлган бензин синалганда, унинг октан сони 70 га тенг бўлади.

Кейинчалик айрим углеводородларнинг октан сони 0 дан қуйи ёки 100 дан юқори бўлиши аниқланган. Бензинларнинг детонацияга турғунлигини аниқлашнинг бир нечта усуллари мавжуд. Булардан энг аҳамиятлилари – мотор, изланиш ва ҳароратийлардир. Ҳар бир усулдаги двигателнинг иш

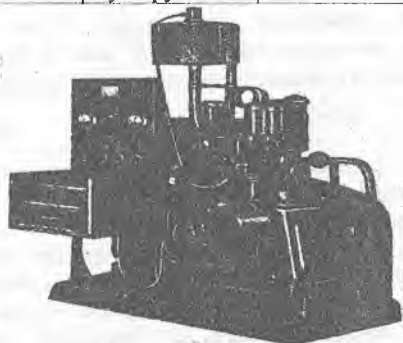
режими 3.3-жадвалда келтирилган маълумотларда кўрсатилган. Мотор усули октан сони 100 дан қуйи бўлган бензинларнинг детонацияга турғунлигини баҳолаш ва «қашшоқ» аралашмаларда ишловчи двигателлар учун қўлланилади.

«Қашшоқ» ёқилғи-ҳаво аралашмаси деб ёқилғи ёниши учун назарий керак бўлганига нисбатан ортиқча ҳаво сакловчи аралашмага, «бой» деб эса – ёқилғи ортиқча бўлган аралашмага айтилади. Бензинларнинг октан сонини аниқлаш қурилмаси 3.16-расмда кўрсатилган бўлиб, у ўзгарувчан сиқиш даражали бир цилиндрли двигатель, мотор-генератор (асинхрон электромотор) кўринишидаги тормоз жиҳози ва детонацияни ўлчаш мосламасидан иборат.

3.3-жадвал

Карбюратор ёқилғиларининг октан сонини турли усуллар билан аниқлашда двигателнинг ишлаш режими

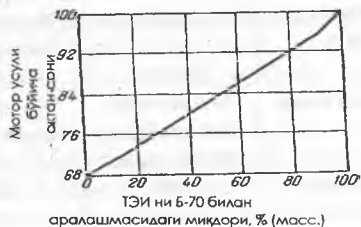
Кўрсаткичлар	Синаш усули		
	мотор	изланиш	хароратий
Синалаётган ёқилғилар	Авиация ва автомобиль бензинлари	Автомобиль бензинлари	Авиация бензинлари
Минутига айланиш сони	900	600	1200
Ҳарорат, °С: ишчи аралашмани	149	Назорат қилинмайди	104,5
картердаги мойни совитувчи суюқликни	58	58	66
Юқори «ўлик» нуктасигача ўт олдириш бурчагидан ўзиб кетмок, град.	100	100	190,5
	26 (сиқиш даражаси 5 да) ўзгарувчан	13 хамма сиқиш даражаларида доимий	35 хамма сиқиш даражаларида доимий



3.16-расм. Бензинларнинг октан сонларини аниқлаш двигатели

Сиқиш даражасини 4 дан 10 гача қўлда бевосита червяк механизми билан ўзгартириш мумкин. Сиқиш даражасининг ўзгариши билан ўт олдириш

бурчагини ўзиб ўтиши ҳам автоматик ўзгаради. Тажриба вақтида аралашма таркибига боғлиқ ҳолда карбюратор максимал детонацияга созилади. Аралашма таркиби ёқилғи напорини жиклер олдидаги бакчаларни кўтариш ёки тушириш йўли билан созилади. Ҳаммаси бўлиб 3 бакча мавжуд. Изланиш усулида синовий худди мотор усулидаги каби методика бўйича олиб борилади. Одатда синалаётган ёқилғи бирламчи эталонлар (изооктан н-гептан) билан эмас, балки бирламчи эталонларга аввалдан градуирланган иккиламчилари билан таққосланади. Иккиламчи эталон ёқилғилар сифатида, масалан, техник изооктан (ТЭН) ни бензин Б-70 билан аралашмаси қўлланилади. Градуирлаш натижалари графиклар ҳолида ифодаланади. Юқорида кўрсатилган бирламчи ва иккиламчи эталон ёқилғилар учун бундай график 3.17-расмда кўрсатилган.



3.17-расм. Иккиламчи эталон ёқилғи ёрдамида бирламчи ёқилғи бўйича октан сонини қайта ҳисоблаш графиги

Бензинларнинг октан сони куйидагича аниқланади. Синалаётган ёқилғига нисбатан бири кучлироқ, кучсизроқ детонация берувчи техник эталон изооктан (ТЭН) ни бензин Б-70 билан икки аралашмаси тайёрланади. Аралашмалар икки бўш бакчага (учинчисига синалаётган бензин солинади) куйилади. Ёнилғи аралашманинг таркиби сиқши даражасини ўзгармас ҳолда саклаб, максимал детонацияга мўлжаллаб созилади. Двигатель галма-гал биринчи, иккинчи ва учинчи бакчадаги ёқилғига ўтказилади; ҳар бирида детонация кўрсаткичи ёзиб олинади. Синов ҳар бир ёқилғида 3 мартадан ўтказилади ва детонациянинг ўртача арифметик кўрсаткичи ҳисобланади. Сўнг синалаётган намунага детонация бўйича эквивалент бўлган ТЭН нинг Б-70 билан аралашмасидаги миқдори [V_x , % (масс.)] куйидаги формуладан ҳисобланади:

$$V_x = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{\alpha_1 - \alpha}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (3.97)$$

бу ерда V_1 ва V_2 – синалаётган ёқилғига нисбатан мос равишда кучлироқ ва кучсизроқ детонацияловчи ТЭН нинг аралашмадаги миқдори, % (масс.); α – синалаётган ёқилғи учун детонация кўрсаткичидан олинган қийматларнинг ўртача арифметик қиймати; α_1 ва α_2 – синалаётган ёқилғига нисбатан, мос равишда, кучлироқ ва кучсизроқ детонацияланувчи аралашмалар учун детонация кўрсаткичидан олинган қийматларнинг ўртача арифметик қиймати.

Топилган V_x қиймати бўйича 3.17-расмдаги графикдан синалаётган бензиннинг октан сони топилади. Олинган натижа 0,1 аниқликкача яхлитланади. Октан сони 100 дан юқори бўлган авиация бензинлари учун детонацияга турғунлик кашшоқ аралашмада ҳароратий усул билан аниқланади.

Усул двигателъ детонация билан ишлаётганда детонация канчалик кўпроқ бўлса, унинг деворлари шунчалик кўпроқ исишига асосланган. Девор ҳарорати термпара цилиндр головкасига ўрнатилган ва ўзига хос гольванометр билан уланган («ҳароратий свеча») ёрдамида ўлчанади. Ушбу ҳолда детонацияга турғунлик шартли октан сонлари билан ифодаланади. Шартли октан сонлари шкаласи изооктанни тетраэтилқурғошин билан аралашмалари асосида тузилган.

Турли усуллар билан аниқланган октан сонлари ўзаро фарқ қилади. Шу боис, октан сони қайси усул билан топилганига қараб белги қўйиш қабул қилинган. Масалан, мотор усули билан аниқланган бўлса – МУ (ёки русча адабиётларда – ММ), изланиш усулида – ИУ (ёки ИМ), ҳароратий усулда – ТУ (ёки ТМ). Изланиш ва мотор усуллари билан топилган октан сонлари қийматларининг фарқи– «бензинни таъсирчанлиги» деб номланади. Бензин таркибига кирувчи углеводородларнинг октан сонлари ва таъсирчанликлари қийматлари 3.4-жадвалда келтирилган.

3.4-жадвал

Углеводородларнинг октан сонлари ва таъсирчанликлари *

Углеводородлар	Октан сони		Таъсирчанлик
	мотор усули бўйича	изланиш усули бўйича	
<i>Парафин</i>			
Этан	104	107,1	+3,1
Пропан	100	105,7	+5,7
n-Бутан	90,1	93,6	+3,5
Изобутан	99	>100	-
n-Пентан	61,9	61,9	-
Изопентан	90,3	92,3	+2,0
n-Октан	-17	-19	-2,0
<i>Олефинлар</i>			
Пропилен	84,9	101,4	+16,5
Бутен-2	86,5	99,6	+13,1
Пентен-1	77,1	90,9	+13,8
Гексен-1	63,4	76,4	+13,0
<i>Нафтенлар</i>			
Циклопентан	85	100	+15
Циклогексан	78,6	83	+4,4
Метилциклогексан	71	74,8	+3,8
Этилциклогексан	40,8	46,5	+5,7
1.2-Диметилциклогексан	78,5	80,9	+2,4
<i>Ароматик</i>			
Бензол	111,6	113,0	+1,4
Толуол	102,1	115,0	+12,9
o-Ксилол	100	>100	-
m-Ксилол	>100	>100	-
p-Ксилол	>100	>100	-
1,3,5-Триметилбензол	114	>100	-
Изопропилбензол	99,3	108	+8,7
α-Метилнафталин	>100	-	-

*Nelson W.L., Petrol. Ref. Eng., 1958; Нефтепродукты. Свойства, качество, применение, под ред. Проф. Б.В. Лосикова, изд., «Химия», 1966.

Бензинларнинг детонацияга тургунлигини охири баҳолаш йўл синовларида амалга оширилади. Йўл октан сони (ЙОС ёки Д.О.Ч.) лоб номланган катталики турли маркадаги катта миқдордаги автомобилларда узок ва кўп меҳнат сиғимли синовларда аниқланади. Йўл октан сонини ифодалаш учун кўпгина графикавий ва таҳлилий боғлиқликлар мавжуд.

Масалан, куйида келтирилган формулалар йўл октан сонини мотор (МОС ёки МОЧ) ва изланиш (ИОС ёки ИОЧ) усуллари октан сонлари билан ҳамда бензиндаги ТЭЖ ва тўйинмаган углеводородлар миқдори билан боғлайди.

Одатдаги бензин учун:

$$\text{ЙОС} = 22,1 + 0,363 \text{ ИОС} + 0,418 \text{ МОС} - 0,12 (\text{олефинлар \% и}) + 0,845 \text{ (ТЭЖ, мл/л)} \quad (3.98)$$

Юкори сортли бензин учун:

$$\text{ЙОС} = 42,9 + 0,273 \text{ ИОС} + 0,313 \text{ МОС} - 0,48 (\text{олефинлар \% и}) + 1,1 \text{ (ТЭЖ, мл/л)} \quad (3.99)$$

Авиация бензинларининг детонацияга тургунлик бўйича бошқа характеристикаси— сортлиликдир. Изооктанни этилли суюқлик билан шундай арлашмасини саралаб олинадик, бунда двигатель шундай кувват билан айнан синалаётган бензиндаги каби ишлайди. Сўнг 3.18-расмдаги графикдан синалаётган ёқилғини сортлиги топилади. Сортлилик катталигини бутун сонгача яхлитланади.



3.18-расм. Бензинларнинг сортлигини аниқлаш графиги

Юкори октанли авиация бензинларини одатда каср сонлар холида маркалайдилар. Бунда суратдаги рақам — «кашшоқ» аралашмада ишлангандаги октан сонини, махраждагиси эса— «бой» аралашмадагини ифодалайди. Сортлилик—двигатель кувватини тоза изооктанда ишланганига караганда берилган ёқилғида неча фоиз ошиши мумкинлигини кўрсатади. Масалан, Б-100/130 бензинида двигатель тоза изооктандагига нисбатан 30% га кўпроқ кувват касб этиш қобилиятига эга.

Октан сони— автомобиль бензинлари, трактор керосинлари ва лигроинлари ҳамда авиацион бензинларни «кашшоқ» аралашмаларда ва наддув қўлламай ишлаганда нормаланадиган детонацияга тургунлик кўрсаткичидир.

Октан сони махсус синов курилмаларида аниқ стандарт шароитларда аниқланади. Октан сонини аниқлашнинг бир-биридан синов режимлари билан фарқланувчи бир нечта усуллари бордир. Ҳамдўстлик мамлакатларида ёнилғини баҳолаш «мотор» ва «изланиш» усуллари орқали амалга оширилади.

Бензинларнинг октан сонлари «изланиш» усули билан аниқланганда ҳар доим бир нечта бирликка юқорирок бўлади. Шу боис октан сони ҳақида маълумотлар берилганда ҳар доим уни қайси усулда аниқланганлиги ҳақида изох бўлиши лозим.

Двигателни бой аралашмалар билан ва наддув қўллаб ишлашдаги авиацион бензинлардаги детонацияга турғунлигини баҳолашда қўлланиладиган нормалаш-тириладиган кўрсаткич – ёнилғининг сортлигидир.

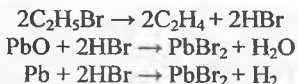
Ёнилғини бой аралашмадаги сортлиги– двигателни қувват катталигини (% да) кўрсатувчи характеристика бўлиб, у синалаётган ёнилғи ишлатилганда, сортлиги 100% деб қабул қилинган эталон изооктанда олинган қувватга нисбатан белгиланган двигателнинг қувватиدير.

Масалан, агар бензиннинг сортлиги 115 деб баҳоланса, ушбу бензин синов қурилмасида наддув ва бой аралашма шароитларида ишлатилганда тоза изооктан билан ишлагандагига нисбатан 15% га юқорирок (максимал) қувватни таъминлайди, деганидир.

Авиацион бензинларни детонацияга турғунлигини икки кўрсаткич– октан сони ва сортлиги бўйича баҳолаш ёнилғини ёниши шароитларида– бой аралашмалар ва наддув қўлланилгандаги билан наддувсиз ва қашшок аралашмалар шароитидаги двигател ишларида фарқ борлиги боис лозимдир.

Амалиёт шуни кўрсатдики, яқин октан сонли, бироқ турли кимёвий таркибли ёнилғилар авиадвигателни кучайтирилган режим шароитларида детонацияга турғунлиги бўйича кескин фарқли бўлиб қолиши мумкин. Учқундан ўт олдирилувчи двигател ёнилғиларининг детонацияга турғунлигини ошириш йўлларида бири антидетонаторларни қўллашдир. Антидетонаторлар– бу бензинларга уларнинг антидетонацион хоссаларини анчагина яхшилаш мақсадида 0,5% дан кўп бўлмаган миқдорда қўшиладиган моддалардир.

Деярлик ҳамма давлатларда қўлланилаётган, етарли самарадор антидетонатор – тетраэтилқўрғошин ёки қисқача ТЭҚ (ёки ТЭС) дир. У 200 – 250°С даёқ қўрғошин ва эркин радикал (этил) ларга осон парчаланаяди. Соколик назариясига биноан, ёнилғи-ҳаво аралашмаси муҳитида эркин радикалларнинг ҳосил бўлишини секинлаштиради. Бу эса улар концентрациясини аланга фронти олдида пасайишига олиб келади, демакки, нормал ёнишни детонационга ўтиши қийинлашади. Ўз навбатида, атомар қўрғошин ҳам юқорирок ҳароратларда, яъни ёниш жараёнини кейинги босқичида пероксидларни шиддатли парчаланishiда ҳосил бўлган турли заррачаларни дезактивлайди. Бу ҳам детонацияни сусайишига олиб келади. Тоза ҳолда ТЭҚ ни қўллаш мумкин эмас, чунки қўрғошин ва унинг оксиди клапанлар, свечалар ва цилиндр деворларида йиғилади, бу эса двигател ишини албатта бузади. Қўрғошинли сўхтани йўқотиш учун ТЭҚ га қўрғошинни олиб чиқиб кетувчилар деб аталувчи моддалар – турли галогеналкиллар қўшилади. Сўнгилар термик парчаланганда галогеноводород ёки галоген ажратиб чиқарадилар; қўрғошин ва қўрғошин оксиди билан двигателни юқори ҳароратларида буғ ҳолатда бўлувчи тузлар ҳосил қиладилар.



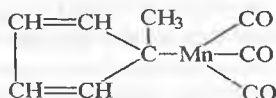
Ушбу тузлар ишланган газлар билан бирга, ўзлари учувчанлиги боис двигателъ цилиндридан чиқариб юборилади. Олиб чиқиб кетувчилар сифатида дибромэтан, этилбромид, α -монохлорнафталин, дибромпропанлар қўлланилади. ТЭҚ ва олиб чиқиб кетувчилар аралашмаси этил суюқлиги деб аталади. Ҳозирда қуйидаги таркибли П-2 этил суюқлиги (РФ) ишлаб чиқарилмоқда (оғирлик % да):

ТЭҚ	55
Дибромпропан	34,5
α -Монохлорнафталин	5,5
Бўёқ (қизил)	0,1

ТЭҚ, ўз навбатида этил суюқлиги ҳам жуда заҳарли суюқликдир; у ва у сақлаган «этилланган» бензинлар билан муносабатда бўлганда махсус эҳтиёт қоидаларига риоя қилиш лозимдир. Этилланган бензинлар осон фарқланиши учун этил суюқлигига ранг берувчи бўёқ қўшилади. Этил суюқлиги 1 кг ёниғига 1,5 дан 4 мл гача миқдор ҳисобида қўшилади (бензинга). Этил суюқлигини 4 мл/кг дан ортиқ қўшилиши октан сонининг кейинги ошишига олиб келмайди, бироқ кўрғошинли сўхтани кучайтирилган ҳолда қатламларини вужудга келтиради; оқибатда у нафақат фойдасиз, зарарли ҳамдир.

Нисбатан яқинда антидетонатор сифатида кенг синалиб, сўнг амалиётда қўлланила бошлаган модда— марганецнинг метилциклопентадиен учкарбонил тузи $(CO)_3MnC_5H_4CH_3$ дир. У қисқартирилган МЦУМ номга эгадир.

Унинг тузилиши:



МЦУМ— очик қахрабо ранг кам ковушқоқликка эга суюқликдир. Углеводородлар ва органик эритувчиларда яхши эрийди, сувда эса эрмайди. МЦУМ ТЭҚ га нисбатан заҳарлилиги анча камроқ ва ушбу натижа унинг бош афзаллигидир. МЦУМ сақловчи бензинни тоза бензинга нисбатан заҳарлилиги камроқдир. МЦУМ қўшишда ҳосил бўлган антидетонацион эффект катор ҳолларда ТЭҚ қўшилгандагига нисбатан юқорирокдир. ТЭҚ ва МЦУМ лар бирга ишлатилганда уларнинг антидетонацион таъсири қўшилади. Анчагина миқдорда МЦУМ ва кам миқдорда ТЭҚ (1 кг ёниғига 0,05-0,25 г атрофида) қўшилганда максимал эффект кузатилган. Янги антидетонаторнинг ҳозирча энгиб ўтилмаган камчиликларига қуйидагиларни кўрсатиш мумкин: биринчидан, унинг юқори нархи ва иккинчидан, свечаларда сўхталарни юзага келтириш қобилиятидир. Бу эса юқори ҳароратларда свеча изоляторлари

қаршилигини кескин пасайишига ва двигатель ишида нотекикликларни юзага келишига олиб келади.

3.5.2. Углеводородлар ва ёнилғиларнинг детонацияга турғунлиги

Индивидуал углеводородларни детонацияга турғунлигини ўрганиш ушбу муҳим кўрсаткични углеводородларнинг кимёвий тузилишига боғлиқлигини аниқлашга ва турли-туман двигателлар учун ёнилғиларнинг турли сортларини вужудга келтириш ва тайёрлашда катта аҳамият касб этади.

Углеводородлар ва ёнилғиларни детонацияга турғунлигини ўрганишда уларни бой ва қашшоқ аралашмаларда ўзларини қандай тутишлари ойдинлаштирилади, яъни октан сони ва сортлилик аниқланади. Ундан ташқари, уларни ТЭҚ га нисбатан таъсирчанлиги топилади.

ТЭҚ га нисбатан таъсирчанлик деб синалаётган ёнилғини маълум миқдорда ТЭҚ қўшилгандаги октан сони унинг тоза ҳолдаги, яъни антидетонаторсиз кўрсаткичидан нечта бирликка ошганлигини ифодаловчи рақамга айтилади.

Мавжуд тажриба материаллари асосида (3.5-жадвал) углеводородларнинг айрим синфларини детонацияга турғунликлари тўғрисида қатор хулосалар чиқариш мумкин.

3.5-жадвал

Углеводородларнинг октан сонлари ва сортлиликлари

Углеводородлар	Октан сони, мотор усули (ТЭҚ сиз)	Сортлилик, 1л ёнилғида 2мл этил суюқлиги билан
1	2	3
Алканлар		
Бутан	92	150
Изобутан	99	160
Пентан	62	2
2-Метилбутан	90	142
Гексан	26	-100
2-Метилпентан	74	66
2,2-Диметилбутан (неогексан)	93	152
2,3-Диметилбутан	94	205
Гептан	0	-200
2,2-Диметилпентан	89	143
2,2,3-Учметилбутан (триптан)	104	255
Октан	-20	-220
2,3-Диметилгексан	79	102
2,3,4-Учметилпентан	96	193
2,2,4-Учметилпентан (эталон изооктан)	100	154

2,2,3-Учметилпентан	>100	238
Алкенлар		
Пентен-1	77	115
1	2	3
3-Метилбутен-1	-	170
Гексен-1	63	-
2,3-Диметилбутен-1	81	-
Октен-1	35	-
Октен-2	56	-161
Октен-3	68	-
Октен-4	74	-
2,2,4-Учметилпентен-2	55	139
2,2,4-Учметилпентен-1	86	262
Цикланлар		
Циклопентан	87	315
Метилциклопентан	80	200
Этилциклопентан	61	-
Пропилциклопентан	28	-
Изопропилциклопентан	76	-
Циклогексан	77	188
Метилциклогексан	72	20
Этилциклогексан	45	-15
Декалин	38	-70
Ароматик углеводородлар		
Бензол	106	220
Толуол	103	250
Этилбензол	98	250
п-Ксилол	103	265
м-Ксилол	103	265
о-Ксилол	100	-15
Пропилбензол	99	220
Изопропилбензол (кумол)	100	280
1,3,5-Учметилбензол (мезителен)	>100	330
Иккиламчибутилбензол	-	270
Учламчибутилбензол	-	365

3.5.2.1. Нормал тузилишли алканлар

Фақат метан, этан, пропан ва бутанлар юқори октан сонига эгадирлар (100 атрофида). Ушбу қатор углеводородлари пентандан бошлаб иккала– қашшоқ ҳамда бой аралашмаларда жуда куйи детонацияга турғунлик билан характерланадилар. Детонацияга турғунлик билан молекуляр масса ўртасида деярли тўғри чизикли боғлиқлик мавжуддир. Молекуляр масса қанчалик юқори

булса детонацияга турғунлик шунчалик куйдир. Ушбу углеводородларни ТЭҚ га мойиллиги, тескариси, яъни етарли улкандир ва октан сонининг 20-25 бирлигигача етишиши мумкин.

3.5.2.2. Тармоқланган тузилишли алканлар (изопарафинлар)

Туйинган қатор молекулаларини тармоқланиши уларнинг детонацияга турғунлигини кескин оширади. Масалан, октанны октан сони -20 га, 2,2,4-учметилпентанники $+100$ га тенгдир. Бир углерод атомида жуфт метил гуруҳлари мавжуд изомерларда (неогексан, триптан, эталон изооктан) ҳамда октаннынг бошқа учметилли изомерларида энг катта октан сонлари ва сортлилик кузатилади.

Тармоқланган алканларда ТЭҚ га таъсирчанлик етарли улкандир.

C_5-C_8 изопарафинлар бензинни керакли компонентлари бўлиб, двигатель иккала- қашшоқ ҳамда бой аралашмаларда ишлаганда ҳам ўзларининг юқори антидетонацион хоссаларини намоён этадилар.

3.5.2.3. Алкенлар (моноолефинлар)

Нормал тузилишга эга бўлган углеводород молекуларида қўш боғни юзага келиши мос равишдаги туйинган углеводородларга нисбатан детонацияга турғунликни анчагинага ошишини таъминлайди. Октан сони катталигига қўш боғни молекуладаги ўрни ҳам таъсир қилади. У қанчалик молекула марказига яқинлашса, октан сони шунчалик юқорироқ бўлади. Молекулаларни тармоқланиши уларнинг октан сонларини ошишига олиб келади, бироқ бу алканлардагига нисбатан камроқ даражададир.

Туйинмаган углеводородларни ТЭҚ га нисбатан таъсирчанлиги жуда камдир, пентен-1, октен-2, 2,2,4-учметилпентен-1 каби углеводородлар учун эса 0 га тенгдир. Бу кўринишидан, алкенларни пероксидлари шунчалик бекарорки, хатто ТЭҚ бўлмаганда ҳам осон парчаланишлари билан тушунтирилиши мумкин.

3.5.2.4. Цикланлар (нафтен углеводородлар)

Циклопентан ва циклогексан қаторларининг биринчи намоёндалари яхши детонацияга турғунликка эгадирлар, айниқса бу циклопентанга тегишлидир. Уларни ТЭҚ га нисбатан таъсирчанлиги ҳам етарли юқоридир. Ушбу углеводородлар бензинларнинг қимматли таркибий қисмларидир. Циклопентан ва циклогексан молекулаларида нормал тузилишли ён занжирларни мавжудлиги уларнинг октан сонини пасайишига олиб келади. Шу билан биргалиқда, занжир қанчалик узун бўлса, уларнинг октан сонлари шунчалик куйи бўлади. Ён занжирни тармоқланиши ва улар микдорининг ошиши цикларни детонацияга турғунлигини оширади.

3.5.2.5. Ароматик углеводородлар

Бензол қатори ҳамма энг оддий ароматик углеводородлари қашшоқ ва айниқса бой аралашмаларда ишлаганда детонацияга қарши катта тургунликка эгадирлар. Уларнинг октан сонлари 100 га яқин ёки хатто ундан ҳам юқори, сортлилиги эса 200 дан ортиқдир. Ён занжирларнинг, айниқса тармоқларининг мавжудлиги бой аралашмада детонацияга тургунликни янада кўпроқ оширади. Бундан о-килол мустаснодир. Қашшоқ аралашмаларда ишланганда ароматик углеводородларнинг ТЭҚ га таъсирчанлиги жуда пастдир. Бу натижа масалан, бензолни аланга олди оксидланиш шароитларида умуман пероксидлар ҳосил қилмаслиги ҳолати билан тушунтирилиши мумкин. Ҳозирги вақтда ароматик углеводородлар ва ароматлаштирилган бензинлар тармоқланган тузилишли алканлар билан бир қаторда юқори сортли бензинларнинг энг яхши компонентларидир. XX аср якунига келиб ароматлаштириш йўллари билан автомобиль паркини юқори октанли бензинлар билан таъминлаш муаммоси ечилган. Авиацион бензинларнинг энг яхши сортлари ҳам ўз таркибларида ароматик углеводородларнинг максимал миқдорини 40% билан чегараланганлигини эслатиб ўтиш лозим; бу «ароматлаштирилган» ёнилғи ёнишининг умумий ҳароратини ошириш қобилияти билан боғлиқдир, натижада двигателнинг иссиқлик кучланишлигини ошишига олиб келади. Ундан ташқари, бензиннинг гигроскопиклиги ҳам ошади.

Бензинларни детонацияга тургунлик кўрсаткичлари уларни бош сифат характеристикаларидир. Шунинг учун ушбу кўрсаткичларни миқдоран нормалаштирилган қийматлари, ҳаттоки бензинлар сортини марқаланишида ўз ифодасини топган. Масалан, автомобиль бензинлари– А-72, А-76 да рақамлар мотор усули билан аниқланган октан сонини белгилайди.

Авиацион бензин сортларини ифодалашда детонацияга тургунликнинг иккала характеристикаси киритилган: Б – 100/130, Б – 95/130, Б – 91/115 ларда суратда – октан сони, маҳражда – сортлилик кўрсатилади.

Замонавий автомобиль ва авиация бензинлари – тўғридан-тўғри ҳайдалиб олинган, крекинг, каталитик риформинг маҳсулотлари, полимер-бензин ва юқори октанли изопарафин ва ароматик қўшимчаларнинг мураккаб аралашмасидир. Бошқача қилиб айтганда, уларнинг кимёвий таркиби етарли турли-туман бўлиши, бу эса уларнинг детонацион компаундлашда, яъни турли кимёвий таркибли компонентларни аралаштиришда компонентларни октан сонлари аддитивлик қондасига ҳар доим ҳам бўйсунавермаслигини ҳисобга олиш лозим. Бу эса, аралашманинг октан сони айрим компонентларини октан сонлари бўйича ҳисоблаб топилган ўртача арифметик қийматидан кам ёки кўпроқ бўлиб қолиши мумкин, демакдир. Ушбу масала бўйича изланишлар турли синф углеводородлари турлича аралаштириш характеристикаларига эга эканлигини кўрсатди ва аралаштириш октан сонлари деб номланди.

Аралаштириш октан сонлари деб синалаётган ёнилғини маълум октан сонли қандайдир эталон ёнилғи билан аралашмасини аниқланган октан сони орқали ҳисоб қилинган октан сонига айтилади. Ҳисоб куйидаги формула билан олиб борилади:

$$X = \frac{100C - y(100 - a)}{a} \quad (3.100)$$

бу ерда: X – аралаштириш октан сони;

y – эталон ёнилғи октан сони;

a – синалаётган ёнилгини аралашмадаги миқдори, %;

C – аралашма октан сони.

Аралаштириш октан сонларини турли углеводородларни ҳақиқий октан сонлари билан таққослаш шуни кўрсатдики, улар орасидаги энг катта фарқ – номутаносиблик тўйинмаган ва ароматик углеводородларда кузатилади. Бунда тўйинмаган углеводородларнинг аралаштириш октан сонлари ҳақиқийларидан куйи, ароматикларда эса тескариси – юқори бўлиб чиқди. Фарқ 5-10 октан сони бирлигига етиши мумкин.

3.5.3. Углеводородлар ва дизель ёкилғиларининг алангаланиш хусусиятлари

Дизель деб аталувчи сиқишдан алангаланувчи ички ёниш двигателларида 4 тактли иш жараёни учкундан аланга олувчи двигателларникидан бир мунча бошқароқ кечади. Дизель двигателида биринчи икки тактларда тоза ҳаво сўрилади ва сиқилади. Ҳавонинг ҳарорати сиқиш йўлининг сўнггида 550-650⁰С га етади, босим эса 40 баргача ўсади. Сиқиш йўлининг сўнггида сиқилган ва қизиган ҳавога маълум вақт оралиғида катта босим остида ёнилғи порцияси пуркалади. Ёнилғининг ўта майда томчилари буг ҳолатига ўтади ва ҳавода тақсимланади. Маълум жуда кичик баҳя вақтда ёнилғи ўз-ўзидан алангаланани ва тўла ёниб битади. Пуркашнинг бошланиши билан ёнилғининг алангаланиши орасидаги вақт – ўз-ўзидан алангаланишнинг ушланиб қолиниш даври деб аталади. Замонавий тезюар двигателларда ушбу давр 0,002 сониядан ортик эмас. Ёнилғи ёниши натижасида газларнинг босими 60-100 бар га етади. Двигателнинг силлик, нормал ишлашини таъминлаш учун ўта аҳамиятли кўрсаткич – газлар босимининг ўсиш тезлигидир. Амалиётдан маълумки, ушбу тезлик тирсак валининг бурилиш бурчагининг 1⁰ ига 5 бардан ошмаслиги лозим. Акс ҳолда двигатель тақиллай бошлайди, унинг иши «дағал», подшипникларга юклама ўта кўп бўлиб қолади. Тақиллашларнинг юзага келиши ва двигателнинг дағал ишлаши ўз-ўзидан алангаланишни ушланиб қолиниш даврининг давомийлиги билан узвий боғлиқдир. Ушбу давр қанчалик давомийроқ бўлса, шунча кўп миқдорда ёнилғи двигатель цилиндрига келиб урилади. Натижада қўпайтирилган миқдордаги ёнилғининг бир вақтда алангаланиши ёнишни портлаш характерда бўлишига ва газлар босимини поғонали ўсишига олиб келади. Кейинги икки тактларда: ишчи юриш ва ёниш маҳсулотлари- газларнинг ишчи кенгайиши ва двигатель цилиндрини ёниш маҳсулотларидан бўшаниши амалга ошади.

Тезюар дизеллар учун ёнилғи сифатида нефтнинг керосин-газоил фракциялари қўлланилади. Кичик айланиш сонли секин юрувчи ва стационар двигателлар учун мазут-типидаги оғирроқ ёнилғи қўлланилади.

Дизель ёқилғиларини энг асосий эксплуатацион хоссаси— уларни тезда алангаланиш қобилияти ва босимни бир маромда нормал ошиб боришини ҳамда двигателни тақилламай юмшоқ ишлашини таъминловчи бир текис ёнишидир. Ёнилғиларни алангаланиш хоссалари уларни кимёвий ва фракцион таркибига боғлиқдир. Ўз-ўзидан кўришиб турибдики, бу биринчи навбатда ёнилғи компонентларини ўз-ўзидан алангаланиш ҳарорати билан боғлиқдир.

Маълумки, масалан ароматик углеводородлар жуда юкори алангаланиш ҳароратларига эга (500-600°С атрофида). Дизель ёқилғиси сифатида кучли ароматлаштирилган маҳсулотларни ишлатиш ўринли эмаслиги аниқ. Аксинча, парафин углеводородлар энг куйи ўз-ўзидан алангаланиш ҳароратига эга ва парафинли нефтлардан олинган дизель ёқилғилари эса яхши эксплуатацион хоссаларни намён этади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, двигатель бир текис ишлаши ўз-ўзидан алангаланишни минимал ушланиб қолиш давларида таъминланади. Ушбу давр қийматига нафақат ёнилғининг ўз-ўзидан алангаланиб кетиш ҳарорати, оксидланишининг аланга-олди жараёнларининг характери ҳам таъсир этади.

Термик парчаланиш ва оксидланиш реакциялари қанчалик тез кетса, ҳаво-ёнилғи аралашмасида қанчалик кўп пероксидлар, альдегидлар ва бошқа ўз-ўзидан алангаланиши куйи ҳароратли кислород сақловчи бирикмалар йиғилиб қолишга улгурса, шунчалик ёнилғининг ўз-ўзидан алангаланишни ушланиб қолиш даври кам бўлади.

Аланга олди даврида ёнилғини оксидланишга бардошлиги унинг кимёвий таркибига боғлиқдир. Очиқ занжирли углеводородлар энг енгил парчаланадилар ва оксидланадилар, ҳаммасидан қийинроғи эса – ароматик углеводородлар.

Айтилганлардан, дизелларда «тақиллаш» ва карбюраторли двигателлардаги детонациялар ҳеч қандай умумийликка эга эмасликлари равшан, аксинча, улар қарама-қарши сабаблар оқибатида келиб чиқади. Детонацияга олиб келувчи ҳамма иллатлар, масалан сиқиб даражасининг ошиши, аралашманинг кашшоқлашуви ва ҳарорат ҳамда босимни ошишига олиб келувчи қатор факторлар дизель двигателларида, аксинча, ёнилғини тезда ўз-ўзидан алангаланиб кетишига ижобий таъсир кўрсатади ва «тақиллаш» нинг юзага келиш эҳтимолини пасаитиради.

Худди шундайлар ёнилғининг кимёвий ва фракцион таркибига ҳам тааллуқлидир. Энг катта антидетонацион турғунликка эга бўлган углеводородлар ўз-ўзидан алангаланиш юкори ҳароратларига эгадир, алангаланишни ушланиб қолиш катта даври билан ёнадилар ва шу тарика, двигатель ишининг дағаллигига жавобгардирлар.

Углеводородлар ва ёнилғиларнинг алангаланиш хоссаларини, бензинларнинг детонацияга турғунликларини баҳолашлар лаборатория синов курилмаларида эталон ёнилғиларда олинган натижаларга таққослаш орқали амалга оширилади.

Оқтан сонига аналогик ҳолда дизель ёқилғиларининг мотор хоссаларини баҳолаш учун цетан сони қабул қилинган.

Цетан сони деб ёнилғилар синови стандарт шароитларида цетаннинг (ҳажм бўйича) α -метилнафталин билан аралашмасидаги фоиз миқдорига айтилиб, ўз-ўзидан алангаланувчанлик бўйича синалаётган ёнилғига эквивалентдир.

Цетаннинг ўзи (n -гексадекан, $C_{16}H_{34}$) ни цетан сони 100 га тенг деб қабул қилинган, α -метилнафталинники эса- 0. Цетан сонларини аниқлаш дизель головкали стандарт бир цилиндрли қурилмада бирдан ёнилшларни устма-уст тушиши деб номланган усул билан амалга оширилади. Дизель ёқилгиларининг цетан сонлари 40 — 50 бирликлар ораллигида нормаланади.

Цетан сони фақатгина алангаланиш хоссаларни характерламаслигини эътироф этиш лозим. У кенгрок аҳамиятга эгадир, чунки у дизель ёқилгисини айрим бошқа эксплуатацион сифатларини ҳам етарли тўлиқликда акс эттиради.

Дизель ёқилгисининг цетан сони қанчалик юқори бўлса, шунчалик унинг моторни ишга тушириш хоссалари яхшироқ бўлади; ўз-ўзидан алангаланишнинг ушланиб қолиниш даври шунчалик камрок, ишланган газларнинг тутунланиши ва ёқилғининг ёниш камераси ҳамда форсункаларда сўхта ҳосил қилишга майли камрок бўлади.

Цетан сонидан ташқари, дизель ёқилгиларининг алангаланувчанлик хоссаларини тахминан баҳолаш учун дизель индекси (ДИ) деб номланувчи кўрсаткич қўллаш мумкин.

Ушбу кўрсаткич ёнилғининг алангаланувчанлиги билан унинг айрим физик доимийликлари, хусусан, зичлиги ва анилин нуқтаси ўртасидаги боғлиқликни ифодалайди.

Зичлик ва анилин нуқталар, ўз навбатида, ёнилғининг кимёвий таркибига боғлиқдир. Дизель индекси пасайиши кузатиладиган, таркибида ароматик углеводородлар мавжуд бўлган ёқилғилар жуда қуйи анилин нуқталарга ва юқори зичликларга эга бўлишини эслаш кифоядир.

$$ДИ = 2,367(AT + 17,8) \cdot \left(\frac{1,076}{\rho_4^{20} + 0,004} - 1 \right) \quad (3.101)$$

Формуладан кўришиб турибдики ёнилғининг анилин нуқтаси қанчалик юқори, зичлиги эса қуйи бўлса, дизель индекси шунчалик юқори бўлади, яъни ёнилғининг алангаланиш хоссалари шунчалик яхшироқ бўлади.

Дизель ёқилгиларининг цетан сонларини ошириш учун турли присадкалар таклиф қилинган. Агарда антидетонаторлар аланга олди оксидланиш жараёнини шитоб билан ўсишига йўл қўймасликни эътироф этса, дизель ёқилғилари учун присадкалар қўшиш, аксинча, тесқари мақсадни қўзлайди. Аланга олди оксидланишни тезлатиш учун ва ёнилғиларни ўз-ўзидан алангаланишининг ушлаб қолиш даврини пасайтириш учун турли органик пероксидлар ва углеводородларнинг нитро- ҳосилалари таклиф қилинган.

Дизель ёқилғиларни қабул қилувчанлиги, айниқса нефтни тўғридан-тўғри ҳайдаш йўли билан олинганлари, ушбу присадкаларга нисбатан етарли юқоридир ва цетан сонининг 15-20 бирлигига етади. Ушбу типдаги присадкалардан амилнитрат АҚШ да саноат аҳамиятига эгадир. Мамлакатимизда ишлаб чиқарилаётган дизель ёқилғиларида ҳозирча цетан сонини оширувчи присадкаларни массавий қўлланилиш зарурати йўқдир.

Дизель ёқилғиларининг бўлиши мумкин бўлган компонентларининг молекуляр массасига мос келувчи индивидуал углеводородларнинг цетан сонлари 3.6-жадвалда келтирилган.

Ушбу жадвал маълумотлари углеводородларнинг тузилиши ва улар молекуляр массасининг алангаланиш хоссаларига таъсири ҳақида айрим хулосалар чиқаришга имкон беради.

3.6-жадвал

Углеводородларнинг цетан сонлари (А.Д. Петров буйича)

№	Углеводородлар	Цетан сонлари
1	2	3
Алканлар (C_nH_{2n+2})		
C_{12}		
1	Додекан	72,0
2	3-Этилдекан	46,5
3	4,5-Диэтилоктан	20,2
4	2,2,4,6,6-Пентаметилгептан	8,8
C_{13}		
5	2,5-Диметилундекан	58,0
6	5-Бутилнонан	53,5
7	4-Пропилдекан	39,5
C_{14}		
8	2,7-Диметил-4,5-диэтилоктан	39,5
C_{16}		
9	Гексадекан (цетан)	100,0
10	7,8-Диметилтетрадекан	40,5
C_{17}		
11	7-Бутилтридекан	70,0
C_{18}		
12	7,8-Диэтилтетрадекан	67,5
13	9-Метилгептадекан	66,0
14	8-Пропилпентадекан	48,2
15	5,6-Дибутилдекан	29,8
C_{20}		
16	9,10-Диметилоктадекан	59,5
C_{21}		
17	8-Гексилпентадекан	83,0
C_{22}		
18	2,9-Диметил-5,6-Диизоамилдекан	48,2
C_{24}		
19	9-Гептилгептадекан	87,5
20	9,10-Дипропилпентадекан	47,3
Алкенлар (C_nH_{2n})		

	C₁₄	
21	Тетрадецен	79
	C₁₆	
22	5-Бутилдодецен-4	45,6
23	7,10-Диметилгексадецен-8	43
24	8-Пропилпентадецен	28
	C₂₁	
25	8-Гексилпентадецен	47,3
1	2	3
	C₂₄	
26	10,13- Диметилэйкозен	56
Цикланлар (C_nH_{2n})		
27	М-Метилдодecilциклогексан (C ₁₉ H ₃₈)	70
28	Циклогексилметдодecilметан (C ₂₀ H ₄₀)	57
29	Циклогексилдиметилтридecilметан (C ₂₂ H ₄₄)	44,7
30	Циклогексилпентадecilбутилметан (C ₂₆ H ₅₂)	65,5
Бицикланлар (C_nH_{2n-2})		
31	Декалин (C ₁₀ H ₁₈)	48,2
32	Учламчибутилдекалин (C ₁₄ H ₂₆)	23,6
33	Иккиламчибутилдекалин (C ₁₄ H ₂₆)	33,7
34	Бутилдекалин (C ₁₄ H ₂₆)	31,6
35	Метилдипропилдекалилметан (C ₁₈ H ₃₄)	21
36	Октилдекалин (C ₁₈ H ₃₄)	30,7
37	Диметилоктилдекалилметан (C ₂₁ H ₄₀)	36,8
Тетралин гомологлари (C_nH_{2n-8})		
38	Диоктилтетралин (C ₂₆ H ₄₄)	25,4
39	Учламчибутилтетралин (C ₁₄ H ₂₀)	16,6
40	Пропилтетралин (C ₁₃ H ₁₈)	7,9
Бензол гомологлари (C_nH_{2n-6})		
41	Додecilбензол (C ₁₈ H ₃₀)	58
42	Фенилнонилметилметан (C ₁₇ H ₂₈)	50,8
43	1,2,4-Учметил-5-гексадecilбензол (C ₂₅ H ₄₄)	42
44	Пропилоктилфенилметан (C ₁₈ H ₃₀)	42,0
45	Фенилдигексилметан (C ₁₉ H ₃₂)	40,3
46	Фенилдиметилпентадecilметан (C ₂₁ H ₃₆)	39,5

47	Гептилбензол ($C_{13}H_{20}$)	35,0
48	Фенилметилгексилметан ($C_{14}H_{22}$)	32,5
49	Октилбензол ($C_{14}H_{22}$)	31,6
50	Гексилбензол ($C_{12}H_{18}$)	26,3
51	Фенилдиизобутилгептилметан ($C_{22}H_{38}$)	18,4
52	Фенилдибутилнонилметан ($C_{21}H_{36}$)	14,0
53	Нонилбензол ($C_{15}H_{24}$)	4,4
Нафталин гомологлари (C_nH_{2n-12})		
54	Октилнафталин ($C_{18}H_{24}$)	17,5
1	2	3
55	Диметилноктилнафтметан ($C_{21}H_{30}$)	17,5
56	Метилдибутилнафтметан ($C_{20}H_{28}$)	12,3
57	Дипропилнафтметилметан ($C_{18}H_{24}$)	8,8
58	Бутилнафталин ($C_{14}H_{16}$)	6,2
59	β -Учламчибутилнафталин ($C_{14}H_{16}$)	3,5
60	α -Метилнафталин ($C_{11}H_{10}$)	0

Алканлар

Нормал тузилишга эга бўлган алканлар энг катта цетан сонларига эгадирлар. Молекулаларнинг тармоқланиши алангаланиш хоссаларини ёмонлашувига олиб келади; ён занжирлар қанча кўп бўлса, цетан сонлари шунчалик қуйроқ бўлади. Бир хил тузилишли углеводородлар молекуляр массасининг ортиши билан уларнинг цетан сонлари ошади. (№ 6 ва 11, 1 ва 9 ни таққосланг).

Моноалкил ҳосилалар орасида юқори цетан сонлари билан қуйидаги углеводородлар – 9-гептилгептадекан (№ 19) ва унга ўхшашлар, яъни бош занжир ўртасида тармоқланган бирикмалар ажралиб туради.

Бундай тузилишли углеводородлар, ўз юқори молекуляр массаларига қарамай, қуйи қотиш ҳароратлари билан ҳам характерланадилар.

Алкенлар

Молекулага қўш богни киритиш алангаланиш хоссаларини пасайтиради. Нормал тузилишли углеводородлар юқори цетан сонларига эгадирлар.

Цикланлар ва бицикланлар

Ушбу синфлар углеводородлари алангаланиш хоссалари бўйича алканлар билан ароматик углеводородлар ўртасидаги оралик ҳолатни эгаллайдилар. Ҳалқалар сонининг ошиши цетан сонларини пасайтиради. Циклогексан ҳалқаси

билан кам тармоқланган узун парафин занжирларни бирлаштириш юқори цетан сонларга эга тузилмани ҳосил қилади.

Ароматик углеводородлар

Нафталин гомологлари, яъни бициклик конденсирланган углеводородлар учун энг куйи цетан сонлари характерлидир. Мос моноалкилнафталинларга нисбатан моноалкилбензолларнинг цетан сонлари анчагина юқорирок бўлганлиги боис, ароматик ҳалқалар сонини ошиши алангаланиш хоссаларни пасайишига олиб келади, деб хулоса чиқариш мумкин. Ароматик углеводородларда ён занжирларни узайтириш уларнинг цетан сонларини оширади, чунки бундай тузилмаларда ароматик ҳалқани алангаланиш хоссаларига таъсири камаяди.

3.5.3.1. Дизель ёқилғиларининг тез алангаланиши

Сўнги вақтда дизель двигателлари янада кенгроқ тарқалмоқда, чунки улар карбюраторли двигателларга нисбатан анчагина афзалликларга эга: юқори тежамкорлик; ёқилғи сарфи камроқ (30—40% га); ёқилғи сифатида камроқ танкис нефть фракциялари (керосин-газоил) ни қўллаш; ёнғин нуқтаи назардан нисбатан камроқ ҳавfli ва бошқалар. Дизель двигателларини карбюраторли двигателларга нисбатан камчиликларига: метални кўпроқ сарфи, тирсак вали айланиш сонининг камроқлиги, ишга туширишнинг мураккаброқлиги ва бошқалар киради.

Карбюратор ёқилғисига нисбатан фарқли ўларок дизель ёқилғиси двигатель цилиндрига буг ҳолатда эмас, балки томчи-суюк ҳолатда киритилади. Аввалаги цилиндрга ҳаво сўрилади, поршень билан 3,5—5,0 МПа га яқин босимгача қисилади, бунинг натижасида сиқилган ҳавонинг харорати 500—700°С гача кўтарилади, сўнг ёқилғи пуркалади. Бунчалик қаттиқ шароитларида ёқилғи буғланиб интенсив оксидланади ва ўз-ўзидан алангаланади. Индукцион давр, яъни ёқилғини пуркашдан то ўз-ўзидан тез алангаланиб кетишгача бўлган давр қанчалик камроқ ва ёниш қанчалик равон кечадиган бўлса, дизель ёқилғисининг сифати шунчалик юқорирок ҳисобланади.

Дизель двигателларидаги ёқилғининг ўз-ўзидан тез алангаланишини цетан сони ва дизель индексида ифодалайдилар.

Цетан сони стандарт двигательдаги ўша шароитларда синалаётган ёқилғининг ўз-ўзидан тез алангаланишига эвивалент бўлган α -метилнафталин билан аралашмада бўлган цетаннинг (н-гексадекан) фоизли микдорини кўрсатади.

Цетаннинг цетан сони шартли равишда 100, α -метилнафталинники эса— 0 деб қабул қилинган. Энг катта цетан сонларига нормал парафин углеводородлар, сўнг изотузилишли парафин углеводородлар, нафтенлар ва ниҳоят, ароматик углеводородлар эга. Кўпчилик тўйинмаган углеводородлар куйи октан сонларига эга, бироқ уларнинг айримлари, масалан цетен бундан мустасно.

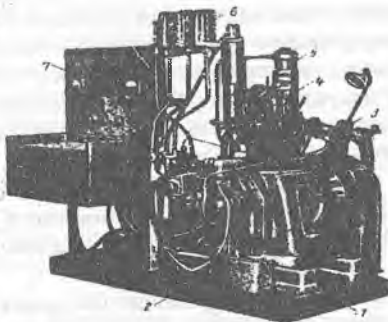
Парафин углеводородларнинг молекуляр массасини ва қайнаш ҳароратини ошишлари билан уларнинг цетан сонлари ортади. Нафтен углеводородлари молекулаларига ён парафин занжирларини киритилиши уларнинг цетан сонларини пасайтиради, ароматик углеводородлар ҳолида эса – ортади.

Ароматик углеводородлар молекулаларида ҳалқалар сонини ошиши билан уларнинг цетан сонлари пасаяди. Цетан сонини аниқлашнинг уч усули мавжуд:

- 1) критик сиқиш даражаси бўйича;
- 2) тез алангаланиш даврини кечикиши бўйича;
- 3) чакнашларини устма-уст тушиши бўйича.

Улардан энг соддаси – чакнашларини устма-уст тушиши усулидир. Синовлар учун дизель головкали бир цилиндрли қурилма (3.19 – расм) қўлланилади. Ёқилғини пуркаш ва ўз-ўзидан тез алангаланиб кетиш моментлари двигатель маховигида жойлашган инерциясиз неон лампалар билан уланган электромеханик индикаторлар ёрдамида қайд қилинади. Олдинда тез алангаланиш индикатори билан уланган лампочка жойлашган. Сиқиш даражасини 7 дан 23 гача ўзгартириш мумкин. Цетан сонини аниқлаш қуйидагича амалга оширилади.

Товар дизель ёқилғисида двигательни нормал иш режими ўрнатилади. Сўнг двигатель синалаётган ёқилғига ўтказилади ва ёқилғи беришни $13 \pm 0,5$ мл/мин чегарада созланади. Юкори «ўлю» нуқтагача пуркаш бурчагини 13° қилиб белгиланади ва двигатель нотекис бўлмаган иш режими бўлган сиқиш даражасини минимал катталиқка пасайтирилади. Бундан сўнг сиқиш даражасини 2 бирликка оширилади, пуркаш ва тез алангаланиш индикаторлари билан уланган неон лампалар чакнашларини устма-уст тушиши ўрнатилади. Двигатель бир ёқилғидан бошқасига ўтказилганда у ёқилғи системасини ювиш мақсадида, 5 минутдан кам бўлмаган вақтда ишлаб туриши лозим. Сиқиш даражасини топиш камида 3 марта қайтарилиши ва ўрта натижа олиниши лозим.



3.19-расм. Дизель ёқилғиларининг цетан сонларини аниқлаш қурилмаси

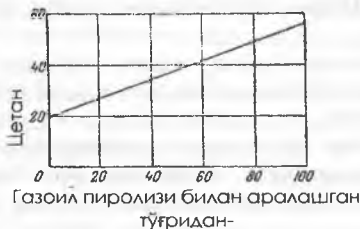
1-чўян плита; 2-двигатель; 3-визирли қувур; 4-сиқиш даражасини ўзгартириш учун маховик; 5-конденсатор; 6-ёқилғи бакчалари; 7-бошқариш пульти

Цетан сони, яъни тез алангаланувчанлиги бўйича синалувчи ёқилгига тенг бўлган α -метилнафталин аралашмасидаги цетаннинг ҳажмий фозиздаги миқдори (A_x) куйидагича топилади:

$$A_x = A_1 + (A_2 - A_1) \frac{a_1 - a}{a_1 - a_2} \quad (3.102)$$

бу ерда: A_1 – синалаётган ёқилгига нисбатан кўпроқ сиқиш даражаси a_1 да чакнаш-ларни устма-уст тушишини берувчи, яъни камроқ цетан сонли, α -метилнафталин ва цетан аралашмасидаги цетаннинг миқдори; A_2 – синалаётган ёқилгига нисбатан камроқ сиқиш даражаси a_2 да чакнашларни устма-уст тушишини берувчи, яъни каттароқ цетан сонли, α –метилнафталин ва цетан аралашмасидаги цетаннинг миқдори; a – синалаётган ёқилгида ишлаётгандаги сиқиш даражасининг ўртача арифметик қийматлари.

Бирламчи эталонлар– индивидуал углеводородлар– ўта қимматдир, амалиётда бирламчилар бўйича калибрланган иккиламчи эталонлар ишлатилади (3.20-расм).



3.20-расм. Бирламчи эталон ёқилги цетан сонларини иккиламчиларники орқали топиш графиги

Иккиламчи эталон ёқилгилар сифатида, масалан, тўғридан-тўғри хайдаб олинган газойл фракцияларини пиролиз жараёниники билан аралашмаси қўлланилади.

Дизель ёқилгиларининг тез алангаланувчанлигини баҳолаш мотор усулларининг мураккаблиги изланувчиларни цетан сони билан ушбу ёқилгиларнинг физик-кимёвий доимийликлари ўртасидаги ишончли боғлиқликни қидиришга мажбур қилди.

Дизель ёқилгисининг тез алангаланувчанлиги унинг анилин нуқтаси ва зичлиги билан боғловчи умумэтироф этилган катталиқ бўлиб, у куйидаги формула билан аниқланувчи дизель индекси (ДИ) дир:

$$ДИ = \frac{(1,8A + 32)(141,5 - 131,5 \cdot \rho_{15}^{15})}{100 \rho_{15}^{15}} \quad (3.103)$$

бу ерда A – синалаётган ёқилгининг анилин нуқтаси, $^{\circ}C$. ρ_{15}^{15} – ёқилгининг нисбий зичлиги.

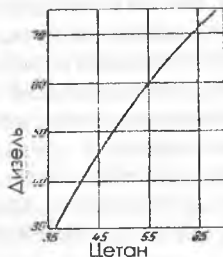
Цетан сони билан дизель индекси орасидаги боғлиқлик 3.21-расмда кўрсатилган.

Цетан сонини дизель ёқилғисини гурухий углеводород таркиби бўйичи куйидаги формуладан фойдаланиб ҳисоблаб топиш мумкин:

$$ЦС = 0,85 П + 0,1 Н - 0,2 А \quad (3.104)$$

бу ерда П, Н ва А – мос равишда парафин, нафтен ва ароматик углеводородларнинг % миқдори.

(3.104)– формуладан, ароматик углеводородларнинг миқдори ортиши билан цетан сони пасаяди, деган хулоса келиб чиқади.



3.21–расм. Цетан сони ва дизель индекси орасидаги боғлиқлик

Дизель ёқилғисининг цетан сонини ошириш учун ундан ароматик углеводородлар ажратиб олинади ёки унга махсус қўшимчалар қўшилади. Энг самарали қўшимчалар – алкилнитратлар, гидропероксидлар ва бошқа ёқилғининг аланга олди оксидланиш жараёнини тезлатувчи ва шундай қилиб уни тез алангаланишини осонлаштирувчи бирикмалардир. Бундай присадкалардан 1,5-2,0% (ҳажм) қўшилиш оқибатида цетан сони 16-20 пунктга кўтарилади.

3.5.4. Реактив двигателлар ёқилғиси

Замонавий авиацияда эндиликда деярли поршенли двигателлар қўлланилмаяпти. Факат вертолётлар ва транспорт самолётининг айрим кўри-нишлари бундан мустаснодир. Авиацион двигателни асосий типни ҳозирда ҳаво турбореактив двигателлари (ТРД) дир. Реактив двигателларда ёқилғини ёниш жараёни ёниш камерасида газ-ҳаво оқимида амалга ошади. Ҳаво газли турбина воситасида ишловчи компрессор билан катта мўлликда берилади. Ҳаво оқимининг тезлиги 40–60 м/сония га етади. Ҳавонинг бир қисми ёниш зонасига, бошқа қисми (кўпроқ) эса газли турбина белкураклари олдига тахминан 900°C гача ёниш маҳсулотларини совутиш учун сарф қилинади. Ёнилғи, худди дизеллардаги каби сиқилган газга пуркалади, бироқ электр учкун билан ёндирилади. Ҳаво реактив двигатели ишчи жараёнининг ўзига хослиги – ҳаво ва ёқилғини узлуксиз берилиши ва ёқилғини ёниш ҳамда қайноқ газлар оқимини ҳосил бўлишининг узлуксизлигидир, яъни жараённи ҳамма босқичларини бир оқимда боришидир. Ушбу оқимни шартли равишда 3 та зонага ажратиш мумкин: 1) аралашма ҳосил қилиш; 2) ёниш; 3) ёниш

махсулотларини совитувчи ҳаво билан аралаштириш (ёнилгини охиригача ёниши шу ерда амалга ошади).

Ёниш махсулотлари ҳаво билан бирга қўшимча ёқиш зонасидан газ турбинаси орқали ўз кинетик энергиясининг бир қисмини унга бериб ўтади. Газ турбинасини ушбу энергияни ҳаво компрессорига беради. Сўнг ишланган қайноқ газлар учининг юқори тезликларини таъминловчи реактив тортувчи кучни вужудга келтирувчи сопло орқали ташлаб юборилади. Замонавий кучайтирилган ТРД ларда турбинадан сўнг газ кучайтириш камерасига тушади. Ушбу камерага ёнилгининг қўшимча миқдори пуркалади. Қўшимча бу миқдорнинг ёниши натижасида чиқиш соплосига газ янада юқорироқ ҳарорат ва қўпроқ тезликда келади. Бу, албатта, тортиш кучини оширади. Ҳавода буғланган ёнилгининг ёниши аланга фронтининг тарқалиши натижасида амалга ошади. Бироқ ёнилгининг анчагина қисми ўз-ўзидан алангаланиш ҳисобига ёнади; шу билан бирга ушбу қисм қанчалик кўп бўлса, самарадорлик, яъни ёнишни тўлиқлиги ва тезлиги ҳам шунчалик юқорироқ бўлади. Шунинг учун қуйи ўз-ўзидан алангаланиш ҳароратли ва ўз-ўзидан алангаланишни кичик ушланиб қолиш даврли ёқилгилар реактив двигателларда ёниш жараёнини қуйи цетан сонлари ёнилгиларга нисбатан яхшироқ таъминлайди.

Реактив авиация ёнилгиси сифатида қуйидаги нефтни турли тўғридан-тўғри ҳайдаш дистиллатлари қўлланилади: қайнаш чегаралари 150-280⁰С бўлган авиацион керосинлар, кенг бензин-лигроин-керосин фракцияси (60-280⁰С) ва катта баландликда учадиган энг тезкор самолётлар учун оғирлаштирилган керосин (195-315⁰С). Реактив авиация ёқилгиларига қўйиладиган талаблар ҳамда кимёвий тарқибни ёқилгининг сифатига таъсирини қисқача таҳлил қилиб чиқамиз. Авваламбор, у ҳеч қаршиликсиз ёнилги бериш системаси бўйича қуйи ҳароратда ҳам, юқори ҳароратда ҳам ўтиб келиши лозим. Ўз-ўзидан кўриниб турибдики, ёнилги келиш системасидаги ҳар қандай носозлик ўта хавфлидир. Ушбу талабни таъминлаш учун ёнилги ўз оқувчанлигини — 50⁰С гача йўқотмаслиги керак ва углеводород кристаллари ва музни ҳосил қилмаслиги лозим: аксинча, юқори ҳароратларда (100⁰С ва ундан юқори) у вақтидан илгари интенсив буғланмаслиги лозим, акс ҳолда буғ тикинларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Ёнилги филтрлар, клапанлар ва бошқа ёнилги бериш аппаратураларини ифлослантириши мумкин бўлган смолалар ва бошқа чўкмалар ажратмаслиги лозим.

Ушбу талаблар нуқтаи назардан ёнилгида нормал тузилишга эга бўлган юқори молекуляр парафин углеводородларнинг бўлиши ножоиздир; чунки улар юқори қотиш ҳароратига эга; тўйинмаган углеводородлар ҳам смола ҳосил қилишга мойилликлари боис йўл қўйилмайди. Ароматик углеводородларнинг миқдори ёнилгини кўтаринки гигросокопиклигининг олдини олиш мақсадида чегараланиши лозим, чунки у ёнилги филтрларида ароматик углеводородлар кристаллари музи билан тикин ҳосил бўлишига сабабчи бўлиши мумкин.

Реактив ёқилгиларга қўйилган асосий талаблар уларнинг энегетик характеристикалари ва биринчи навбатда иссиқлик бериш қобилияти ҳамда зичлик ва ёниш тўлаллигига қаратилган. Айнан ушбу сифатлар учини максимал узокликка етказишни, тезликни оширишни таъминлайди. Ҳақиқатан

ҳам, ёниш иссиқлиги қанчалик кўп бўлса, бирлик оғирлик ёки ҳажмдан шунча кўп иссиқлик ажралиб чиқади ҳамда газларни соплудан ўтиб кетиш тезлиги кўпроқ бўлади, оқибатда эса учини тезлиги ва тортиш кучи катталиги ортади, ёнилги сарфи эса, аксинча, камаяди. Зичликка келсак, у қанчалик юқори бўлса, самолёт бакларининг чегараланган ҳажмларига бир вақтнинг ўзиде кўпроқ оғирлик миқдорда ёнилги жойлаш мумкин, оқибатда эса учини узоклигини ошириш мумкин. Иссиқлик бериш қобилиятини оғирлик бирлигига ёки ҳажм бирлигига ҳисоблаш мумкин. Углеводородлар тўла ёнганда чиқарадиган иссиқлик миқдори молекуладаги водороднинг миқдорига ва углерод : водород нисбатига кучли даражада боғлиқдир. Турли молекуляр массали углеводородлар бўлмиш цикланлар ва алкенларда ушбу нисбат доимийдир. Шунинг учун уларни ёниш иссиқлиги молекуляр массага ҳам боғлиқдир. Ароматик углеводородда молекуляр масса ортиши билан водороднинг миқдори ошади, алканларда эса пасаяди. Мос равишда алканларда молекуляр масса ортиши билан ёниш иссиқлиги ҳам бирмунча пасаяди, ароматик углеводородларда эса ортади. Тўла ёнганда чиқадиган иссиқлик миқдорини бирлик масса учун ҳисоблаганда Q_m алканларда энг катта қийматга эга бўлиб, унга яқин кўрсаткич цикланларда ва энг қуйи қийматлар ароматик углеводородларга тааллуқлидир. Агарда ҳисобни ҳажм бирлигида олиб борилса, тескари боғлиқлик кузатилади. Ароматик углеводородларда ёниш иссиқлиги энг катта бўлиб қолади. Бу уларнинг нисбатан юқорироқ зичлиги оқибатидадир. Қуйида 80-300°C чегарасида қайновчи алканлар, цикланлар ва ароматик углеводородларнинг ёниш иссиқликлари (Q_m) бўйича ўртача маълумотларини таққослаш учун келтирамыз:

Углеводородлар	Q_m , дж/кг
Алканлар	48600-47200
Цикланлар	46400
Моноциклик ароматикалар	42000-44750
Бициклик ароматикалар	40500

Реактив ёқилғилар учун стандартларда ёниш иссиқлиги ($Q_{қуйи}$) 42916 дж/кг (10250 ккал/кг) дан қуйи бўлмаган миқдорда нормалаштирилган.

Ёнишни тўлиқлигига келсак, тажрибалар шуни кўрсатадики, ароматлаштирилган ёқилғи бу борада энг ёмонидир. Шундай қилиб, ароматик углеводородлар бирлик ҳажмга ҳисоблаганда энг юқори зичликларга ва ёниш иссиқликларига эга бўлсаларда, умуман олганда улар ўз энергетик кўрсаткичлари бўйича реактив ёқилғида энг номақбул компонентлардир.

Ёниш жараёни нуқтаи назаридан ўз-ўзидан алангаланиш энг катта ҳароратларига эга бўлган ароматик углеводородлар реактив ёқилғи сифатини ҳам ёмонлаштиради. Кўрсатилгандан ташқари реактив ёқилғиларга бошқа жиддий талаблар ҳам қўйилади. Улар термик барқарор (яъни киздирилганда чўкмалар ва смолалар ҳосил қилмасликлари), ёнганда сўхта ҳосил қилмасликлари ва коррозияни чақирмасликлари лозим. Тўйинмаган

углеводородларни ва гетероорганик бирикмаларни мавжудлиги ёқилғининг ушбу кўрсаткичларини ёмонлаштиради. Ароматик углеводородлар, айниқса бициклик ва ён занжир-сизлари, анчагина сўхта ҳосил бўлишини юзага келтиради.

Шундай қилиб, реактив ёқилғиларга қўйилган талабларнинг ҳаммасини йиғиндиси бўйича умумий хулоса чиқарилса, ёқилғи мақбул кимёвий таркибга эга бўлиши лозим, дейиш мумкиндир. Нефтдан келиб чиққан юқори сифатли ёнилғи тармоқланган алканлар билан турли-туман тузилишли, аммо тўйинган ён занжирли цикланлар аралашмасидан иборат бўлиши лозим. Ароматик углеводородларнинг микдори чегараланган бўлиши, ноуглеводород компонентлар эса буткул бўлмаслиги керак. Кейинчалик, реактив ёқилғи таркибига ароматик тузилишли зарарли қўшимчалардан ҳамда олтингугуртли, кислородли ва азотли бирикмалардан батамом гидрирлаш ёрдамида озод қилинган юқорирок қайновчи фракциялар жалб қилнишини кутиш мумкиндир.

Ҳаво-реактив двигателлари ёнилғиси сифатида нафақат тоза нефть маҳсулотлари ёки юқори ёниш иссиқлигига эга бўлган махсус синтез қилинган углеводородлар қўлланилиши мумкинлигини кўзда тутиш мумкиндир. Углеводородли ёнилғиларнинг ёниш иссиқлиги углероднинг ўзини нисбатан қуйи ёниш иссиқлиги билан чегараланган. Шу боис янги ёқилғи хилларини излаш борводородли ва металл-углеводородли ёнилғиларни бунёд этди. Борводород-ларни ёниш иссиқлиги углеводородларникига нисбатан ўртача бир ярим маротаба юқоридир.

Металл-углеводородли ёқилғилар магний, алюминий, бор каби элементларни одатдаги нефть ёқилғиларидаги 50% гача металл сақловчи суспензияларидир. Бундай суспензияларни ёқилганда ёниш ҳарорати кескин кўтарилади, двигателни тортиш кучи анча ошади.

3.6. Технологик ва эксплуатацион хоссалар

Мотор ёқилғилари ва сурков материалларининг эксплуатацион хоссаларига қуйидагилар қиради: эрувчанлик ва эритувчанлик қобилияти; филтрлаш; дудсиз аланга баландлиги; кокслаш; термик барқарорлик; коррозион активлик; кислоталилик.

IV БОБ. НЕФТЬ ВА ГАЗ ТАРКИБИНИ ИФОДАЛАШ ВА АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Нефть ва унинг фракциялари таркибини ўрганиш, асосан нефтни қайта ишлаш жараёнининг энг энгил ва тўғри йўлини топиш учун, нефтни қайта ишлаш жараёнини моделлаш учун, нефтни қайта ишлаш заводларини қувватини асослаш учун ва нефтни пайдо бўлиш ҳақидаги назарияни ривожлантириш учун керак.

Нефть ва нефть маҳсулотларни таҳлил қилиш бир неча турларга бўлинади.

1. Элементар. 2. Индивидуаль. 3. Группа. 4. Структура–группали. Техникада физикавий–кимёвий таҳлил усулларининг ривожланиши нефтнинг элемент таркибини аниқлашдан, то группа ва индивидуаль таркибини аниқлашга олиб келади. Газ ва бензин фракцияларини индивидуаль таркибини аниқлаш усуллари тадқиқ қилинган (C_{10}) гача, керосин–газойль фракциясини индивидуаль таркиби ўрганилган (C_{20}) гача.

4.1. Нефтнинг компонент таркиби

Кудук бўйича ер қуррасидан юзага чиқаётган нефть фақат углеводородлар аралашмасидангина иборат эмасдир. У ўзи билан бирга йўлдош газ, сув ва кудук–олди зона тоғ жинслари заррачалари– механик қўшимчаларни олиб чиқади. Шу боис нефтнинг компонент таркиби деганда нефть қудуғидан чиқаётган оқимдаги фазавий ҳолати (суюқлик, газ) ва табиати (органик ёки минерал моддалар) билан фарқланувчи моддаларнинг миқдори тушунилади. Нефтнинг ҳамма ушбу компонентлари ўзаро эримайди, олеофобдир ва ажратилишга учратилиши мумкин бўлган дисперс системани ҳосил қиладилар.

Кудукдан чиқаётган нефтдаги ушбу қўшимчаларнинг миқдори турли конлар учун турлича бўлиб, улар юқорида келтирилган эди.

Нефтнинг ушбу компонентлари характеристикасини қисқача кўриб чиқамиз (нефтнинг ўзини характеристикаси ва хоссалари 3-бобда кенг кўриб чиқилади).

Йўлдош газ– нефтнинг энгил углеводород қисми бўлиб, босимни пласт босими (ўнлаб МПа) дан кудук–олди нефтни қайта ишлашга тайёрлаш қурилмаси сепараторлари босими (1,0 МПа га яқин) гача пасайтириш жараёнидан ундан ажралиб чиқади.

Газ ажралиши кудук қувурида бошланади ва сўнг ер юзасида, нефтни комплекс тайёрлаш қурилмаси сепарация тузилмаларида у давом этади. Йўлдош газнинг углеводород таркиби уни ажратишнинг ҳар бир поғонасида мураккаб аралашмаларининг фазавий мувозанати қонунарига биноан ўрнатилади ва у ҳарорат ҳамда босимга боғлиқдир.

Дунёга маълум бир неча нефть конлари йўлдош газларининг ўртача таркиби куйидаги 4.1-жадвалда келтирилган.

Бирок, ҳаттоки нефтни кўп поғонали сепарациясида ҳам унда эриган ҳолда (абсорбиланган), ҳамда метандан пентангача углеводородлари [0,5-1,5%

(мисс.) бўлган муаллақ майда газ пуфакчаларидан (20-50 мкм гача) иборат дисперс фаза нефть-газ фаза ҳосил қилади.

4.1-жадвал

Айрим нефть конлари нефть (йўлдош) газларининг таркиби

К О Н	Компонентлар миқдори, % (масс.)									C ₃ H ₈ , г/м ³	Зич- лик кг/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Σ C ₄ H ₁₀	Σ C ₅ H ₁₂	Σ C ₆ H ₁₄ +	N ₂	H ₂ S	CO ₂		
Симотлор, Ғарбий Сибирь	82,88	4,23	6,48	3,54	1,05	0,32	1,17	-	0,32	266	0,936
Варьеган, -\ -	77,25	6,95	9,42	4,25	0,90	0,12	0,93	-	0,18	328	0,988
Правдин, -\ -	58,40	11,65	14,53	9,20	3,62	0,57	0,66	-	1,37	662	1,271
Жанубий Балик, -\ -	68,18	9,43	15,98	4,50	0,51	0,66	0,64	-	0,12	472	1,096
Ромашкин, Татаристон	43,41	20,38	16,23	6,39	1,64	0,43	11,23	-	0,29	554	1,285
Туймазин, Башкирдистон,	33,01	25,54	21,93	8,48	2,98	1,07	6,99	-	-	662	1,322
Кулешов, Самара обль.	39,91	23,32	17,72	5,78	1,10	0,09	11,36	0,35	0,46	506	1,217
Коробков, Волгоград обл.	76,25	8,13	8,96	3,54	1,04	-	1,25	-	0,83	254	0,958
Ярин, Пермь обл.	23,90	24,90	23,10	13,90	7,80	-	6,40	-	-	1079	1,664
Каменоложск, -\ -	28,90	25,90	20,30	9,30	3,10	-	11,1	1,4	-	702	1,475
Нединцев, Украина	5,5	2739	38,35	12,82	3,14	0,43	-	-	12,37	1203	1,846
Узень, Қозоғистон	83,53	8,73	3,93	1,92	0,70	0,36	-	-	0,78	164	0,893
Жетибай, -\ -	78,06	8,49	6,32	3,46	1,01	-	2,66	-	-	247	0,951
Речицк, Беларусь	51,6	15,74	16,11	9,15	3,47	0,65	3,28	-	-	6,88	1,310

Газ нефтдан юқори ҳароратли сепарация жараёнида махсус нефтни барқарорлаштириш қурилмаларида ва сўнг нефтни бирламчи дистилляцияси жараёнида ажратилади.

Пласт суви. Нефтнинг ноилож йўлдошидир. Нефтни қазиб олиш жараёнида пласт суви нефтни тоғ жинслари ғовақларидан бургулаш стволи томон йўналишида ўз босими билан чиқиб чиқаради. Пласт ғовақликлари тузилишига, нефтни қудуққа келиб тушиш тезлигига, уни қовушқоклигига ва бошқа факторларга боғлиқ ҳолда қудуққа сув билан нефтни келиши турлича бўлиши мумкин.

Одатда бошланғич даврда нефтнинг сувланганлиги жуда кам бўлади, бироқ қудуқ қанчалик узокрок эксплуатация қилинса, ундан шунчалик кўпроқ сувланган нефть чиқариб олинади.

Мисол тариқасида Ғарбий Сибирь конлари маълумотлари қуйида келтирилган:

Йиллар	Қазиб олинган нефть миқдори, млн. т/ йил	Қазиб олинган сув миқдори, млн. т/ йил	Нефтни ўртача сувланганлиги, % (масс.)
1970	45	1,6	3
1973	88	10	11
1980	312	110	35

Шундай қилиб, 10 йил ичида сувланганлик 10 маротабадан ортиқ кўрсаткичга ўсди ва 1980 йили 35% га етди.

Нефтларни ўртача сувланиши Россия Федерацияси бўйича ~50% га етди, яъни пласт сувини қазиб олиш ~150 млн. т/йилдир.

Нефтни қазиб олиш ва уни қудуқ-олди транспортида у пласт суви билан интенсив аралашади ва сувнинг бир қисми нефтда жуда майда томчилар (диаметри 10 дан то 1000 мкм гача) ҳолида сув-нефть эмульцияси ҳосил қилиб эмульцияланади.

Пласт сувининг анчагина қисми қудуқ олди қурилмаларнинг тиндиргичларида ажратилади, нефтда диспергирланган қисми эса ажратилмай қолади ва ушбу «нефть-сув» – дисперс системаси кейинчалик махсус усуллар билан ажратилади. Пласт суви доим кучли минералланган– турли металллар тузлари сақлаганлиги учун нефтдаги эмульгирланган сувни чуқур ажратиб олишнинг вазифаси– ундаги коррозия-актив тузларни ҳам бир вақтда миқдорини пасайтиришдан иборатдир.

Минераль тузлар. Минерал тузлар пласт сувида амалда тўла эриган ҳолатда бўлади. Энг маълум синфланиш бўйича пласт сувлари, ўзларида эриган тузларнинг кимёвий таркибига кўра кальций хлоридли ва ишқорийлиларга бўлинадилар. Биринчилари– энг кўп тарқалган бўлиб, ўз таркибларида натрий, магний ва кальций хлоридлари аралашмаси (Бошқирдистон, Татаристон, Туркменистон, Озарбайжон ва бошқа конлар сувларида) ни сақлайди.

Ишқорли сувлар – ишқорий металллар хлоридлари ва ишқорий металлларнинг хлоридосульфатлари бор сувлар ҳолида кўрилиши мумкин.

Хлоридоишқорли сувлар ўзида асосан хлоридлар ва карбонатларни турли нисбатларда сақлайди ва сульфатларни деярли сақламайди.

Хлоридосульфатоишқорий сувлар– энг кам минералланган сувлар бўлиб, анчагина миқдорда сульфатларни ўзида сақлайди.

Пласт сувларидаги асосий тузлар– турли металллар хлоридларининг миқдори [% (нисбий) да] турли конлар учун анчагина фарқланади:

Кон	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂
Самотлор (Ғарбий Сибирь)	59	6	35
Ромашкин (Татаристон)	86	6	8
Арлан (Бошқирдистон)	56	10	34

Механик қўшимчалар. Нефтнинг механик қўшимчалари – қудукдан нефть билан олиб чиқиладиган тоғ жинсларининг майда заррачалари билан ҳамда нефтни қазиб олиш жиҳозлари коррозияси маҳсулотлари заррачалари ва нефтнинг ўзидаги зич углеводородли моддалар (карбоидлар) дан иборатдир. Улар нефть билан «нефть–қаттиқ жисм»– дисперс системасини ҳам ҳосил қиладилар ва тиндириш усули билан қудуқ олди нефтни комплекс қайта ишлашга тайёрлаш қурилмалари сепараторларида ва тиндиргичларида ажратиб олинади. Ушбу қўшимчаларнинг қўп бўлмаган миқдори (0,2% гача) қайта ишлашга берилувчи нефтда қолиб кетади ва у нефть заводларида нефтни чуқурроқ тозалашда ажралади.

Нефтни қудуқ олди қурилмаларда тозалаш жараёнида компонент таркиби анча-мунча ўзгаради ва у тозалангач маълум сўнгги компонент таркибда (ГОСТ 9965-76 бўйича) 4 категория (гуруҳ)да топширилади:

Гуруҳ	Тузлар, мг/л	Миқдори, қўп эмас	
		сув, % (масс.)	механик қўшимчалар, % (масс.)
I	40	0,2	0,05
II	300	1,0	0,05
III	1800	1,0	0,05
IV	3600	2.0	0,05

Нефтни кон олди қайта ишлашга тайёрлаш усуллари мукаммаллаштирилиши I категорияга мос келувчи нефть улушининг доимо ўсиб боришини таъминлайди: у 70–йилларда 30-35% бўлган бўлса, 90–йилларнинг бошида–85% дан ортик кўрсаткични намоён қилди. Ҳозирги вақтда IV гуруҳ нефтлари улуши жуда ҳам кичик кўрсаткич (70– йиллардаги 25-28% га қарши 1% атрофида) ни ташкил қилади ва асосан сув ва тузларни ажратиб олиш жуда оғир вазифа бўлган юқори смолали ва юқори қовушқоқ нефтлар учун тааллуқлидир.

4.2. Нефтнинг элементли кимёвий таркиби

Нефть– углеводородлар асосидаги кимёвий бирикмаларнинг жуда катта миқдордаги аралашмасидир, у илк органик бирикмадан, жуда қўп факторлар таъсири остида, ўзи жойлашган теварак-атроф билан ўзаро узоқ таъсирлашув оқибатида ҳосил бўлган.

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

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

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

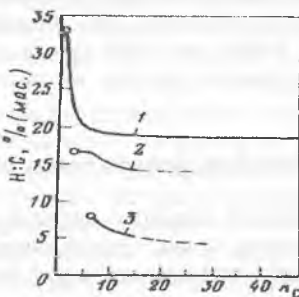
Углерод. Углерод турли нефтларда 83 дан 87% (масс.) гача мавжуддир; нефть қанчалик оғирроқ (зичлиги ва фракцион таркиби бўйича) бўлса, унинг миқдори шунчалик юқорироқдир. Углерод нефтнинг ҳамма кимёвий бирикмалари таркибига киради.

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

Водород ва углерод нефтнинг асосий ёнувчи элементлари (иссиқлик энергиясини ташувчи) дир, бироқ ёниш иссиқлиги билан фаркланадилар: у водород учун 133 МДж/кг (267 МДж/моль) га яқин, углерод учун эса 33 МДж/кг (394 МДж/моль). Шунга боғлиқ ҳолда нефтни ёниш хусусиятларини водород ва углерод миқдорларининг нисбатлари (Н:С) фойз орқали характерлаш қабул қилинган.

Углеводородлардаги Н:С нинг максимал қиймати метанда (33%) бўлиб ва ушбу нисбат молекуладаги углерод атомлари сонини ортиши билан камаяди. 4.1-расмда тўйинган (алканлар, нафтенлар) ва тўйинмаган (аренлар) углеводородлар қаторлари учун Н:С ни ўзгартириш эгри чизиклари киритилган. Улар бир гомолитик қатор (айниқса алканлар учун) да ушбу нисбат фақат углерод атомлари 10-12 тагача бўлган углеводородлар учун анчагина ўзгаради, кейин эса у кам ўзгаради. Н:С қийматларининг фарқи турли гуруҳ углеводородлари учун кўпроқдир ва шу боис уларни нефть ёки унинг айрим фракцияларидаги нисбатларига боғлиқ ҳолда Н:С – қиймат турлича бўлади.

Нефтлар учун унинг ўртача қиймати 13-15%, бензин фракциялари учун– 17-18%, оғир фракциялар (>500⁰С) учун– 10-12% ни ташкил қилади.



4.1-расм. Водород:углерод нисбатнинг молекуладалаги углерод атомлари сони n_c га боғлиқлиги
1- алканлар; 2-нафтенлар; 3-аренлар

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

Олтингурут. Олтингурут— олтингурут сақловчи гетероатомли бирикмаларнинг кўпсонли гуруҳлари таркибига киради. Нефтлар олтингурут миқдори бўйича кучли фарқланадилар: кам олтингурутли нефтларда у 0,02 дан 0,5% гача, юқори олтингурутлиларда эса — 1,5 дан 6,0% гача бўлади.

Олтингурут бир ва ўша нефтнинг фракцияларида ҳам нотекис тарқалган. Унинг миқдори, қайнаш ҳарорати 100-150⁰С областда минимумли экстремал боғланиш бўйича ўзгаради. Нефтнинг юқори қайнаш фракциялари (>400⁰С) да олтингурут куйи қайнарлариникига нисбатан анчагина кўпроқ мавжуддир.

Олтингурут— нефтнинг ножиоз элементларидан биридир, чунки у углеводородлар билан коррозия— фаол бирикмалар, ёнганда эса оксидлар ва улар орқали атмосфери хавфли ифлословчи сульфат кислота ҳосил қилади. Шунинг учун олтингурутнинг мавжудлиги— ҳамма нефтларни уч синф— кам олтингурутли, олтингурутли ва юқори олтингурутли синфларга синфланиши аломатларидан биридир (7.5.1.2-матнга қаранг).

Азот. Нефтларда азот олтингурутга нисбатан анча камроқ миқдорларда [0,01-0,6% (масс.) ва фақат айрим ҳоллардагина 1,5% (масс.)] мавжуд. Азот углеводородлар билан турли хусусиятга эга бўлган турли гуруҳ азот сақловчи бирикмалар ҳосил қилади ва нефтнинг 400⁰С дан юқорида қайновчи оғир фракцияларида асосан концентрланади.

Худди олтингурут каби азот ўзининг нефтни қайта ишлашда қўлланилувчи катализаторларга захарли таъсири боис ва ёқилғилар ёнганда азот оксидларини ҳосил қилиш боис, нефтнинг номақбул қўшимчаси таркибига киради.

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

Кислород мавжудлигининг номақбуллиги— унинг бирикмаларини юқори коррозия фаоллиги билан белгиланганлигидир.

Металлар. Металлар— углеводородлар билан жуда кенг гетероэлементлар гуруҳи бўлиши мураккаб бирикмаларни ҳосил қилади. Нефтлардаги металларни миқдори улкан эмас ва жуда кам ҳолларда 0,05% (масс.) (500 мг/кг) дан ошади. Турли нефть конлари нефтларида 30 га яқин металлар қузатилиб, уларнинг ичида ванадий, никель, темир, рух, мис, алюминийлар бор. 4.2-жадвалда нефтлардаги металлар миқдори хақида кенг миқдорий манзара берувчи маълумотлар келтирилган.

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

Нефтдаги металллар миқдори, мг/кг

Элемент	Типик	Қийматлар чегараси		Элемент	Типик	Қийматлар чегараси	
		минимал	максимал			мини-мал	макси-мал
Ванадий	5-50*	0,01	1200**	Магний	0,3-1,0	0,001	10
Никель	3-25	0,01	150	Алюминий	0,1-2,0	0,01	8
Темир	1-5	0,4	60	Титан	0,1-0,2	0,0001	5
Натрий	0,1-9,0	0,1	38	Рух	0,01-2,0	0,001	4
Симоб	0,05	0,01	29	Хром	0,001-0,3	0,0001	3
Кобальт	0,001-01	0,0001	13	Қалай	0,1-0,3	-	2
Мисс	0,2-1,0	0,01	12	Кўрғошин	0,001-0,1	-	2
Кальций	1-3	0,001	10				

*Венесуэла нефтларидан ташқари
**Боскан нефтлари

Энг маълум нефтларнинг таркиби 4.3-жадвалда келтирилган.

Нефтнинг элемент таркиби

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

4.2.1. Нефтнинг элемент таркибини аниқлаш

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

Нефтнинг элемент таркибини тажрибада аниқлаш– унинг аниқ миқдорини ёқиб, ёниш маҳсулотлари таркибини кимёвий ёки спектрал таҳлил қилишга асосланган.

Нефть таркибида олтингугуртли, азотли ва кислородли бирикмалар бўлиши махсус тозалаш қурилмалари қуришни талаб қилади. Шунинг учун нефтни таркибида олтингугуртли, азотли ва кислородли бирикмаларини қанча эканлигини билиш керак.

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

Нефтни асосий қисмини углерод 83-87% ва водород 12-14% ни ташкил қилади. Нефтда бўлган водород, углеродлар миқдорини ва уларнинг нисбатини билиш, баъзи бир жараёнларни олиб бориш учун қилинадиган ҳисобларда керак. Масалан: гидрокрекинг жараёнида керакли бўлган фракцияни олиш учун қанча водород бериш керак бўлади.



Нефтни элемент таркибини билиш— ёниш, газлаштириш гидрогенизациялаш ва кокслаш жараёнларини ҳисоблаш учун керак бўлади.

Водород ва углеродни элемент таҳлили нефть ва нефть маҳсулотларининг органик қисмини кислород ёрдамида қолдиқсиз CO_2 ва H_2O гача ёқилиб, уларнинг миқдори бўйича H_2 ва C аниқланади.

Нефть маҳсулотлардаги S миқдори лампа усули ёки кварц трубада ёндириш усули билан аниқланади.

Лампа усулида нефть маҳсулоти махсус лампаларда тутунсиз аланга ҳосил қилиб ёндирилади. Ёнишдан ҳосил бўлган SO_2 гази абсорберда сода (Na_2CO_3) ни 10% ли эритмасида юттирилади ва ортиқча сода хлорид кислота билан титрланади. SO_2 ни боғлашга кетган соданинг миқдори топилиб, олтингугурт миқдори аниқланади.

Кварц трубада ёқиш усули лампа усулидан кам фарқ қилади. Фақат ҳосил бўлган SO_2 гази H_2O_2 билан SO_3 гача оксидланади ва SO_3 содали эритмага юттирилиб, титрлаб, S миқдори топилади. Ўрта ва оғир нефть маҳсулотлари таркибидаги S калориметрик бомбада ёқиш усули билан аниқланади. Босим остида O_2 берилиб ёқилади. Бунинг учун калориметрик бомбага $10\text{ см}^3 H_2O$ қуйилади. Нефть маҳсулоти ёқилгандан сўнг бомбани ичидаги маҳсулотлар ювиб олиб қайнатилади. CO_2 ни ҳайдаб, сўнгра сувли $BaCl_2$ га солинади. Чўкмага тушган $BaSO_4$ ажратиб олиб, ювилиб қуритилади ва унинг оғирлиги бўйича S миқдори аниқланади.

Нефть ва нефть маҳсулотларидаги азот миқдори Къелдаль усули билан аниқланади. Бу усулда нефть маҳсулотлари концентрланган H_2SO_4 билан оксидланади, ҳосил бўлган $(NH_4)_2SO_4$ ишқор билан ишланиб, ҳосил бўлган NH_3 кислота эритмаси билан титрлаб аниқланади.

4.3. Нефтнинг гуруҳий кимёвий таркиби

Нефть— углеводородларни ва гетероатомли бирикмаларни мураккаб аралашмаси бўлиб, молекуляр массалари диапозони 16 дан 2000 ва ундан кўпроқни ташкил этади. Уларнинг ҳаммасини замонавий усуллар билан детали

идентификация қилишнинг иложи йўқ ва шунинг учун нефтни кимёвий таркибини асосий гуруҳ углеводородлари ва бошқа бирикмаларнинг миқдори билан характерлаш қабул қилинган.

Нефть таркибига 3 та катта гуруҳ бирикмалари— углеводородлар, гетероатомли бирикмалар ва смолалар ҳамда асфальтенлар киради. Смолалалар ва асфальтенлар— кимёвий бирикмаларнинг характерли гуруҳи эмасдир, бироқ улар коллоид ҳолида нефтда мавжуд бўлган юқори молекуляр (ўртача молекуляр массаси 600-700 дан юқори) бирикмалар концентратидан иборат бўлганлиги боис, ўрганиш учун алоҳида ажратиб олинади.

Табиий нефтлар углеводородлари уч гуруҳлар — алканлар, циклоалканлар ва аренлар билан ифодаланган. Табиий нефтларда тўйинмаган углеводородлар (алкенлар) одатда кузатилмайди ва улар фақат нефтни қайта ишлаш жараёнида ҳосил бўладилар.

Иккинчи гуруҳга олтингугуртли-, азот-, кислород- ва металл сақловчи бирикмалар киради.

Нефтларнинг хоссалари— улардаги турли гуруҳ углеводородлари, гетероатомли бирикмалар, смолалар ва асфальтенлар нисбатларига анча боғлиқдир. Ушбу нисбатга нефтни қайта ишлаш технологик йўналиши билан бирга унда қайта ишлашда олинadиган маҳсулотлари ассортименти ва сифати ҳам боғлиқдир. Ундан ташқари, нефть ва унинг фракциялари— алоҳида маҳсулотларида қўлланилувчи ёки нефткимёда хом-ашё сифатида ишлатилувчи айрим углеводородлар ёки улар бирикмаларини олиш манбаидир.

Нефть бир-бирига қайнаш ҳарорати яқин углеводородлар фракцияларининг мураккаб аралашмасидан ташкил топган.

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

Нефть маҳсулотларидаги углеводородларни гуруҳларига қараб: бензин учун — гуруҳ таркиби, мойлар ва нефтни оғир қолдиқлари учун эса структура-гуруҳ таркибини таҳлил қилиш усули қўлланилади.

Нефтнинг ҳаттоки тор фракциялари ҳам углеводородлар ва гетероатомли бирикмаларнинг етарли мураккаб аралашмаларидан иборатдир.

Ҳозирги вақтда тор бензин фракцияларини ва ҳаттоки керосин фракцияларини газ-суюқлик хроматографияси ёрдамида индивидуал углеводородларга ажратиш мумкин. Хроматографик таҳлил анализнинг нисбатан тезкорлигига қарамай, бундан мураккаб аралашмалар хроматограммаларни расшифровка қилиш ва ҳисоблаш жуда кўп меҳнат талаб қилади. Техник мақсадлар учун бундай чуқур таҳлил қилишга зарурат йўқдир. Синфлар бўйича углеводородларни йиғма миқдорларини билиш етарлидир.

Нисбатан олганда анчадан бери нефтни қайта ишлаш амалиётида, уларда у ёки бошқа синф углеводородлари (бензинлар учун гуруҳий таркиб ва мойлар ҳамда оғир нефть қолдиқлари учун структуравий-гуруҳий таркиб) ни миқдори бўйича нефть маҳсулотлари таркибини аниқлаш усуллари мавжуддир. Ушбу

усулларни куйидаги типларга бўлиш мумкин: кимёвий, физик-кимёвий комбинирланган ва физикавий.

Биринчи типдаги усуллар реагентни маълум синф углеводородлари (аренлар ёки алкенлар) билан кимёвий ўзаро таъсирлашуви кўзда тутилади; уларнинг мавжудлигини ҳажмининг ўзгариши ёки ҳосил бўлган реакция маҳсулотларининг миқдори билан изоҳлаш мумкин. Уларга нитролаш ва сульфурлаш реакцияларини мисол қилиб келтириш мумкин.

Иккинчи тип усулларга экстракция ва адсорбция киритилади. Масалан, аренларни сульфит газы, диметилсульфат, анилин ва шу кабилар билан экстракцияси, ушбу углеводородларнинг силикагелда адсорбцияси.

Учинчи тип усуллар энг аниқ бўлиб кенг тарқалган. Улар куйидаги икки усулларни биргаликда қўллашга асосланган: аренларни кимёвий ёки физик-кимёвий усуллар билан йўқотиш ва нефть маҳсулоти доимийликлари (зичлик, синдириш кўрсаткичи, бошқа суюқликларда эриш критик ҳароратлари) ни аренларни йўқотишгача ва ундан кейин ўлчаб.

Тўртинчи тип усуллар асосан уларнинг оптик хоссаларига асосланган.

Мой фракцияларини гуруҳ таркибини таҳлил қилиш бирмунча мураккаброкдир. Нефть маҳсулотларининг молекуляр массаси ортиб бориши билан уларда тобора кўпроқ улушни гибрид тузилмалар эгаллайди ва углеводород синфлари орасидаги фарқланиш ўча боради.

Таҳлил қилишнинг кўрсатилган усулларини вазифаси бўлиб нафақат маҳсулотдаги аренлар, циклоалканлар ва алканларни миқдорларини аниқлаш, гибрид бирикмаларни улардаги турли тузилишли бириклар (ароматик ва алициклик ҳалқалар, алкилли ўрин олувчилар) нинг миқдори бўйича ўрганиш ҳам хизмат қилади.

Бундай таҳлиллар учун қўлланиладиган услублар – изланишнинг физик-кимёвий, кимёвий ва физик усулларини комбинирланган ҳолда қўллаш, ҳамда эмпирик тенгламалар ва номограммаларни ҳам қўллашдир.

4.3.1. Бензинларнинг гуруҳ таркиби

Бензиндаги аренларни аниқлаш, одатда анилин нуқталарни комбинирланган усули билан амалга оширилади. Усулнинг мазмун-моҳияти-аренлар [А, % (масс.)] нинг миқдорини ҳисоблашдан иборат бўлиб, бир хил ҳажмдаги бензин ва анилиннинг ўзаро эриш критик ҳароратларини аренларни ажратгунча ва ундан кейинги ўзгаришидан келиб чиқилади:

$$A = K(t_2 - t_1) \quad (2.1)$$

бу ерда K – ҳисоблаш коэффициентини бўлиб, $у$ берилган маҳсулотдаги аренларнинг миқдорини характерлаб, анилин нуқтасини 1°C га пасайишига олиб келади; t_1 ва t_2 – илк ва деароматланган маҳсулотлар анилин нуқталари, $^{\circ}\text{C}$.

K нинг қиймати аренларнинг тузилишига ва уларни маҳсулотдаги миқдорига боғлиқдир. Шунинг учун бензинларни таҳлил қилишда уларни аввалдан тор фракцияларга: бензол ($60-95^{\circ}\text{C}$), толуол ($95-122^{\circ}\text{C}$), ксилол ($122-155^{\circ}\text{C}$) ва қолдиқга ажратиб ҳайдаш (дефлегматорли колбадан фойдаланиб) лозим. Ҳар бир фракцияда аренларнинг миқдори алоҳида-алоҳида аниқланади.

Ушбу фракцияларда К қиймати куйидагича ўзгаради:

Фракция, °С	60-95	95-122	122-155	155-175
Фракциядаги аренларнинг микдори, % (масс.):				
20 гача	1,2	1,22	1,30	1,40
20-40	1,18	1,20	1,22	1,30

Куйи микдор аренлар— 1,5, 3,0 ва 5,0% сақловчи эритувчи-бензинларни таҳлил қилишда К нинг қиймати мос равишда: 1,00, 1,16, 1,17 каби ўзгаради.

Бензиндаги аренларнинг микдори А куйидаги формула билан аниқланади:

$$A = (A_1B_1 + A_2B_2 + \dots + A_nB_n)/100 \quad (2.2)$$

бу ерда A_1, A_2, \dots, A_n — айрим фракциялардаги углеводородларнинг микдори, % (масс.); B_1, B_2, \dots, B_n — бензиндаги фракциялар микдори, % (масс.).

Бензиннинг гуруҳ таркибини анилин нуқталар усули билан аниқлаш учун илк маҳсулот таркибидаги аренларни ажратиш керак. Буни кимёвий усул— 100% ли сульфат кислота билан сульфолаб ёки физик-кимёвий усул— силикагелдаги хроматография билан амалга ошириш мумкин. Иккинчи усул тезроқ ва оддийроқдир.

4.3.2. Керосин ва мой фракцияларнинг структура-гуруҳий таркиби

Ҳозирги вақтда нефтнинг ўрта ва оғир фракцияларига кирувчи гибрид углеводородлар тузилиши ҳақида биринчи яқинлашиш бўйича баҳолашга имкон берувчи таҳлилнинг бир нечта усуллари мавжуддир. Улар индивидуал углеводородлар ва улар аралашмаларининг катта сонларини ўрганишга асосланган. Йиғилган тажриба материаллари углеродни молекуланинг турли структуравий фрагментларида тарқалиши билан углеводородлар ва улар аралашмалари физик доимийликлар орасидаги қонуниятларни топиш имконини берди. Эмпирик ҳисобларга асосланган усуллар юқори аниқликка даъвогарлик қилмайди. Шундай бўлишига қарамай, мавжуд усуллар юқорида кўрсатилган нефть фракцияларини таҳлил қилиш услубининг энг яхшиси ва энг оддийси бўлиб хизмат қилади.

n-d-M усули (синдириш кўрсаткичи — зичлик — молекуляр масса)

Ушбу усул Ван-Нес ва Ван-Вестенлар томонидан 1954 йилда ишлаб чиқилган бўлиб, алкенлар сақламаган нефть фракцияларида углеводород тақсимотини ва ҳалқалар мавжудлигини аниқлаш имкониятини беради. Усул ароматик, алициклик ва тўйинмаган алифатик тузилмаларга кирувчи углерод сақловчи берилган фракция «ўртача» молекуласи ҳақида тушунча ҳосил қилишга имкон беради. Сўнги тузилмалар алканларнинг углеродини ҳам, алициклик ва ароматик ҳалқалардаги алкилли ўринбосарларнинг углеродини ҳам ўз ичига олади. Ҳамма «кўринишли» углеводородларнинг йиғиндиси 100% га тенг.

Ҳалқалар сонини аниқлаш деганда ўртача молекуладаги ёки ўртача фракциядаги ароматик ва алициклик ҳалқалар сонларини аниқлаш тушунилади.

Усулнинг камчиликлари— унда қуйидаги чегараланишларнинг зарурати борлигидир: 1) ҳамма цикллار (алициклик ва ароматик)— олти аъзоли; 2) ҳамма ҳалқалар катоконденсирланган ҳолатда учрайди.

Ушбу чегараланишлар ўртача статистик қийматларни олиш учун зарур ва улар тўлиқ асосланганлар.

Нефть маҳсулоти структуравий—гуруҳ таркибини n-d-M усули билан аниқлаш учун қуйидагиларни билиш лозим: синдириш кўрсаткичи ($\pm 0,0001$ гача аниқликда), зичлик ($\pm 0,0002$ гача аниқликда) ва молекуляр массани ($\pm 3\%$ гача аниқликда). Ҳисоб қуйидагича амалга оширилади:

Суюқ фракциялар учун
(Доимийликлар 20°C да
аниқланадилар)

C_A , $C_{\text{ҳалқа}}$, K_A , K_0 ларнинг юқори қийматида

$$C_A = 3660 \cdot 1/M + 430 (2,51 \Delta n - \Delta d)$$

$$C_{\text{ҳалқа}} = 10000 \cdot 1/M + 820 (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

$$K_A = 0,44 + 0,055 M (2,51 \Delta n - \Delta d)$$

$$K_0 = 1,33 + 0,146 M (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

C_A , $C_{\text{ҳалқа}}$, K_A , K_0 ларнинг қуйи қийматида

$$C_A = 3660 \cdot 1/M + 670 (2,51 \Delta n - \Delta d)$$

$$C_{\text{ҳалқа}} = 10600 \cdot 1/M + 1440 (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

$$K_A = 0,44 + 0,080 M (2,51 \Delta n - \Delta d)$$

$$K_0 = 1,33 + 0,180 M (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

Қаттиқ фракция учун
(Доимийликлар 70°C да
аниқланадилар)

$$C_A = 3660 \cdot 1/M + 410 (2,72 \Delta n - \Delta d)$$

$$C_{\text{ҳалқа}} = 11500 \cdot 1/M + 775 (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

$$K_A = 0,41 + 0,055 M (2,42 \Delta n - \Delta d)$$

$$K_0 = 1,55 + 0,146 M (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

C_A , $C_{\text{ҳалқа}}$, K_A , K_0 ларнинг қуйи қийматида

$$C_A = 3660 \cdot 1/M + 720 (2,42 \Delta n - \Delta d)$$

$$C_{\text{ҳалқа}} = 12100 \cdot 1/M + 1400 (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

$$K_A = 0,41 + 0,080 M (2,42 \Delta n - \Delta d)$$

$$K_0 = 1,55 + 0,180 M (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

Шартли белгилар: C_A — ароматик структуралардаги углеводород миқдори, % (масс.); $C_{\text{ҳалқа}}$ — ҳалқали структураларда углерод миқдори, % (масс.); K_A — (ўртача) молекуладаги ароматик ҳалқалар сони; K_0 — (ўртача) молекуладаги ароматик ва алициклик ҳалқаларнинг умумий сони.

C_A , $C_{\text{ҳалқа}}$, K_A , K_0 ларнинг юқори қиймати деб ($\Delta n - \Delta d$) қавслардаги алгебраик йиғинди— мусбат бўлмагандаги ҳол ҳисоб қилинади; агарда ушбу йиғинди манфий бўлса— ҳисобни кўрсатилган кўрсаткичларни қуйи қиймати учун мўлжалланган формулалар билан амалга оширилади.

Ҳисоблар учун зарур бўлган Δn ва Δd — факторлар нефть маҳсулоти билан нормал тузилишли гепотетик тўйинган углеводородни мос кўрсаткичлари фарқини ифодалайдилар.

Суюқ фракциялар учун Қаттиқ фракциялар учун

$$\Delta n = n_D^{20} - 1,4750$$

$$\Delta n = n_D^{20} - 1,4600$$

$$\Delta d = \rho_4^{20} - 0,8510$$

$$\Delta d = \rho_4^{20} - 0,8280$$

Алициклик тузилмаларда жойлашган углерод улуши— фарқ бўйича аниқланади.

4.4. Хроматографик усуллар

Хроматография – компонентларни икки фаза орасида (харакатланувчи ва харакатсиз фазалар) ажратиш ва таҳлил қилишга айтилади.

1. Хроматография турлари ва таҳлил усуллари. Ажратилган органик бирикмаларни табиатига, хоссасига қараб хроматография қуйидаги турларга бўлинади:

- Адсорбцион.
 - Таксимловчи.
 - Чўктириш.
1. Адсорбцион хроматография – катионлар адсорбент устида моддаларни ҳар хил адсорбцияланиши асосида қўлланилади.
 2. Таксимлаш хроматографиясида ажратиладиган моддани суюқликка ютилишига, эрувчанлигининг ҳар хиллигига ва икки фаза орасида тақсимланишга асосланган.
 3. Чўктириш хроматографияси– кимёвий реакциялар натижасида эрмайдиган чўкмалар ҳосил қилишга асосланган.

4.5. Нефтни фракцияларга ажратиш

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

Нефтни фракцияларга ажратиш учун кимёвий ва физикавий усуллар қўлланилади.

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

Нефтни фракцион таркиби стандарт аппаратда атмосфера босимида нефтни ҳайдаш усули билан аниқланади. Бу усул 300⁰С гача бўлган фракциянинг миқдори билан баҳоланади. (Энглеер аппаратида фракцияларга ажратилади).

Нефть ва нефть маҳсулотларини фракцияларга ажратиш учун Энглеер аппаратидан фойдаланилади. Бу аппаратда асосан 300⁰С ҳароратгача ҳайдаш мумкин. Бундан юқори ҳароратда ҳайдаш мақсадга мувофиқ эмас, чунки юқори ҳароратда нефть компонентлари парчаланиб кетиши кузатилган. Бундай ҳайдаш натижасида ҳосил бўлган фракциялар ҳажм ёки оғирлик бирлигида ўлчаниши мумкин.

Нефтнинг гуруҳ таркибини ва структура–гуруҳ таркибини аниқлаш учун уни АРН-2 аппаратида атмосфера босимида қуйидаги стандарт фракцияларга ажратилади: ҚБ-60, 60-95, 95-122, 122-150, 150-200⁰С. Кейин вакуум остида олинган қайнаш ҳароратини атмосфера босимидаги қайнаш ҳарорати даражасига ўтказиш учун номограммалардан фойдаланилади.

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

C_nH_{2n+2} – метан ёки парафин углеводородлар (алканлар).

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

C_nH_{2n-2} – бициккли полиметиленлар, дициклопарафинлар.

C_nH_{2n-4} – трициклик полиметиленлар, трициклопарафинлар.

C_nH_{2n-6} – моноциккли ароматик, бензол қатори углеводородлари, аренлар.

C_nH_{2n-8} – бициккли аралаш нафтен-ароматик углеводородлар.

C_nH_{2n-12} – бициккли ароматик углеводородлардир.

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

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

V БОБ. НЕФТЬ ВА ГАЗ ТАРКИБИНИНГ ИЗЛАНИШИ ВА КОМПОНЕНТЛАРНИ АЖРАТИБ ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Турли конлардан қазиб чиқарилган нефтлар ўз таркиби ва хусусиятлари бўйича бир-биридан анчагина фарқланиши мумкин. Нефтни кимёвий ва фракцион таркибини билиш, уни қайта ишлаш, энг рационал комплексларини танлаш учун, моделлаш ҳамда қурилмалар қувватини асослаш учун зарурдир.

Мураккаб аралашмаларни ажратиш ва таҳлил қилиш замонавий физик-кимёвий усуллари техникасининг ривожланиши нефтнинг элемент таркибини аниқлаш ва айрим фракцияларини ажратишдан гуруҳ изланишлари, сўнги вақтда эса нефт фракциялари индивидуал таркибини изланишларига ўтиш имконини берди. Газ ва бензин фракциялари (C_{10} гача) индивидуал таркибини ўрганиш мумкин бўлиб қолди, керосин ва газойл фракция (C_{20} гача) ларини гуруҳларга ажратиш амалга оширилди ва компонентлар қисман идентификация қилинди.

Юқори молекуляр фракцияларда (C_{21} ва ундан юқори) ҳозирча фақат айрим индивидуал бирикмаларни аниқлашга эришилди; турли гибрид тузилмаларни ўз ичига олган ушбу фракцияларни гуруҳларга ажратиш ҳам етарли даражада мураккаб бўлиб тўлақон ечимли вазифа эмасдир. Нефть ва газни қайта ишлаш маҳсулотларини таҳлил қилишни энгиллаштириш учун ҳоҳ молекуляр масса, ҳоҳ молекулалар типи бўйича углеводородли ва гетероатомли компонентларни олдиндан ажратиб олиш турли-туман усуллари ишлатилади. Нефть ва газ компонентларини ажратишнинг кимёвий ва физикавий усулларини фарқлайдилар. Кимёвий усуллар ажратилаётган компонентларни бир хил бўлмаган реакция қобилиятларига асосланган, физик усуллар эса- ўзаро бирга мавжуд бўлган мувозанатли фазаларда концентрацияларни ҳар хиллигига асослангандир (5.1-жадвал).

5.1-жадвал

**Нефть, газ ва уларни қайта ишлаш маҳсулотлари компонентларини
ажратишнинг физик усуллари**

Фазовий ҳолат	Оддий усуллар	Мураккаб усуллар
Газ-газ	Мембрана орқали диффузия	Ташувчи – газ билан диффузия
Газ-суюқлик	Ҳайдаш ва ректификация	Азеотроп ректификация Экстрактив ректификация Сув буғи билан ҳайдаш. Абсорбция.
Газ-қаттиқ фаза	Қаттиқ жисми бевосита бўғга айлангириш	Адсорбция
Суюқлик-суюқлик	Термик диффузия Мембрана орқали диффузия	Экстракция
Суюқлик-қаттиқ фаза	Кристаллизация	Адсорбция. Экстрактив кристаллизация. Аддуктив кристаллизация.

5.1. Ҳайдаш

Молекуляр массалар бўйича нефть ва уни қайта ишлаш маҳсулотларини компонентларга ажратишнинг энг аҳамиятли усуллари бўлиб қолмоқда. Бирон-бир схема йўқки, нефтларни таҳлил қилишда атмосфера босимида ёхуд вакуумда фракцияланмаса.

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

Ректификация бензинни тор фракцияларга ажратишда ва бензинни барқарорлаштириш – унда эриган газларни йўқотишда қўлланилади. Қайнаш ҳароратлари ўзаро яқин бўлган моддалар аралашмаларини, масалан, C_8 –аренларни ажратиш учун кўп сонли ликопчалар билан тавсифланувчи колонналардан иборат ва юқори карралик суғоришли ўта аниқ ректификация қўлланилади.

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

$$\alpha = P_1^0 / P_2^0 \quad (5.1)$$

бу ерда: P_1^0, P_2^0 – система ҳароратидаги компонентларни тўйинган буг босимлари. Масалан, C_8 – аренлар энг юқори қайновчи о-ксиллол изомердан (калит қўш компонент м-ксиллол : о-ксиллоллар учун 180°C да нисбий учувчанлик коэффициентини $\alpha=1,135$) 150-200 ликопчаларга эга, карралик суғориши 7-9 бўлган колонналарда ажратилади. Ушбу шароитларда о-ксиллолни тозалиги 99% га яқиндир.

Этилбензолни ксиллоллар аралашмасидан (калит қўш компонент п-ксиллол-этилбензол учун 180°C да нисбий учувчанлик коэффициентини $\alpha=1,05$) ажратиб олиш учун 300-400 ликопчалар йиғиндиси, карралик суғориш ≈ 100 га тенг бўлган кетма-кет бириктирилган бир нечта колонналар қўлланилади.

Абсорбция билан бир қаторда газни ажратиш усулларидан бири бўлган совутиш агенти сифатида аммиак ёки пропан қўлланилган қуйи ҳароратли ректификациядир. Ректификация нефть кимёсида нефтькимёвий синтезнинг турли-туман маҳсулотларини ажратиб олиш ва тозалаш усули сифатида кенг қўлланилади. Шу билан бирга жараён селективлигининг ошиб бориши

оқибатида ректификацияни роли ошади, қатор ҳолларда мураккаброк усуллар экстракция, экстрактив ёки азеотроп ректификацияни қўллаш имкониятларини юзага келади.

5.2. Азеотроп ва экстрактив ректификация, экстракция, абсорбция

Нефть фракцияларини молекулалар типига кўра ажратиш, нефтни қайта ишлаш маҳсулотларидан аренлар, алкинлар ва алкадиенларни одатдаги ректификация йўли билан ажратиш олиш, қоидага мувофиқ, кам самарадордир ва компонентларни қайнаш ҳароратларини ўзаро яқинлиги ва азеотропларни ҳосил бўлиши боис кўпинча амалда мумкин эмас. Масалан, бензол циклогексан ва циклогексен билан, метилциклопентан ва изогептанлар билан азеотроплар ҳосил қилади.

Шунга ўхшаш углеводородлар аралашмаларини ажратишда экстракция, абсорбция, экстрактив ва азеотроп ректификациялар кенг қўлланилишга эга. Ҳамма шундай жараёнлар учун умумий бўлган ажратилаётган углеводородларга турли энергия билан таъсир этувчи селектив эритувчиларни ишлатишдан иборат.

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

$$\alpha_p = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0 \quad (5.2)$$

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

$$S = \alpha_p / \alpha = \gamma_1 / \gamma_2 \quad (5.3)$$

Активлик коэффициентларини қиймати авваламбор молекулаларо ўзаро таъсир энергияларига боғлиқдир:

$$\lg \gamma_A = K(E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC}) \quad (5.4)$$

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

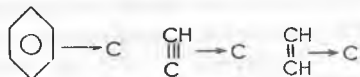
Турли гомолитик қатор углеводородлари (молекулалардаги бир хил сонли углеродларда) ни кутбланган эритувчилардаги активлик коэффициентлари қийматлари қоидага биноан, куйидаги кетма-кетликда ўзгаради.

алканлар > циклоалканлар > алкенлар > алкадиенлар > алкинлар > аренлар

Активлик коэффициентларини ўзгариш характери углеводородлар табиатига боғлиқлиги (5.4) билан тушунтирилиб, худди юқорида кўрсатилган кетма-кетликда углеводород ва эритувчи молекулалари орасидаги тортишиш кучи ошиб боради.

Алкенлар, алкинлар ва аренлар тўйинган углеводородлардан фарқли ўларок, π -орбитални эгаллаган электронлар ҳисобига специфик ўзаро таъсирда

булган электронакцепторли эритувчи молекуласи С билан π -комплекс ҳосил қилиш қобилиятига эга:



π -Комплексларнинг барқарорлиги углеводород молекулаларининг электрон-донорлик қобилиятини ошиши ва эритувчи молекулаларида зарядлар нотекис тақсимланишининг кучайиши билан ортади. Айрим ҳолларда π -комплекслар шунчалик барқарорки, улар характерли эриш ҳароратга эга, масалан, аренларнинг пикрин кислота, 2,4,7-тринитрофлуорен, пентафторнитробензол билан ҳосил қилган комплекслари.

Ўзига ҳос ўзаро таъсирлашувни бошқа қуриниши – айниқса α -алкинлар ва протонли эритувчилар учун характерли булган водородли боғларни ҳосил бўлишидир.

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

Ажратилаётган углеводородлар билан эритувчи молекулаларининг ўзаро таъсир энергияси қанчалик кўп фаркланса, эритувчининг селективлиги шунчалик юқорироқ бўлади. Селективлик π -комплексларни катгароқ барқарорлигига боғлиқ ҳолда ҳароратни пасайиши ва системадаги эритувчи концентрациясини ошиши билан ортади. Селективликни берилган ҳароратдаги максимал қийматига углеводородларни чексиз суюлтирилганда эришилади:

$$S_{\text{макс}} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0 \quad (5.5)$$

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

$S_{\text{макс}}$ катталигини турли эритувчилар селективликларини экстракция, абсорбция, экстрактив ва азеотроп ректификация жараёнларида таққослаб ишлатиш учун кулайдир.

Масалан, 5.2-жадвалда гексан-бензол системасига нисбатан саноатда қўлланиладиган қатор энг самарали ажратувчи агентлар учун селективлик қийматлари келтирилган.

Селектив эритувчилар ароматик ёки тўйинмаган углеводородларни экстракция ва адсорбция жараёнларида танлаб эритадилар, экстрактив ва азеотроп ректификация жараёнларидаги тўйинган углеводородларни нисбий учувчанлик коэффициентларини оширади.

5.2.1. Азеотропли ректификация

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

Гексан, бензолларни активлик коэффициентлари (γ_1^0, γ_2^0) ва эритувчиларнинг селективлиги (60°C да)

№	Эритувчи	γ_1^0	γ_2^0	$S = \gamma_1^0 / \gamma_2^0$
1	Ацетон	5.1	1.6	3.2
2	Метил спирти	19	5.8	3.3
3	Ацетонитрил	15.8	2.6	6.0
4	Фенол	12.0	2.5	4.8
5	Фурфуrol	18	2.6	6.9
6	Диметилформамид	11.5	1.4	8.3
7	N-Метил-2-пирролидон	8.6	1.0	8.6
8	N-Формилморфолин (50°C)	37.8	1.95	19.4
9	Этиленгликоль	300	20	15
10	Диэтиленгликоль	64	6.5	9.8
11	Триэтиленгликоль	40.5	4.2	9.6
12	Диметилсульфоксид	39	3.05	12.8
13	Сульфолан	48	2.45	10.6

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

$$\gamma_1^0 > P_c^0 / P_1^0 \quad (5.6)$$

(5.6) тенгсизликдан қуйидаги натижа чиқади: углеводород-эритувчи системаси канчалик ноидеал бўлса ва компонентларни тўйинган буғ босими канчалик бир-бирига яқин бўлса, азеотропни ҳосил бўлиш эҳтимоли шунчалик юқорирок бўлади.

Юқорида санаб ўтилган эритувчилар бир-биридан ажратилаётган углеводородлар қайнаш ҳароратларига яқин қайнаш ҳароратига эга ва одатда фақат C_6-C_8 тўйинган углеводородлар билангина азеотроп аралашмалар ҳосил қилади. Гоҳо эритувчи ароматик углеводородлар билан ҳам азеотроплар ҳосил қилади, бироқ ушбу ҳолда система идеалга яқиндир.

Шунинг учун умумий босим компонентларни парциал босимлари йиғиндисидан

$$P = P_1 + P_c = \gamma_1 P_1^0 X_1 + \gamma_c P_c^0 (1 - X_1) \quad (5.7)$$

кам бўлиб қолади, оқибатда азеотропни қайнаш ҳарорати — тўйинган углеводородлар азеотроп аралашмалариникига нисбатан юқорирок бўлиб қолади.

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

Азеотропли ректификация углеводородларни бир-биридан ажратишда ўзига хос куйидаги камчиликлари бўлганлиги учун ҳозирги вақтда уни қўлланилиши чегараланган: эритувчиларни танлаш (5.7) билан чегараланган, эритувчилар селективлигининг нисбатан пастлиги, эритувчини буглатиш учун иссиқликни сарфланиши ва жараёни технологик тежашнинг нисбатан мураккаблиги. Азеотропли ректификация мақсадий маҳсулотни қўшимчалардан тозалашда иқтисодий афзал жараён бўлиб қолмоқда, чунки ушбу қўшимчалар азеотроп ҳосил қилувчи нисбатан кам миқдорда азеотроп ҳосил қилувчи компонент қўшиб ҳайдаш орқали йўқотилиши мумкин.

5.2.2. Экстрактив ректификация

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

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

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

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

Етарли юқори селективлик ва углеводородларга нисбатан катта эритувчилик қобилиятини ўзларида намоён қилган қатор эритувчилар (N-формилморфолин, N-метилпирролидон, диметилформамид) экстрактив ректификация усули билан тўйинган углеводородлар билан ароматик углеводородлар аралашмаларидан аренларни ажратиб олишда ҳам қўлланилади. Кўрсатиб ўтилган эритувчиларнинг юқори эритувчилик қобилиятларини углеводородларни активлик коэффициентларининг нисбатан куйи қийматлари гувоҳлик беради (4.2-жадвалга қаранг). Охири ҳолат анчагина аҳамият касб этади, чунки экстрактив ректификация жараёни юқори самарадорлиги шароити колонна ликопчаларида суюқликни фазаларга ажралмаслигидир. Камроқ эритувчилик қобилиятли, одатда кўпроқ

селективликка эга бўлган эритувчилар – сульфолан, ди-, три- ва тетраэтилгликолла, диметилсульфоксид, N-метилпирролидонни этиленгликоль билан аралашмаси саноатда аренлар учун экстрагентлар сифатида қўлланилади. Экстракция жараёнини афзаллиги 62-140°C фракцияни риформинчи катализатидан C₆-C₈-аренларни бирга ажратиш олиш имконияти бўлса, экстрактив ректификацияни ушбу шароитда ўтказиш учун эса уни аввало тор бензолли, толуолли ва ксилолли фракцияларга ажратиш лозимдир. Охириги – тор фракцияларга ажратишнинг лозимлиги (5.2)– дан келиб чиққан ҳолда экстрактив ректификация жараёнида углеводородлар учувчанлиги нафақат активлик коэффициентлари қийматлари билан, тўйинган буғ босимлари билан ҳам белгиланади. Шунинг учун юқори қайновчи тўйинган углеводородлар, масалан C₈-C₉ эритувчи иштирокида бензолга нисбатан камроқ учувчанликни эга бўлиб қолиши мумкин.

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

Нефть мойларини қуйи қовушқоқлик индексига эга бўлган ва уларни эксплуатацион хоссаларини ёмонлаштирувчи полициклик аренлар ва гетероциклик бирикмалардан селектив тозалаш учун фенол ва фурфурол билан экстракциялаш жараёни қўлланилади. Қолдиқ мойлар ишлаб чиқаришда гудронни деасфальтлаш– смоласимон– асфальтенли моддаларни чиқариб ташлаш амалга оширилади. Бунинг учун мой компонентлари кутбсиз эритувчилар, масалан суяқ пропан билан экстракцияланади ва асфальтенлардан ажратилади.

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

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

5.2.3. Абсорбция

Абсорбция жараёни газларни ажратишда кенг қўлланилади. Табиий ва йўлдош нефть газларини бензинсизлантириш учун кутбланмаган эритувчилар – углеводородлар фракциялари билан абсорбциялаш қўлланилади. Жараён атрофмухит ҳароратида ёки совутиш агентларини $\approx -40^{\circ}\text{C}$ да қўллаш орқали амалга оширилади. Сўнги усул иқтисодий самаралироқ, чунки ажратиш жараёнини самарадорлигини оширувчи камроқ қовушқоқликка эга бўлган қуйи

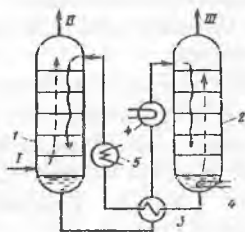
молекулярроқ бензин фракцияларини абсорбент сифатида қўлаш имкониятини беради ва абсорбент сарфини камайтиради.

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

Абсорбция – газ аралашма компонентларини суюқ ютувчи (абсорбент) билан танлаб ютиш (эритиш) жараёнидир. У газ аралашмаларини енгил ва оғир компонентларга ажратиш учун хизмат қилади.

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

Ректификация жараёнидан фарқли ўлароқ, абсорбцияда десорбция бирга қўшиб олиб борилмайди, балки икки мустақил босқичлар– абсорбция босқичида газдан газнинг оғир компонентлари ажратиб олинади (ютувчида эриб кетадилар), десорбция босқичида эса улар эритувчидан ҳайдаб эритиб олинади (5.1-расм).



5.1-расм. Абсорбцион-десорбцион қурилма схемаси

1–абсорбер; 2–десорбер; 3–иссиқлик алмаштиргич; 4– иситгич; 5 – совутгич;
I–илк (ёғли) га; II, III–газнинг енгил ва оғир компонентлари.

Абсорбцион ютилиш шароити бўлиб берилган ҳароратдаги газ фазадаги ажратиб олинаётган компонент парциал босими p_r ни ўша компоненти суюқ фазадаги, яъни, абсорбентдаги босимдан кўпроқ бўлишидир. Фарқ $(p_r - p_{\text{суюқ}}) = \Delta p$ ни абсорбциянинг ҳаракатлантурувчи кучи деб аталади.

Десорбция босқичида $\Delta p < 0$, яъни, $p_{\text{суюқ}} > p_r$ шароитлари (ҳарорат, босим) яратилади ва ютилган компонентлар буг фазага ўтади.

Компонентларни парциал босимлари уларнинг концентрацияларига пропорционаллиги ҳисобга олинган ҳолда, абсорбция (десорбция) нинг

ҳаракатлантирувчи кучини газ – ва суюқ фазалар концентрациялари билан ҳам ифодалаш мумкин:

$$\Delta y^I = y^I - y^{I*} \quad (5.8)$$

$$\Delta x^I = x^{I*} - x^I \quad (5.9)$$

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

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

Абсорбциянинг ахамиятли параметрлари бўлиб абсорбция фактори A ва абсорбентни карралиги L хизмат қилади:

$$A_i = \frac{L_i}{(K_i G_i)} \quad (5.10)$$

$$L = \frac{L_o}{G_o} \quad (5.11)$$

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

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

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

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

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

5.3. Адсорбция

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибида бўлган айрим синф бирикмаларини адсорбентларда ажратиб олиш селектив эритувчилар ёрдамидагига нисбатан каттароқ селективликда амалга ошади. Қаттиқ адсорбентларнинг тузилиши кутбланган эритувчи эритмаларидагига нисбатан мавжуд бўлган кўпроқ интенсив кучланиши майдонни ўз юзасида тарқалишига йўл қўймаслик ва йўналишини тўғрилаш имкониятини туғдиради.

Алкенлар, масалан, худди шундай молекуляр массали алканларга нисбатан селектив эритувчиларда бирмунча яхшироқ эрийдилар, бу эса уларни

экстракция орқали ажратиб олиш принципіал имкониятини беради. Бирок, кутбланган эритувчиларда углеводородларнинг эрувчанлиги гомолитик қаторда молекуляр массани ортиши билан пасаяди. Шунинг учун кенг фракцион таркибли аралашмаларда алкенлар ва алканларнинг эрувчанлиги ўзаро ёпилиб кетади, натижада ушбу бирикмаларни экстракция йўли билан ажратиш амалда мумкин эмас. Адсорбцион усулни қўллаш эса ушбу вазифани ечишни уддалайди.

Нефть фракцияларини бирикмалар гуруҳига ажратиш учун адсорбент сифатида силикагел, актив алюминий оксиди, активланган кўмирлар ишлатилади.

Силикагеллар- ўзгарувчан таркибли юқори молекуляр ноорганик бирикмалар бўлиб, молекулалари қатор гидроксил гуруҳли кремний-кислородли қобикдан иборат. Силикагеллар турли маркаларда ишлаб чиқарилмоқда. Маркада биринчи ҳарф силикагел доналарининг форма ва ўлчамини, учинчиси- энг кўп ғовакларнинг ўлчамини кўрсатади. Масалан, КСМ – йирик, донадор, майда ғовакли силикагел. Ундан ташқари, майда ғовакли силикагел ШСМ ва МСМ лар ҳамда йирик ғоваклилари- КСК, ШСК, МСК ҳам ишлаб чиқарилади. Силикагел маркасини танлаш адсорбиланаётган компонентлар молекулаларининг ўлчамига боғлиқдир. Масалан, керосин ва мой фракцияларини ажратиш ва таҳлил қилиш учун йирик ғовакли силикагеллар, углеводородларни қуритиш учун эса майда ғоваклилари ишлатилади.

Кутбланган адсорбентлар (силикагел, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ва бошқалар) даги адсорбланиш моддалар диполь моменти ёки диэлектрик доимийси қанча катта бўлса шунча юқоридир. Силикагел юзаси актив маркалари нефть фракцияси гетероатомли компонентлари ҳамда аренлар билан специфик ўзаро таъсирлашадилар, улар алканлар ва циклоалканларга нисбатан анча яхши ютиладилар. Силикагелда адсорбциялаб моно-, би- ва учциклик аренларни ҳам бир-биридан ажратиш мумкин. Алюминий гидроксиди ва алюминий тузларини $600\text{-}900^\circ\text{C}$ гача киздириб олинадиган γ -формадаги алюминий оксиди алкенларни селектив ютади, бу эса уларни алканлардан ажратишга олиб келади.

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

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

Шу билан бир вақтда цеолит деб номланган адсорбентлар гуруҳи маъжун, улар ғовакликларининг диаметри ғовакниқидан каттарок бўлган молекулалиқини адсорбиламайди. Ушбу хусусиятлардан келиб чиққан ҳолда цеолитларнинг кўпинча молекуляр элаклар деб атайдилар. «Цеолит» сўзи грекчадан таржимаси «қайнар тош» ни англатади ва у XVIII асрдаёқ табиий цеолитларни қиздирганили кристаллогидратлардан сув ажралиб чиқиши натижасида бўртиб қолиши қобилияти оқибатида ушбу номга сазовор бўлган. 1925 йили шабазит номини табиий цеолитда молекулаларининг критик ўлчами 0,5 нм дан катта бўлмагани айрим моддаларни танлаб адсорбцияланиши аниқланган. 1948 йили биринчи бор синтетик цеолитлар олинди. Цеолитлар алюмосиликатларнинг кристаллогидратлари бўлиб, қуйидаги таркибга эга: $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, бу ерда: n катион валентлиги, $x \geq 2$. Катион сифатида цеолит таркибига I ва II гуруҳини элементлари (хусусан, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) киради.

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

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

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

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

*М.М. Дубинини маълумотларидан

Цеолитлар фақат критик диаметри (молекула узунлигига перпендикуляр бўлган юзадаги энг катта айлана билан ифодаланувчи диаметр) тўйнуқни эффектив диаметридан кичик бўлган молекулаларнигина адсорбциялаши мумкин. Айрим углеводородлар молекулалари критик диаметрларининг қийматлари (нм да): метан- 0,40; C_3-C_{14} - нормал тузилишли алканлар- 0,49;

бензол- 0,57; циклогексан- 0,61; бир метил гуруҳи ён занжирда бўлган изоалканлар- 0,63; икки метил гуруҳли алканлар- 0,67; бир этил гуруҳли алканлар- 0,72.

Цеолитлар таркибида кучли, бирдай бўлмаган электростатик майдонлари бўлган областлардан иборат кутбли адсорбентлардир. Шунинг учун улар кутбли молекулаларни, икки ва уч боғли углеводородлар молекулаларини айниқса кучли адсорбилайдилар. Бундай адсорбиланаётган молекулаларнинг критик диаметри дарча диаметридан бир мунча ортиқроқ бўлиши ҳам мумкин.

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

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

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

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

Цеолитлардаги адсорбция C₁₀-C₁₈ тармоқланмаган алкенларни уларнинг алканлар билан аралашмасидан ажратиб олиш учун қўлланилади. X ва Y цеолитларни калий-барийли формалари иштирокидаги жараён саноатда п-кислородни уни C₈ аренлар аралашмасидан ажратиб олишда қўлланилади; п-кислородни ажратиш даражаси кристаллизациядагидан анча-мунча юкорироқдир.

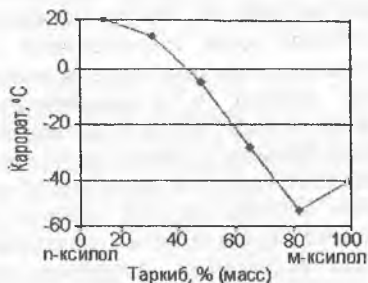
Цеолитлар газ ва суюқликларни ажойиб қуритувчилари ҳамда олтингугуртли бирикмаларнинг яхши ютувчилари ҳамдир. Цеолитлар газ-адсорбцион хроматографияда углеводород аралашмаларини таҳлил қилишда кўзгалмас фаза сифатида ҳам ишлатилади.

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

5.4. Кристаллизация

Кристаллизация усули аралашмадан энг юкори кайнаш хароратларига эга бўлган маълум компонентлар гуруҳини ажратиб олишда қўлланилади. Кристаллизация сурков мойлари ишлаб чиқаришда депарафинлаш ҳамда индивидуал углеводородларни, хусусан п-кислолни бошқа изомерлар ва этилбензол аралашмаларидан ажратиб олишда саноат қўлланилишига эгадир. п-Кислол C_8 -аренлар билан эвтектик аралашма ҳосил қилади ва уни эриш харорати $13,26^{\circ}C$ дир. Ушбу кўрсаткич бўйича у энг якин о-кислол изомерниқидан $38,5^{\circ}C$ га ва энг якин кайновчи м-кислолниқидан $61^{\circ}C$ га ортиқдир.

п-Кислол–м-кислол системанинг эриш диаграммаси 5.2-расмда келтирилган.



5.2-расм. п-Кислол системаси мувозанатининг фазовий диаграммаси

Берилган А таркибли аралашма хароратини $0^{\circ}C$ гача пасайтирилса п-кислол кристалл ҳолда туша бошлайди, суюқ фаза таркиби эса хароратни кейинги паса-йиши оқибатида мувозанат эгри чизиғи бўйлаб сурилиб, эвтетик нукта ($-52,7^{\circ}C$) га яқинлашиб боради. Ушбу хароратда эвтектик аралашма кристалланади ва бутун система қотиб қолади, шунинг учун п-кислолни ажратиб олишда совутишни эвтектик нуктагача олиб борилмайди ва п-кислол кристаллари филтрлаб ёки центрифугалаб ажратилади. Аралашмада м-кислолдан ташқари бошқа изомерларнинг бўлиши эвтектик аралашма кристалланиш хароратини $-101^{\circ}C$ гача пасайишига олиб келади. Саноатда жараён амалга оширилиши учун кислоллар аралашмаси $-60-70^{\circ}C$ гача совутилади ва п-кислол ажратиб олинади.

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

65% идан камрок) ҳамда изомерлардан фақат биттасини тоза ҳолда ажратиб олиш имкониятини кўрсатиш мумкин.

Кристаллизация йўли билан C_{10} -алкилбензолларни энг юқорида эрувчи изомери- дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) ҳам ажратиб олинади.

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

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

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

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

Кўпинча аддуктларни ҳосил бўлиши ажратилаётган аралашма айрим компонентларини қўшилаётган бирикма кристаллик панжараси бўшлиқларига кириб олиш қобилияти билан белгиланади. Каналлар кўринишидаги бўшлиқлари бўлган комплекс бирикмалар ва ёпиқ панжара кўринишли, бошқача қилиб айтганда клатратлар деб номланган бирикмаларни фарқлайдилар.

Милиус томонидан 1886 йили биринчи бор клатратларни ҳосил бўлиши қайд қилинган. У гидрохинон айрим учувчан моддалар, масалан водород сульфид, инерт газлар– азот, аргон, ксенон, криптон билан комплекслар ҳосил

қилади. Ушбу инерт газлар ва гидрохинон орасида кимёвий боғ ҳосил бўлиши мумкин эмас. Комплекс бир молекула ни бошқа компонентнинг бир неча молекулалари билан тўла ўраб олиши оксидатида ҳосил бўлади, деб Милиус тахмин қилган.

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

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

Ксилол изомерларини ажратиш учун қуйидаги умумий формулага эга бўлган Вернер комплекслари қўлланилган: металл-(лиганд)₄-(анион)₂. Металл сифатида кўпинча никель, лигандалар сифатида эса азотли асослар, масалан 4-метилпиридин ёки бензиламинлар хизмат қилади. Масалан, $Ni(4-C_6H_5Py)_4(SCN)_2$ (бу ерда Ру-пиридин) қўллаб ксилоллар аралашмасидан п-ксилонли ажратиш олиш мумкин. Тиоцианат анионини формиат билан алмаштириб клатратланувчи аралашмани о-ксилон билан бойитиш мумкин. Клатратларни чўктириш пасайтирилган ҳароратда олиб борилади. Бироқ, Вернер комплексини сарфи катталиги (тахминан 5 қисм I қисм п-ксилонга), ускулаларни коррозияси, никель тузлари ва пиридин ҳосилаларининг захарлилиги учун ушбу усул саноатда кенг қўлланилмади.

Клатрат бирикмалар– қаттиқ гидратларни сув қуйи алканлар, айрим олтингугуртли бирикмалар, циклогексан, циклопентан билан ҳосил қилади.

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

Турли углеводородлар билан сувли клатратларни ҳосил бўлиш имконияти ва клатратларни барқарорлиги углеводород молекуласи критик диаметри билан эмас (цеолитдаги адсорбция ёки карбамид билан комплекс ҳосил қилишдагидан фарқли ўларок), балки «мехмон» молекуласи максимал ўлчамига боғлиқдир. 5.3-жадвалдан охириги ортиши билан клатратларни барқарорлиги пасаяди, бу эса, эҳтимол йўлқачаларни деформацияси ва клатрат панжарани ўсиб борувчи беқарорлиги билан боғлиқдир.

C₅-C₆ циклоалканлар қайнаш ҳароратларига яқин алканлар билан, масалан, молекуласининг максимал қиймати 1,03 нм га тенг бўлган гексан билан умуман сувли клатратлар ҳосил қилмайди. Яқинда таклиф этилган циклогексанни газоконденсат ва изомеризат фракцияларидан ажратиш олиш усули шунга асосланган.

5.3-жадвал

Циклик углеводородлар сувли клатратларининг парчаланиш ҳарорати
Ўрдамчи газ водород сульфид

Углеводород	Молекуланинг максимал ўлчами, нм	0.1 МПа босимдаги парчаланиш харорати, °С
Циклопентан	0,56	19,8
Циклопентен	0,58	17,2
Циклогексан	0,60	15,3
Циклогексен	0,62	10,0
1.3-Циклогексадиен	0,66	9,3
Бензол	0,69	6,5

VI БОБ. НЕФТНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИ

6.1. Нефть алканлари

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

Нефть қайси кондан қазиб чиқарилганлигига қараб таркиби турлича бўлади. Айрим ҳолларда 1 региондан қазиб олинган 2 нефть ўзаро кескин фарқ қилиши мумкин. Масалан, Волгоград областидаги ва Фарғона водийсидаги нефтлар.

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

6.1.1. Газ ҳолидаги алканлар

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

Газ конлари уч хил типда бўлиши мумкин:

Тоza газ конлари. Газ конденсати конлари. Нефть конлари.

Биринчи типдаги газ конлари табиий газ конлари деб аталиб, асосан метандан ташкил топган бўлади. Метанга қўшимча сифатида оз миқдорда этан, пропан, бутан, пентаннинг буглари ҳамда ноуглеводород бирикмалар: CO_2 , N_2 ва айрим ҳолларда H_2S бўлиши мумкин.

Республикамининг Шўртан газ қонидаги хом газнинг таркиби қуйидагича (% да):

6.1-жадвал

Шўртан газ қони хом газининг таркиби (%)

Азот	1,584
CO_2	2,307
Метан	90,52
Этан	3,537
Пропан	1,06
i – Бутан	0,209
n–Бутан	0,260
i – Пентан	0,110
Гексан	0,119
Гептан	0,112
H_2S	0,08
n–Пентан	0,093

Газнинг таркибида метан жуда кўпчиликини ташкил қилса, бундай газ “қуруқ газ” дейилади. Газ конденсати конларидан чиқадиган газ, одатдаги газдан фарқ қилиб, метандан ташқари кўп миқдорда (2-5% ва ундан ортиқ) C_5 ва ундан юқори гомологлари мавжуд бўлади. Газ қазиб олинаётганда босимнинг тушиши оқибатида улар конденсатга (суюкликка) айланадилар.

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

6.1.2. Суюқ алканлар

C_5 – C_{15} углеводородлар нормал шароитда суюқ ҳолатда бўлади. Ўз қайнаш ҳароратлари бўйича пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан ва уларнинг кўпчилик изомерлари нефтни ҳайдашда ажратиб олинадиган бензин дистиллатлари таркибига киради. Одатда тармоқланган занжирли углеводородларнинг қайнаш ҳарорати мос равишдаги нормал парафинларникидан паст бўлади. C_5 – C_{10} углеводородлар изомерларининг сони қуйидагича.

6.2-жадвал

C_5 – C_{10} углеводородлар изомерларининг сони

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

Нефть фракцияларида алканлар миқдори турлича бўлиб, дунё нефтлари бўйича ўртача кўрсаткич 6.3-жадвалда келтирилган.

Парафин углеводородларни нефтдаги миқдори турлича бўлади, рангсиз фракцияларда уларнинг миқдори 10–70% бўлиши мумкин. Метан углеводородлари кимёвий нуқтаи назардан нисбатан юқори мустаҳкамликка эгадир (оддий ҳароратда кўпчилик кучли таъсир қилувчи реагентлар таъсири учун).

Улар оксидланмайдилар, сульфат ва нитрат кислота билан реакцияларга киришмайдилар. Уларни хлор ва бошқа галогенлар билан реакцияга киришиш қобилиятлари маълум. Махсус шароитларда ($400^{\circ}C$, кўп миқдорда метан) метандан метилхлорид, дихлорметан, хлороформ ва тетрахлорметанлар ҳосил бўлади.

Юқори ҳарорат ҳамда махсус катализаторлар иштирокида парафин углеводородлар Коновалов реакциясига (нитролаш реакцияси), тўйинмаган

углеводородлар билан алкиллаш реакцияларига, оксидлаш реакцияларини киретиши мумкин.

Ҳамма ушбу реакциялар саноат аҳамиятига эга. Юқори ҳароратларни алканлар термик парчаланеди.

6.3-жадвал

Айрим нефть фракцияларида алканларнинг миқдори (% масс.)

Углеводородлар	Σ алканлар, % да
60 – 95°C фракция	
Гексан	29,5
2 – Метилпентан	14,4
3 – Метилпентан	12,0
2,2 – Диметилпентан	2,4
2,4 – Диметилпентан	3,8
3,3 – Диметилпентан	0,8
2,3 – Диметилпентан	5,7
2 – Метилгексан	17,0
3 – Метилгексан	12,7
3 – Этилпентан	1,7
95 – 122°C (Хориж нефтлари учун)	
Гептан	49,2
2,2 – Диметилгексан	5,7
2,4 – Диметилгексан	5,1
2,3 – Диметилгексан	11,8
2 – Метилгептан	-
3 – Метилгептан	-
4 – Метилгептан	28,2

6.1.3. Қаттиқ алканлар

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

Айрим қаттиқ парафин углеводородларнинг физик хоссалари қуйидаги 6.4-жадвалда берилган.

Қаттиқ парафинлар ҳамма нефть таркибида мавжуд бўлиб, одатда кам миқдорда (0,1–5%), парафинли нефтларда эса 7-12% гача бўлиши мумкин. Қаттиқ парафинлар нефть таркибида эриган ҳолда ёки муаллақ кристалл ҳолатда бўлади. Нисбатан қуйи парафин углеводородларни (чизикли структурали) парафинлар дейилади.

Юқори молекуляр қаттиқ парафин углеводородларни эса церезинлар дейилади. Саноатда турли мойлар ва ёқилгилар таркибидаги парафин углеводородлар депарафинлаш жараёнида ажратиб олинади.

Айрим қаттиқ парафин углеводородларининг физик хоссалари

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

6.2. Алканларнинг физик хоссалари

6.5-жадвалда алканларнинг баъзи физик доимийликлари келтирилган.

6.5-жадвал

Алканларнинг физик хоссалари

Углеводородлар	$T_{\text{эриш}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кайн.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_4^{20}, \text{кг/м}^3$	n_D^{20}
Метан	-182,6	-161,6	0,3020 ¹⁰⁰	-
Этан	-183,6	-88,6	0,5612 ¹⁰⁰	-
Пропан	-187,7	-42,3	0,5794 ⁴⁰	-
Бутан	-138,3	-0,5	0,5789	-
Изобутан	-159,6	-11,7	0,5593	-
Пентан	-129,7	36,08	626,2	1,3577
2 – Метилбутан	-159,6	28,0	620	1,3579
2,2 – Диметилпропан	-16,6	9,5	592	1,3513
Гексан	95,3	68,7	664,7	1,3750
2 – Метилпентан	-153,7	60,2	654,2	1,3715
3 – Метилпентан	-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 – Метилгексан	-118,9	90,1	677,5	1,3877
3 – Метилгексан	-119,4	91,9	687,0	1,3887
2,2 – Диметилпентан	-123,8	79,2	673,0	1,3821
2,3 – Диметилпентан	-	89,8	695,4	1,3920
2,4 – Диметилпентан	-119,5	80,5	672,7	1,3814
3,3 – Диметилпентан	-135,0	86,1	693,3	1,3903
3 – Этилпентан	-93,4	93,5	697,8	1,3934
2,2,3–Триметилбутан (триптан)	-25,0	80,9	689,4	1,3894
Октан	-56,8	125,6	702,8	1,3976
2 – Метилгептан	-109,5	117,7	696,6	1,3947
2,2,4–Триметилпентан (изооктан)	107,4	99,2	691,8	-
Нонан	-53,7	150,7	717,9	1,4056
Декан	-29,8	174,0	730,1	1,4120
Ундекан	-25,7	195,8	740,4	1,4190
Додекан	-9,65	216,2	748,9	1,4218
Тридекан	-6,2	234,0	756,0	-
Тетрадекан	5,5	252,5	763,0	-
Пентадекан	10,0	270,5	768,9	-
Гексадекан (цетен)	18,2	287,5	773,0	-
Гептадекан	22,5	303,0	758,0 ⁵⁰	-
Октадекан	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰	-
Нонадекан	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰	-
Эйкозан	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰	-
Генэйкозан	40,4	356,0	775,0 ^{40,3}	-
Доказан	44,4	368,0	778,0 ^{44,4}	-
Тиркозан	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸	-
Тетракозан	50,9	389,2	-	-
Пентакозан	54,0	405,0	779,0	-
Гексакозан	60,0	418,0	779,0	-
Гептакозан	59,5	423,0	779,6 ^{59,5}	-
Октакозан	65,0	446,0	779,0	-
Нонакозан	63,6	480,0	-	-
Триаконтан	70,0	461,0	-	-
Пентатриаконтан	74,7	500	782 ⁷⁴	-
Пентаконтан	93,0	607	-	-

6.6-жадвал

Водороднинг термодинамик хоссалари

	ΔH_6 (298)	$\Delta H_{к.б.}$ (298)	S^0 298	A_0	A_1	A_2	A_3	A_{-2}
H_2	0,98*	0	130,6	32,8	-10,4	10,1	-2,2	-0,15

6.2.1. Газ ҳолатдаги углеводородларнинг сув билан клатрат бирикмалари

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

Газли клатратлар ностехиометрик қўшма бирикма бўлиб, умумий формуласи $M \cdot nH_2O$.

M – гидрат ҳосил қилувчи молекула

n – 5,67 дан катта ёки тенг.

Ташқи қўриниши бўйича қаттиқ кристалл модда бўлиб, қор ёки ғовак музни эслатади. Бироқ газли гидратнинг кристаллик панжараси музникидан $0^{\circ}C$ дан юқори ҳароратда стабиллиги билан ва маълум ўлчамдаги ички йўлакчалари билан фарқланади. Ушбу йўлакчалар (ғовакликлар) ва унинг ўлчамлари турли бирикма молекулалари ўлчамлари учун тўғри келади. Хусусан метан, этан, пропан, изобутан, этилен, пропилен, ацетиленлар учун. Газли гидратларнинг тузилиши 1940-1950 йиллардаги Штакельберг изланишлари натижасида аниқланган. Гидрат ҳосил қилувчи иштирокида ўзаро водород боғлари билан боғланган сув молекулалари икки хил типдаги кристаллик панжара ҳосил қилиши мумкин:

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

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

Метан ва C_2 - углеводородлар биринчи тип тузилишли газли гидрат ҳосил қилади.

Пропилен ва изобутанлар $M \cdot 17 H_2O$ таркибли гидратлар ҳосил қилади ва 2– тип таркибни фақат катта ғовакларини тўлдирлади. Бутан ва юқори гомологлар молекулаларининг ўлчами 0,69 нм дан ортиқ бўлгани учун улар гидрат ҳосил қилиш жараёнида қатнашмайдилар. Турли бирикмалар молекуласи гидрат ҳосил қилишда иштираётган этиши ва аралаш газ-гидратларини вужудга келтириши мумкин. Гидратлар ҳосил бўлиши билан қувур ва аппаратуралар тўлиб боради. Ушбу ҳолат нефть казиб чиқариш, газ ва нефть кимё саноатида ва уларнинг турли жараёнларида содир бўлиши мумкин.

Гидрат ҳосил бўлишининг олдини олиш учун ва ҳосил бўлган гидрат тўсиқларини йўқотиш учун қуйидаги усуллари ишлатиш мумкин:

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

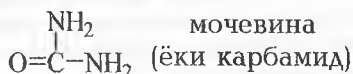
Босимни пасайтириш.

Газ таркибидаги сув микдорини қуритиш, музлатиш ёки микдуси қўшимчалар (гликолла, спиртлар) қўллаб сув буғини парциал босимини пасайтириш.

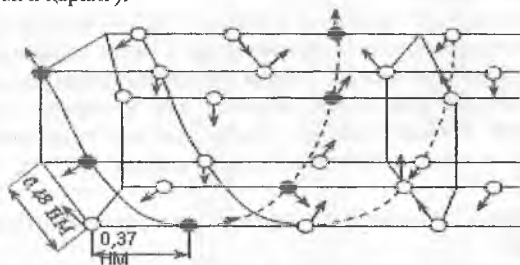
Денгиз ёки океан сувини чучуклаштиришда газли гидратларнинг фойдаланиш таклиф қилинган. Масалан, денгиз суви билан суяқ пропан аралаштирилса гидратлар ҳосил бўлади, сувда эриган тузлар эса гидрат панжарасига киролмай қолади.

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

6.2.2. Мочевина билан комплекслари



1940 йилда немис олими Бенген таркибида углерод сони 6 дан кўп бўлган n-алканлар мочевина (карбамид) билан кристалл комплексларни ҳосил қилишини аниқлаган. Тармоқланган алканлар ва циклик углеводородлар (циклоалканлар, аренлар) карбамид билан одатда комплекс ҳосил қилмайди. Комплексинг тузилишини рентгенструктуравий таҳлил кўрсатиб берди. Комплекслар гексагонал тузилишга эга бўлиб, карбамид молекулалари 6 қиррали тенг томонли призма ён қирраларида спирал бўйича жойлашган бўлади (6.1-расмга қаранг):



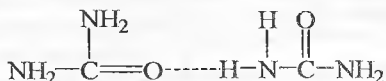
6.1-расм. Карбамид комплекси кристаллик панжараси схемаси

- ° карбамид молекуласидаги кислород атомлари;
- бир элементар ячеядаги кислород атомлари.

Алканлар

Нормал тузилишга эга бўлган алканлар энг катта цетан сонларига эгадирлар. Молекулаларнинг тармоқланиши алангаланиш хоссаларини ёмонлашувига олиб келади; ён занжирлар қанча кўп бўлса, цетан сонлари шунчалик куйроқ бўлади. Бир хил тузилишли углеводородлар молекуляр массасининг ортиши билан уларнинг цетан сонлари ошади. (№ 6 ва 11, 1 ва 9 ни таққосланг).

Спирал молекулалараро водородли боғлар ҳисобига ушланиб туради:



Спирал ўрами– элементар ячейкалар– 6 карбамид молекуласидан таркиб топган бўлиб, ўзаро параллел ва 0,37 нм масофада жойлашган бўлади. Спирал ичида гексагонал формали канал мавжуд бўлиб, унинг эффектив диаметри 0,49 нм бўлади. Шу сабабли, улар ушбу каналларга яхши жойлашадилар ва Вандер Ваальс кучлари ҳисобига ушланиб қолади. Тармоқланган алканлар, циклоалканлар ва аренлар молекулаларини критик диаметри 0,49 нм дан ортик. Каналнинг эффектив диаметри эса 0,49 нм бўлгани учун карбамид билан аддукт (комплекс бирикма) лар ҳосил қилмайди. Қайнаш температураси 350^oС дан юқори бўлмаган ўртача нефть фракцияларини депарафинлаш энг самаралидир.

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

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

6.3. Алканларнинг асосий реакциялари

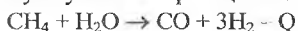
Алканларни етарли инертлиги органик кимё курсида ўтилган. Бу ерда биз фақат нефть технологиясида ишлатиладиган хосса, реакцияларини ўрганиб чиқамиз. Булар оксидланиш, термик ва термокаталитик ўзгаришлар.

Оксидлаш

Алканлар юқори бўлмаган ҳароратларда (105–140^oС) К, Мп катализаторларини қўлаб суюқ фазада синтетик ёғ кислоталари аралашмасига айлантирилади. Ушбу кислоталардан ташқари, сувда эрувчи қуйи монокарбон, кето– ва дикарбон кислоталар ҳамда гидроксикислоталар ҳосил бўлади. Парафинларни оксидлаш орқали олий ёғ спиртлар олиш технологияси ишлаб чиқилган. Катализатор сифатида бор (В) бирикмалари ишлатилади. Юқори ҳароратда газ фазада алканларни кислород сақловчи бирикмалар– альдегидлар, кетонлар ва кислоталар аралашмасига айлантириш мумкин.

Сув буғи билан конверсиялаш

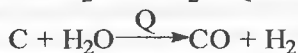
Юқори ҳароратда метан сув буғи билан реакцияга киришади:



Ҳосил бўлган газ синтез – газ деб аталади. Синтез–газ ($\text{CO} + n\text{H}_2$) олиш реакцияси эндотермик бўлиб, реакцияни амалга ошириш учун керак бўлган иссиқлик– метаннинг бир қисмини ёқиш натижасида ҳосил қилинади:



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



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

Алканлар крекинги

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

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

Саноат миқёсида пиролиз жараёнини икки хил усулда олиб борилади:

Оксидлаб пиролиз қилиш.

Электр токи ёрдамида пиролиз қилиш (техник номи электрокрекинг).

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

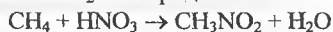
Алканларни крекингида: алканлар водород ва углеродга парчланишида қуйидаги ҳароратларда термодинамик беқарордирлар (Кельвинда):

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

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

Нитролаш

Метан нитрат кислота ёки NO_2 таъсирида тахминан 500°C да нитроланади:



нитрометан

Нитрометан эритувчи сифатида ҳамда портловчи модда синтезида ишлатилади.

Коновалов усули бўйича алканлар нитроланса (140°C , HNO_3) учламчи C-H боғидаги водород иккиламчига нисбатан осонроқ алмашади. Иккиламчиси эса бирламчига нисбатан осонроқ алмашади.

Галогенлаш

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

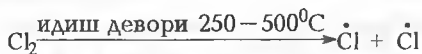
Термик.

Фотохимёвий.

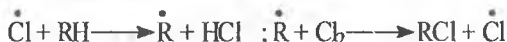
Иницирланган.

Қўзғатилган ҳолатдаги галоген атоми нормал алкандаги водородни сиқиб чиқариш хусусиятига эга.

1940 йилда Дюма томонидан ушбу реакция очилган бўлиб:



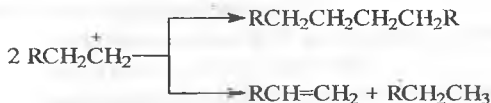
Ҳосил бўлган хлор радикали углеводород билан реакцияга киришиб занжирни давом эттиради:



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



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



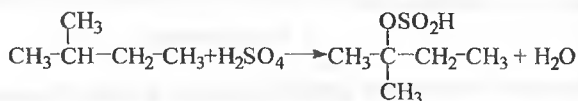
Хлор ҳосилалари реакцияларида узилиш хлор атомида кетиб $2\text{Cl}^{\cdot} \rightarrow \text{Cl}_2$

ёки чорраҳа йўли билан $\text{R}^{\cdot} + \text{Cl}^{\cdot} \rightarrow \text{RCl}$ ҳосил бўлади.

Метани хлорлаш саноат миқёсида олиб борилади. Ҳамма алканлар хлорланади ва бромланади. Хлорлаш маҳсулотлари бўлган CH_3Cl , метилен хлорид, хлороформ, CCl_4 кенг ишлатилади. Тўйинган углеводородларни иодлаш амалда мумкин эмас. Фторлаш реакцияларини олиб бориш кийин, сабаби юқори реакцияга киришиш қобилятига эга фтор билан реакция натижасида катта миқдорда иссиқлик чиқади. Натижада алканни кўмирга айлантириб ташлайди.

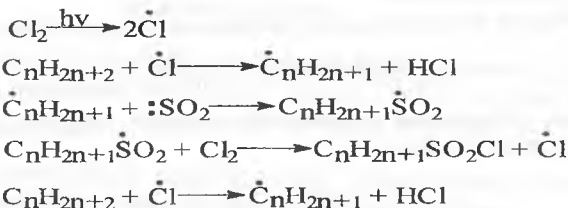
Сульфолаш

Парафинлар секин-аста қиздирилганда сульфоланиб сульфокислота ҳосил қилади. Ушбу реакция натижасида турли аралаш маҳсулотларда ҳосил бўлади ва олинган маҳсулотлар ювиш воситалари олишда қўлланилади:



Сульфохлорлаш

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



Когазиндан олинган сульфохлоридлар синтетик ювиш воситаларини олишда ишлатилади. Бунинг учун улар ишқор билан сульфокислота тузи $\text{Alk-SO}_2\text{ONa}$ га айлантирилади.

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

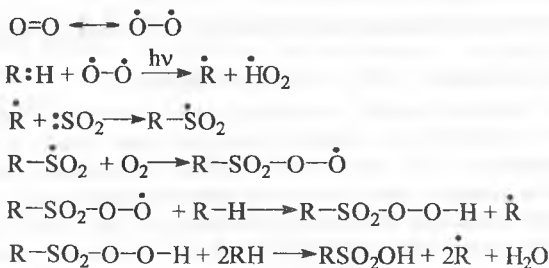
Маҳсулот эса пластификатор сифатида оралик маҳсулотлар сифатида ишлатилади.

Сулфооксидлаш

Реакция қайтмас, экзотермик. Нур остида тезлашади:



Алканларни сулфооксидлаш механизми bosқичлари:



Реакция учламчи углерод атомида фазовий жихатдан бориши қийинлашади.

иккиламчи водород > бирламчи водород > учламчи водород.

6.4. Нефть циклоалканлари

Молекуласида углерод атоми 5–6 та бўлган моноциклик циклоалканлар асосан қайнашни бошланиши (ҚБ) – 125°C бўлган нефть фракциясида йиғилган бўлади. Циклоалканлар икки хил гуруҳга бўлиниши мумкин:

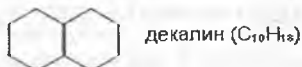
Моноциклик циклоалканлар.

Полициклик циклоалканлар.

Нефтнинг таркибида 25 дан то 75% (масс.) гача циклоалканлар бўлиши мумкин.

Нефть фракцияларга ажратилганда циклоалканлар дистиллат таркибида бўлади. Моноциклик циклоалканлар асосан циклопентанлар ва циклогексанлардан иборат бўлади. Полициклик циклоалканлар куйидаги тип тузилишларга эга бўлиши мумкин:

а) конденсирланган ядроли



б) ўзаро бириккан (бициклогексан)



в) ўзаро кўприк боғ ҳосил қилган циклоалканлар (норборнан)



г) спирали бирикмалар



д) трициклик углеводородлар
адамантиан (учцикло [3,3,1,1]-декан)



е) пергидро ароматик углеводородлар



трицикло [7,3,1,0] –
тридекан

Нефть таркибида булардан мураккаброқ тузилишга эга бўлган циклоалканлар кузатилмаган. Циклоалканларда эса куйидаги хусусиятлар мужассамлашган:

-молекулаларнинг геометрик изомерияси;

- нефтни қайта ишлаш жараёнларида улар тузилиши ўзгаришининг реакцияга киришиш қобилиятига таъсири;
- ёқилғи ва мой дистиллятларининг сифатига ижобий таъсири;
- тузилиши билан нефть метаформизми ва генезиси оралигидаги боғлиқлик.

6.4.1. Газ конденсат ва қуйи фракциялардаги циклоалканларнинг физик хоссалари

Нефть ва унинг фракцияларида циклоалканларни тарқалиш қонунияти ўрганилган. Қуйидаги 6.7-жадвалда газ конденсати ва (нефтнинг) энгил фракциялари углеводородларининг гуруҳ таркиби берилган.

Жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, газ конденсати фракциясида циклоалканлар бир неча маротаба кўп экан. (172 кг/тонна хом-ашёга нисбатан). Фракциялар қайнаш ҳароратининг ошиши билан уларда бир ва учциклоалканлар кузатила бошлайди.

6.7-жадвал

Газ конденсати ва нефтнинг энгил фракциялари углеводородларининг гуруҳ таркиби (ҚБ-125⁰С, % да)

Кон	Масса микдорда чиқиши	Циклоалканлар	
		5 аъзоли	6 аъзоли
Грозний	6,8	22,0	20,0
Ғарбий Сибирь	5,7	14,5	14,0
Сахалин:			
Первомай	13,9	31,0	31,0
Эхобин	7,0	53,0	27,0
Боку:			
Нефтьяни Камни	2,4	25,5	26,5
Кара Даг (газ конденсати)	40,0	16,0	27,0

Жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, газ конденсати фракциясида циклоалканлар бир неча маротаба кўп экан. (172 кг/тонна хом-ашёга нисбатан). Фракциялар қайнаш ҳароратининг ошиши билан уларда бир ва учциклоалканлар кузатила бошлайди. Қуйида Ромашкин нефтидан тўғридан-тўғри ҳайдаб олинган бензин углеводородларини массавий таркиби келтирилган (% да):

Циклоалканлар	27,97
Метилциклопентан	1,87
Диметилциклопентан	1,85
Триметилциклопентан	1,50
Циклогексан	0,63
Метилциклогексан	4,34

Диметилциклогексан	2,34
C ₉ циклоалканлар	5,60
C ₁₀ циклоалканлар	4,14
C ₁₂ циклоалканлар	2,30
C ₅ – C ₁₂ алканлар	58,64
Аренлар	13,39

Циклоалкан типидagi бензинлар 50-70% гача, алкан типдагилар эса 20-30% циклоалканлар сақлайди.

Таркибида циклоалканлари кўп бўлган газ конденсатлари ва бензинларни углеводород таркиби кейинги 6.8-жадвалда келтирилган.

6.4.2. Циклоалканларнинг асосий реакциялари

Циклоалканлар қуйидаги асосий реакцияларга киришади: нитрат кислотанинг таъсири, оксидлаш, пербромлаш, ўрин алмашиниш, термик таъсир.

6.8-жадвал

Туркменистон газ конденсати ва тўғридан тўғри ҳайдаб олинган бензинларнинг гуруҳ таркиби

Кон	Циклоалканлар			
	C ₅	C ₆	C ₅ : C ₆	Алканлар нисбати циклоалканлар
Газ конденсати				
Зеагли Дарвоза				
60-170 ⁰ С фракция	14	37	0,38	0,83
58-150 ⁰ С фракция	16	30	0,53	1,17
Қизилкум:				
Қ.Б-200 ⁰ С фракция				
(I намуна)	10,8	15,2	0,71	-
(II намуна)	12,8	10	1,28	3,25
Бензин	24,1	23	1,05	0,91
Борса келмас				
Қотур Тепа	7,8	19,7	0,90	1,52
Жетибой	15,6	13,7	1,14	2,25
Узень	13,3	16,5	0,81	2,26

Нитрат кислота таъсири

Циклоалканлар ён занжирида метил гуруҳи бўлган тақдирдагина бирламчи нитробирикмалар ҳосил қилади. Нитролаш тезлиги учламчи углерод атомида иккиламчисига нисбатан юқори бўлади.

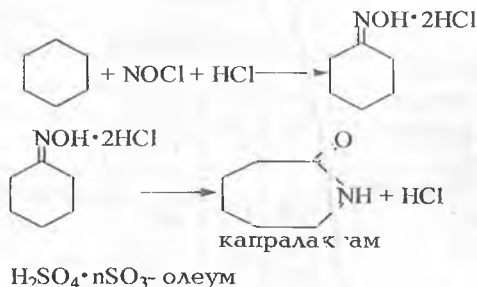
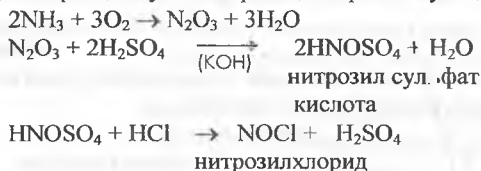
Одатда нафтен углеводородлар таркибида учламчи углерод атомлари билан бирга кўп миқдорда иккиламчилари ҳам бўлгани боис нитролаш реакцияси маҳсулотлари сифатида иккиламчи ва учламчи нитробирикмалар аралашмаси ҳосил бўлади.

Шу билан бир вақтда ҳалқа узилиши билан ҳам боғлиқ оксидланган реакциялари кетиб, икки асосли кислоталар ҳосил бўлади.

Моноциклик ҳосилли циклоалканлар оксидлаш жараёнида ён занжирларини йўқотадилар.

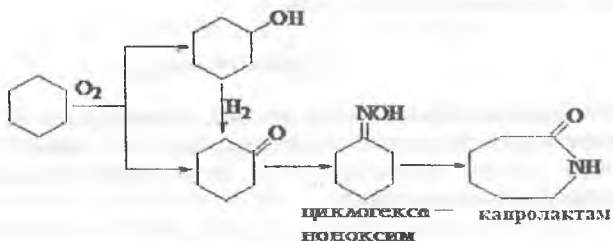
Циклогексанны нитролаш реакцияси саноат аҳамиятига эга бўлиб, буни циклогександан нитроциклогексан орқали капролактан олиш усули амалга оширилади. Циклогексанны нитролаш реакцияси суюқ фазада юқори босимда тахминан 200°C ҳароратда ва кенг вақт 7-8 соатда боради. Бунда нитролашда ҳарорат 380-400°C гача оширилади, нитролаш вақти эса 1-2 соғияни ташкил қилади. Мононитроциклогексанны унуми 60%, дикарбон кислотаники 20% ни ташкил қилади.

Капролактанни циклогександан нитрозилхлорид ёрдамида фотонитролаш орқали олиш усули ишлаб чиқилган бўлиб, нитрозилсульфат кислота оралиқ модда сифатида куйидаги реакциялар маъмурида ҳосил қилинади.



Оксидлаш

Циклогексанны ҳаво билан суюқ фазада оксидланганда 145-170°C ҳароратда, 0,8-1,2 МПа босимда, кобальт тузлари ёрдамида циклогексанон ва циклогексанолларга айлантирилади, бунда турли карбон кислоталар ва уларнинг эфирлари ёнаки маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Ёнаки маҳсулотларни камайтириш учун хом-ашё конверсияси 4-10% (оғирликда) бўлиши керак. Циклогексанол ва циклогексанонлар реакция аралашмадан ажратилиб, сўнгра циклогексанол дегидрирланиб, циклогексанонга айлантирилади. Циклогексанон эса оксимирланиб кейин капролактанга айлантирилади:



Моноциклик нафтенларни оксидловчи (HNO_3 , KMnO_4) ёрдамида юқорирок хароратда оксидланиши ён занжирларни CO_2 , H_2O гача оксидлайди, ҳалқа эса икки асосли кислота ҳосил қилиб узилади. Ушбу реакция— циклогександан адипин кислотани олишда катта саноат аҳамиятига эга.

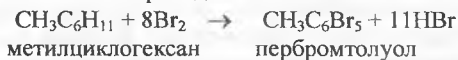


Капрон толасини синтезида адипин кислота ярим маҳсулотдир. Циклогексан углеводородлар тутаб турган H_2SO_4 иштирокида қиздирилса, қисман ароматик углеводородгача дегидрирланадилар. Натижада ароматик сульфокислоталар ҳосил бўлади:

1. $\text{C}_6\text{H}_{12} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{SO}_2$
2. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HOSO}_3\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

Пербромлаш

Пербромлаш реакциясини Густавсон-Коноваловлар очган бўлиб, ушбу реакция AlBr_3 иштирокида олиб борилади ва циклоалканларни аниқлашда классик усул ҳисобланади. Бунда циклоалканларни мураккаб гибрид таркиблари ҳам аниқланади. Ўрганилаётган фракция сульфурлаш йўли билан аввал алкен ва аренлардан тозаланади. Сўнгра циклоалканлар ва алканлар аралашмаси бром билан ишлов берилади.



Ҳамма водород атомлари Br_2 га алмашади ва ароматик бирикмаларни бромли ҳосилалари ҳосил бўлади.

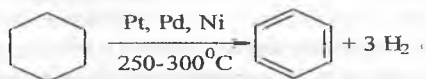
Ўрин алмашиши

Циклоалканлар C_5 — циклоалкандан бошлаб, нисбатан олганда кучланишдан воқифдирлар, шунинг учун улардаги $\text{C}-\text{C}$ боғлари кам реакцион қобилиятга эгадир. Ушбу бирикмалар ўз хоссалари бўйича алканларга ўхшайди. Бироқ ўрин олиш реакциялари мумкин: циклопентанни хлорлаганда реакция оддийроқ кетади. Бу ўрин алмашиши реакциясида изомер реакция маҳсулотларининг камрок эҳтимол билан ҳосил бўлишига боғлиқ. Масалан, циклогексанни

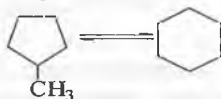
хлорлаганда фақат моноҳосила, гексани хлорлаганда эса монохлорли ҳосиланинг учта изомери ҳосил бўлади.

Термик таъсир

Циклопарафинга термик таъсир қилинса, ён занжирдаги ва ҳалқадаги С-С боғлари узилади. Деструктив гидрогенизация ва бироз– ароматизация реакциялари кетади. Зелинский 1911 йили циклоалканларни каталитик дегидрирлаш реакциясини очган:

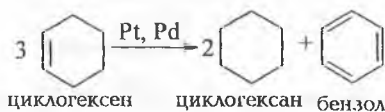


Аналогик тарзда метилциклогександан толуол, этилциклогександан этилбензол, диметилциклогександан ксилол ҳосил бўлади. Метилциклопентан эса энг аввало циклогексанга изомерланади:

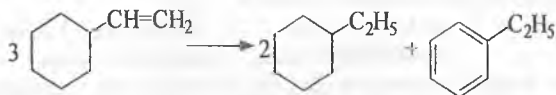


Алkilциклопентанлар ва алkilциклогеканларни молекуляр массасини ортиши уларнинг ароматизациясини осонлаштиради. Катализатор ва шароитларга боғлиқ ҳолда қуйидаги реакциялар кетади:

а) Бир хил модда молекулалари орасида водороднинг қайта тақсимланиши

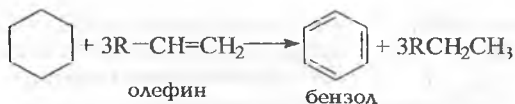


Ушбу реакция иссиқлик чиқиши билан кетиб, Pt ёки Pd катализатори ишгирокида хона ҳароратида кетади. Ушбу реакциялар циклоалканларни дегидрирлашда ва аренларни гидрирлашда жуда катта роль ўйнайди. Масалан, винилциклогексан – этилциклогексан ва этилбензол аралашмасини беради:



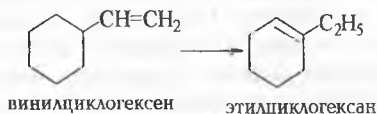
винилциклогексан

б) Турли модда молекулалари орасида водороднинг қайта тақсимланиши. Ушбу реакцияда бир модда молекулалари водород донори, бошқа молекулалари эса акцептори бўлади. Донор сифатида циклоалканлар, акцептор сифатида эса алканлар ва аренлар хизмат қилади.

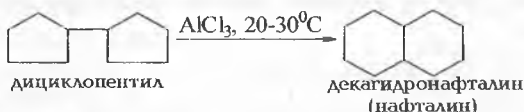


C–C боғи бўйича гидрирлаш типик катализаторлари– Pt, Pd, Ni, Cu реакцияларни тезлатади. Ушбу реакциялар алюмосиликатлар иштирокидаги каталитик крекингда кузатилади.

в) Молекула ичида водороднинг қайта тақсимланиши. Ушбу реакция изомеризация натижасида кетиб, кислота типидagi катализаторларда эмас, балки дегидро – гидрирловчи катализаторларда кетади:



Термокатализда нафтен углеводородларни изомерланиш реакцияси кетиб, энг барқарор изомерлар ҳосил бўлади.



Етти аъзоли ва ўн аъзоли цикларнинг изомеризациясида мос равишдаги барқарор декалинларни ҳосил бўлишига олиб келади. Ушбу жараён механизми циклоалканларнинг каталитик риформингдagi ўзгаришларида келтирилади.

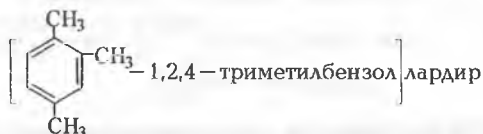
6.5. Нефть аренлари ва гибрид бирикмалари

6.5.1. Умумий маълумотлар

Аренлар– ароматик углеводородлар алканлар ва циклоалканларга нисбатан нефть таркибида камроқ миқдорда учрайди. Турли нефтларда ушбу углеводородларнинг умумий миқдори турлича бўлиб, 10-20% массавийни ташкил қилади. Ароматик нефтларда, масалан, Чусов нефтида унинг миқдори 35 ва ундан ортиқ фоизни ташкил қилади. Ушбу синф углеводородлари нефтда бензол ва унинг гомологлари ҳамда би– ва полициклик бирикмалар ҳосилалари ҳолида мавжуд. Нефть таркибида гибрид структурали углеводородлар ҳам мавжуд бўлиб, нафақат ароматик циклар, алкилли циклар, балки циклоалканли циклари ҳам мавжуд. Нефть таркибидаги аренлар бошқа синф углеводородларига нисбатан яхшироқ ўрганилган. Кўпгина индивидуал аренлар турли усуллар билан нефть фракциялари таркибидан ажратиб олинган. Бу усуллар куйидагиларга асосланган:

уларнинг юқори реакция қобилятига; танлаб адсорбциясига; уларнинг поляр эритувчиларда эрувчанлигига; уларнинг юқори эриш ҳароратига.

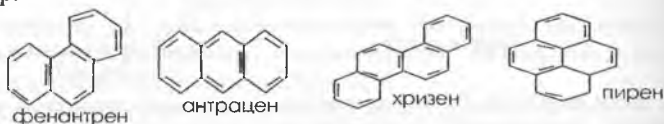
Бензин фракциясидаги C₉ гача ҳамма алкилбензоллар идентификация қилинган. Нефть таркибида энг кўп тарқалган аренлар – толуол, мета-ксилол, псевдокумол.



Одатда нефтда толуол миқдори бензол, этилбензол ва ҳар бир ксилол изомерларидан кўпроқ учрайди. C_8 аренларини миқдори куйидаги каторда камайиб бориш тартиби бўйича берилган:

мета-ксилол > этилбензол > орто-ксилол > пара-ксилол

Керосин ва газоил фракцияларида бензол қатори углеводородларидан ташқари нафталин ва дифенил гомологлари идентификацияланган. Нефть таркибида нафталин, метилли ҳосилаларига нисбатан анча кам миқдорда бўлади. Нефть таркибида дифенил ҳосилалари нафталин углеводородларига нисбатан анча кам. Дифенил ва унинг алкилли ҳосилаларидан ташқари нефть таркибида кўприк структурали аренлар (1,2-дифенилэтан) ҳам топилган. Оғир газоил, мой ва олий фракцияларда, шу билан биргаликда, полициклик аренлар ҳам аниқланган. Улар ва уларнинг алкилли ҳосилалари (асосан метилли) куйидагилардир:



Нефть таркибида фенантрен гомологлари антрацен ҳосилаларига нисбатан анча кўпроқ бўлади. Оғир дистиллатларда 7 халқагача бўлган полициклик аренлар аниқланган. Уларнинг миқдори унчалик кўп эмас. Моноциклик аренлар, ди – ва полицикликларга нисбатан бензин ва керосин фракцияларида кўпроқ мавжуд бўлиб, ушбу қонуният газоил ва мой фракцияларига ҳам тааллуқлидир. Бензол ҳалқасида ён занжирда 1 ёки 2 метил гуруҳи ва бир – кам тармоқланган узун алкил радикали бўлади. Умуман олганда нефтлар таркибига кирган аренлар миқдори куйидагича бўлиши кузатилади, массавий % ҳисобида:

Бензол – 67%. Нафталинлар – 18%. Фенантренлар – 8%. Хризенлар ва бензфлуоренлар – 3%. Пиренлар – 2%. Антраценлар – 1%. Бошқа ароматик углеводородлар – 1%.

6.5.2. Аренларнинг физик хоссалари

Аренларнинг айрим хоссалари куйидаги 6.9-жадвалда келтирилган.

Аренлар алканлар ва циклоалканларга нисбатан юқорилик зичлик ва синдириш кўрсаткичларига эгадир. Аренлар поляр абсорбентлар томонидан яхши ютилади. Кўпчилик поляр эритувчиларда танлаб эрийдилар. Аренларни эриш ҳарорати нафақат уларнинг молекуляр массасига, молекулаларини формасига ҳам боғлиқдир. Молекулалар симметрик бўлгани сари уларнинг кристалланиш ҳарорати ортиб боради. Масалан, ксилол изомерларидан энг симметриги бўлган пара-ксилол энг юқори кристалланиш

хароратига эга. Дурул камроқ симметрикка эга бўлган тетраметилбензолларга нисбатан анчагина юқори хароратда эрийди.

6.9-жадвал

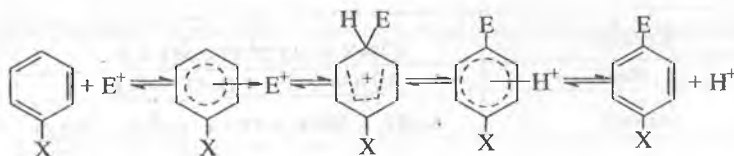
Аренларнинг физик хоссалари

Углеводородлар	ρ^{20} , кг/м ³	0,1 МПа даги $t_{\text{кайн.}}$, °С	$t_{\text{крист.}}$, °С	n_D^{20}	Октан соли
Бензол	879	80,1	-5,52	1,5011	106
Толуол	866,9	110,6	-95,0	1,4969	105
о – Ксилол	880,2	144,4	-25,2	1,5054	100
м – Ксилол	864,2	139,1	-47,9	1,4972	103
п – Ксилол	861,0	138,4	-13,3	1,4958	103
Этилбензол	867,0	136,2	-95,0	1,4959	98
Псевдокумол (1,2,4 – учметилбензол)	875,8	169,4	-43,8	1,5049	-
Кумол (изоприлбензол)	861,8	152,4	-96,0	1,4914	100
Дурул (1,2,4,5–тетраметилбензол)	-	169,8	-23,7	-	-
Дифенил	-	255,6	96,0	-	-
Нафталин	-	218,0	80,3	-	98
Фенантрен	-	340,1	992	-	-
Антрацен	-	342,3	216,0	-	-
Гемимеллитол (1,2,3 - учметилбензол)	894,4	176,1	-25,4	1,51,39	-
Пропилбензол	862,0	159,2	-99,5	1,4920	-
Пренитол (1,2,3,4 - тетраметилбензол)	905,2	205,0	-6,2	1,52,3	-
Изодурул (1,2,3,5 - тетраметилбензол)	890,4	198,2	-23,7	1,5130	-

Изомер аренларни қайнаш хароратлари ўзаро кам фарк қилади. Алкил гуруҳлари катор жойлашган изомерлар энг юқори қайнаш хароратига эгадир (о-ксилол, гемимеллитол, пренитол).

6.5.3. Аренларнинг кимёвий хоссалари

Аренлар учун электрофиль ўрин олиш реакциялари энг характерлидир. Булар: нитролаш, сульфолаш, галогенлаш, алкиллаш, Фридель–Крафтс буйича ациллаш, нитрозириллаш ва шу кабилар. Ҳамма кўрсатилган реакцияларнинг механизми бир хилдир:



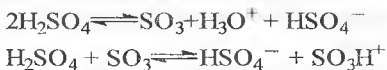
Ароматик ўрин олиш реакцияларида иштирок этувчи электрофиллар заррачалар

Электрофил	Махсулот ҳосил бўлишининг типик схемаси
1	2
Активланган ва дезактивланган ҳалқаларда ўрин олиш реакцияларига киришувчи электрофиллар	
$O = N^{\dagger} = O$	$2H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^{\dagger} + 2HSO_4^- + H_3O^+$
Br_2 , ёки $Br_2 \cdot MX_n$	$Br_2 + MX_n \rightleftharpoons Br_2 \cdot MX_n$
$BrOH_2^{\dagger}$	$BrOH + H_3O^+ \rightleftharpoons Br^{\dagger}OH_2 + H_2O$
Cl_2 , ёки $Cl_2 \cdot MX_n$	$Cl_2 + MX_n \rightleftharpoons Cl_2 \cdot MX_n$
$ClOH_2^{\dagger}$	$ClOH + H_3O^+ \rightleftharpoons ClOH_2^{\dagger} + H_2O$
SO_3	$H_2S_2O_7 \rightleftharpoons H_2SO_4 + SO_3$
RSO_2^{\dagger}	$RSO_2Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons RSO_2^{\dagger} + AlCl_4^-$
Активланган ҳалқаларда ўрин олиш реакцияларига киришувчи электрофиллар	
R_1C^{\dagger}	$R_1CX + MX_n \rightleftharpoons R_1C^{\dagger} + (MX_{n+1})^-$
	$R_1COH + H^+ \rightleftharpoons R_1C^{\dagger} + H_2O$
	$R_1C=CR_2^{\dagger} + H^+ \rightleftharpoons R_1C^{\dagger}CHR_2^{\dagger}$
$CH_2X - MX_n$	$RCH_2X + MX_n \rightleftharpoons RCH_2X^{\dagger} - MX_n$
$RC \equiv O^{\dagger}$	$RC \equiv O + MX_n \rightleftharpoons RC \equiv O^{\dagger} + (MX_{n+1})^-$
$RCX - MX_n$	$RCX + MX_n \rightleftharpoons RCX^{\dagger} - MX_n$
H^{\dagger}	$HX \rightleftharpoons H^{\dagger} + X^-$
$R_2C = \overset{\dagger}{O}H$	$R_2C = O + H^{\dagger} \rightleftharpoons R_2C = \overset{\dagger}{O}H$
$R_2C = \overset{\dagger}{O} - \bar{M}X_n$	$R_2C = O + MX_n \rightleftharpoons R_2C = \overset{\dagger}{O} - \bar{M}X_n$
Кучли активланган ҳалқаларда ўрин олиш реакцияларига киришувчи электрофиллар	
$CH \equiv NH^{\dagger}$	$CH \equiv N + HX \rightleftharpoons CH \equiv NH^{\dagger} + X^-$
$N \equiv O^{\dagger}$	$HNO_2 + H^+ \rightarrow N \equiv O^{\dagger} + H_2O$
$ArN \equiv N^{\dagger}$	$ArNH_2 + HNO_2 + H^+ \rightarrow ArN \equiv N^{\dagger} + 2H_2O$

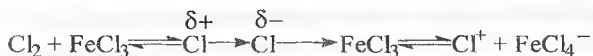
Электрофиль ўрин олиш реакциясига кислота-асосли реакция сабаб бўлиб, хужум килувчи электрофиль заррача (E^+) ни ҳосил қилади (жадвалга қаранг). Нитролаш реакциясида электрофиль вазифасини нитроний- катион бажариб, у нитрат ва сульфат кислоталарни ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлади:



Сульфолаш реакциясида концентрланган H_2SO_4 нинг ионизацияси электрофиль реагент SO_3 ҳосил бўлиши билан ва у асосда SO_3H^+ ни ҳосил бўлиши билан кетади:



Кучли кислоталар ёки Льюис кислоталари (FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 ва бошқалар) иштирокида галогенланганда (+) зарядланган галоген иони ҳосил бўлади:



Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш реакцияси Льюис кислоталари (катализатор) иштирокида ҳам кетиб, улар алкил галогенидлар билан аввало кутбланган комплекслар, сўнгра эса ионланиш натижасида карбокатион ҳосил бўлиш реакцияси кетади:



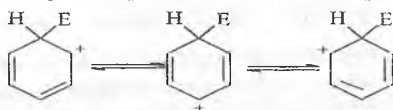
Алкенлар ёрдамида алкиллашда ҳам карбокатион ҳосил бўлади:



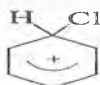
ёки апротон кислоталар ва сокатализаторлар иштирокида:



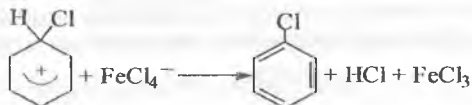
Юқорида кўрсатилганидек, электрофиль E^+ ароматик бирикма молекуласи билан тезда π -комплекс ҳосил қилиб, ҳосил бўлган ушбу комплекс стабилроқ бўлган бошқа δ -комплексга изомерланиши мумкин. δ -Комплексда электрофиль молекула билан ковалент боғи орқали боғланган. Натижада, ароматик ҳалқада бутун ижобий заряд ҳосил бўлади. Бунда углерод атомларидан бири ўзаро таъсир доирасидан чиқиб, sp^2 - гибридланиш ҳолатидан sp^3 ҳолатга ўтади:



Шартли равишда бензолоний -- иони структурасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



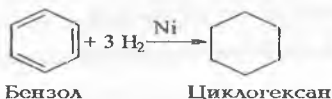
Реакциянинг охирги босқичи δ -комплексдан протонни узилиб чиқини ҳамда арен ҳосиласи молекуласини ҳосил бўлиши билан яқунланади. Масалан



Электрофилъ ўрин олиш реакциясини ўрганиш (швед кимёгари Меландер) шуни кўрсатдики, нисбатан секин, чегараловчи босқич – оралик бирикмаларни ҳосил бўлиш босқичидир. π -Комплекснинг ҳосил бўлиш босқичи тез жараёнлиги аён, демак, энг секин босқич– π -комплекснинг δ -комплексга изомеризацияси экан.

Аренларга, уларни юқори даражада тўйинмаганлигига қарамай, бирикни реакциялари камроқ характерлидир. Масалан, бензол алкенларни гидрирлаш шароитларида гидрирланмайди.

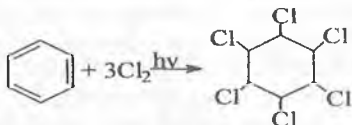
Электрофилъ ўрин олиш реакциялари механизмини швед кимёгари Меландер ўрганган бўлиб, изотоп усулини қўлаган. Дейтерий ва тритий билан алмашилган бирикмаларни ўрганиш шуни кўрсатдики, реакцияни чегараловчи (лимитловчи) босқич – оралик модда ҳосил бўлиш босқичи экан. Маълумки π -комплексларни ҳосил бўлиши босқичи жуда тез жараён бўлиб, демакки энг секин босқич бу π -комплексларни δ -комплексга изомеризацияси экан. Аренлар учун, уларни юқори даражадаги тўйинмаганликларига қарамасдан, бирикни реакциялари анча кам характерлидир. Масалан, алкенларни гидрирлаш шароитида бензол гидрирланмайди. Шунга қарамай, босим остида никель, катализатори иштирокида бензол гидрирланганда у циклогексанга айланади.



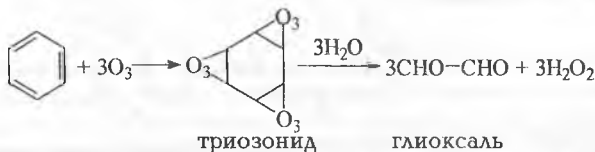
Бензолни, циклогексенни ва ён занжирида қўш боғи бор аралалкен (стирол) ни гидрирлаш нисбий тезлиги 1:150:900 га тенг.



Бензолни гидрирлаганда реакцион массада циклоалкенлар аниқланмаган, чунки циклоалкенларни гидрирлаш реакцияси тезлиги жуда юқоридир. Бензолга галогенларнинг бирикни реакцияси ҳам мавжуд. Бу реакция эркин радикал механизми бўйича суяқ фазада фотохимёвий усул ёки инициаторларни қўллаш орқали амалга оширилади:



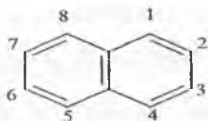
Бензол озонни бириктириб олиш хусусиятига эга. Бунда ҳосил бўлган триозонидни парчаланиши (сув билан) натижасида глиоксаль ҳосил бўлади:



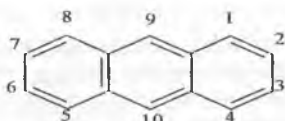
6.5.4. Конденсирланган аренларнинг кимёвий хоссалари

Нафталин ва полициклик углеводородлар– фенантрен, антрацен, хризен, пиренлар худди бензол каби Хюккел қондасига бўйсундилар, яъни, боғловчи молекуляр орбитадаги π -электронлар сони $4n+2$ га тенг. Ушбу модда молекулалари ясси, улар учун юқори қийматли энергетик ўзаро боғлиқлик характерлидир ва уларда аренларни комплекс хоссалари қайтарилади. Хусусан, ҳамма ушбу углеводородлар худди бензол каби электрофиль ўрин олиш реакцияларига энгил киришадилар.

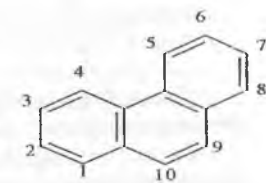
Шу билан биргаликда ҳамма конденсирланган аренлар кўп ёки камрок нисбатда тўйинмаган бирикмаларга яқинлашадилар. Масалан, нафталин бензолга нисбатан реакцияга киришиш қобилияти юқорирок ва у нисбатан камрок барқарорликка эга. Бензол молекуласидан фаркли ўларок (бензолда ҳамма C–C боғлар тенг қийматга эга) нафталин ва полициклик аренларда боғлар турли энергетик қийматларга эгадир.



Нафталин

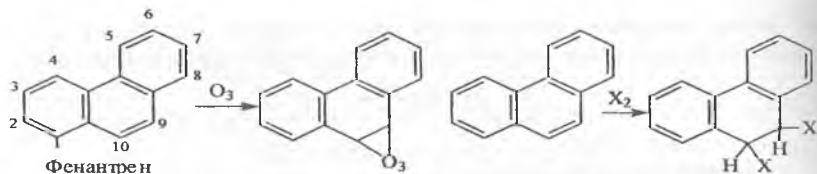


Антрацен

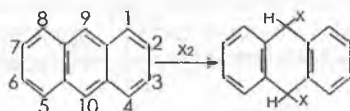


Фенантрен

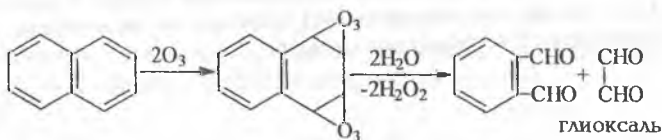
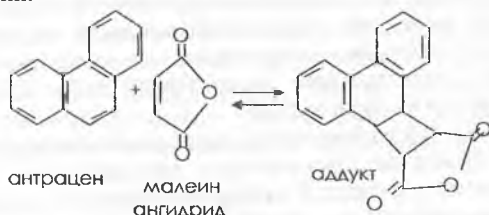
Нафталин молекуласидаги 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 боғлар нисбатан юқорирок тартибга эга бўлиб, улар 2-3, 6-7 боғларга нисбатан кўпроқ тўйинмаган ва камрок узунликка эгадирлар. Фенантрен молекуласида эса 9-10 боғи учун энг юқори электрон зичлик характерлидир ва у қўшбоғ характерига яқинлашади. Табиийки бирикиш реакциялари юқорирок тартибли боғларга каттарок тезликда (бензолга нисбатан) кетади.



Антрацен молекулаларига бирикиш реакциялари антрацендаги мезо ҳолат 9 – 10 га кетади.



Антрацен ва фенантрэн қатори углеводородларига малеин ангидридини бирикиш реакцияси нефть фракцияларидан уларни ажратиб олишда кенг қўлланилади. Антрацен ва унинг ҳосилаларига малеин ангидридини бириктириш Дильс–Альдер реакцияси орқали кетади. Антрацен углеводородларни ажратиб олингандан сўнг фенантрэн ва унинг гомологлари мезо ангидриди билан фотоконденсация реакцияси орқали ажратиб олиш мумкин.



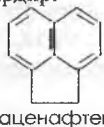
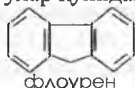
Ҳосил бўлган маҳсулот (аддукт) ларни фотокимёвий парчалаш йўли билан фенантрэн ва унинг ҳосилалари ажратиб олинади.

Бензол ва нафталин углеводородлари бунга ўхшаш моддани малеин ангидриди билан ҳосил қилмайди.

Нафталин ва унинг моно – ва полиметил ҳосилалари пикрин кислотаси билан стабил кристалл ҳолидаги π–комплекслар ҳосил қилиб, улар ушбу хусусияти туфайли нефть фракцияларидан ажратиб олиниши мумкин. Бензолни полиметил ҳосилали гомологлари (мезитилен, тетра-, пента-, гексаметилбензол) пикрин кислотаси билан комплекслар ҳосил қилиб, реакция маҳсулотлари кичикроқ барқарорликка эгадирлар.

6.5.5. Гибрид циклоалкан – аренлар

Юқори нефть фракцияларида циклоалкан – арен углеводородлари жуда кенг тарқалган. Кўп олимлар уларни аренларга киритадилар, бироқ бу нотўғри, гибрид углеводородлар алоҳида гуруҳга ажратилиши тўғрироқдир. Циклоалкан– аренларни энг оддий намоёндалари керосин–газоил фракцияси таркибида гомологлар ҳолида бўлиб, улар куйидагилардир:



Гибрид углеводородларнинг кўпчилигида конденсирланган ароматик ва алициклик ҳалқа мавжуддир. Гибрид углеводородлардаги ароматик ҳалқалар асосан метил гуруҳли ҳосилалардан иборат бўлиб, алициклик углеводородлари эса 1 ёки 2 узунроқ алкил гуруҳига эгадир. Гибрид структурали углеводородларни ҳисоблаганда аренларнинг ўртача миқдори юқори циклик нефтларда 37% гача, юқори парафинли нефтларда эса 21% (массавий)га тенг.

6.5.6. Аренларнинг нефть кимёвий синтезда ишлатилиши

Аренларни асосий манбалари бўлиб, нефтни қайта ишлашдаги маҳсулотлар хизмат қилади. Улар каталитик риформинг ва пиролиз жараёнларида ҳосил бўлади. Қуйида аренлар ишлаб чиқаришдаги хом-ашё базалари структураси келтирилган (6.11-жадвал):

6.11-жадвал

Аренлар ишлаб чиқариш хом-ашё базалари структураси

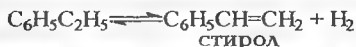
Ишлаб чиқариш соҳаси	АҚШ	Гарбий Европа
Реформинг катализатлари	78	33
Пиролизатлар	13	56
Кўмир	9	11

Пиролиз жараёнида олинаётган аренларни улуши ўсиб бориш тенденцияси характерига эга. Пиролиз хом-ашёни оғирлаштиришга алоқадор. Нефтькимёвий синтезда кенг ишлатилувчи энг зарур арен, бу– бензолдир. У ишлаб чиқариш ҳажми ва аҳамияти, органик маҳсулотлар олиш аҳамияти бўйича этилендан сўнг иккинчи ўринни эгаллайди. Дунё бўйича бензол олиш қурилмаларининг умумий қуввати 26 млн. тонна/йилдан ортиқ. Ҳозирги пайтда бензолни бош истеъмолчиси этилбензол ва стирол ишлаб чиқариш корхоналаридир. Этилбензолнинг асосий миқдори бензолни этилен билан алкиллаш орқали олиниб, катализатор сифатида $AlCl_3$ ишлатилади ва кам миқдорда сув ва этилхлорид ишлатилади (HCl ҳосил қилиш учун қўшилади):



Нисбатан камроқ миқдордаги этилбензол, ксилоллар аралашмасини ректификациялаб, ажратиб олинади. Ксилоллар каталитик риформинг жараёни натижасида ҳосил бўлади ва селектив эритувчилар ёрдамида экстракция қилинади. Стирол этилбензолни дегидрирлаб олинади. Катализатор сифатида

Fe_2O_3 (Cr_2O_3 ва ишқор билан промоторланган) ишлатилиб, жараён $600\text{--}630^\circ\text{C}$ хароратда олиб борилади:



Этилбензолни оксидаб–дегидрирлаш усули ҳам ишлаб чиқилган бўлиб, бунда конверсия даражаси ошади ва жараён харорати бир мунча пасаяди.



Этилбензолни сульфид ангидриди билан оксидаб–дегидрирлаш варианти истиқболли:

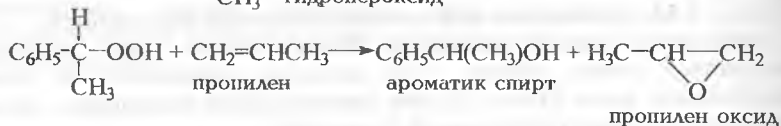


Бунда этилбензолни бир ўтишдаги конверсияси 60 дан то 90% гача кўтарилади.

Саноатда стирол билан пропилен оксидини бирга олиш жараёни ишлаб чиқилган:

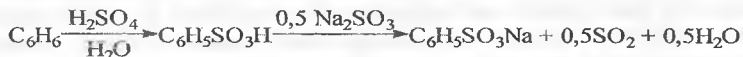


|
CH₃ гидропероксид

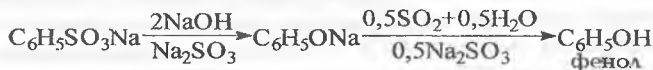


Стирол қуйидаги моддалар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади: полистирол, бутадиен–стирол синтетик каучук, стиролни акрилонитрил ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$), дивинилбензол, N–винилкарбазолли сополимерлари, анион алмашинувчи полимерлар.

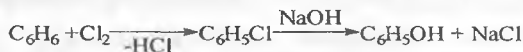
Бензолни энг зарур иккинчи истеъмолчиси фенол ишлаб чиқаришдир. Илгари фенол асосан қуйидаги схема бўйича сульфонат усули билан олинган:



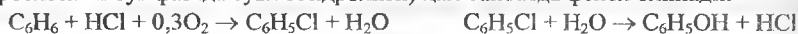
$300\text{--}350^\circ\text{C}$ да ишқор билан бирга натрий сульфонат қўшиб қиздирилиб Na феноляти олинган ва ундан эса – фенол:



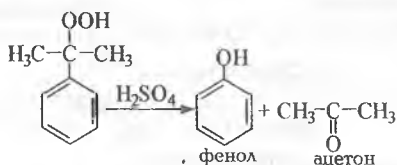
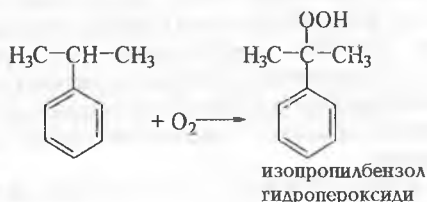
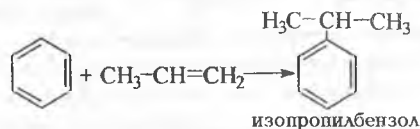
Саноатда фенол олишнинг хлорли усуллари ҳам қўлланилган – хлорбензолни ишқор ёрдамида:



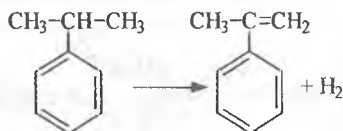
Рашиг усули бўйича (бензолни оксидаб–хлорлаш ва ҳосил бўлган хлорбензолни буғ фазада сувли гидролизи) ҳам саноатда фенол олинади:



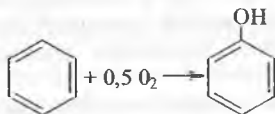
Ҳозирги вақтда сульфонат ва хлорли усуллар қуйидаги юқори иқтисодий кўрсаткичли кумол усули билан амалда сиқиб чиқарилган. Аввало хом-ашё бўлган изопропилбензолни олиш учун қуйидаги реакция ўтказилади.



Кумолни дегидрирлаб синтетик каучук мономерни бўлган α -метилстирол олинади:

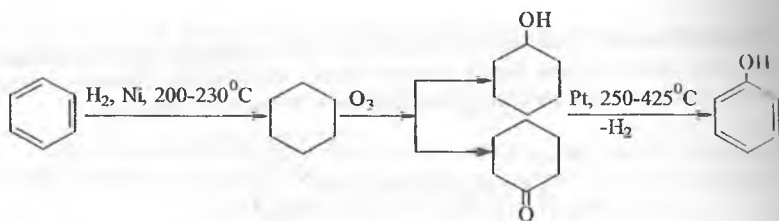


Туғридан – туғри бензолни фенолга оксидлаш усули ҳам ишлаб чиқилапти.



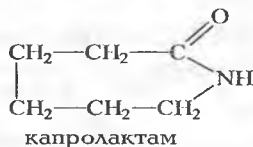
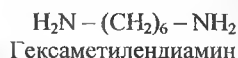
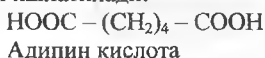
Ушбу усулнинг камчилиги: бензол конверсиясининг пастлиги (5-8%) ва ҳосил бўлган фенол самарадорлигининг кичиклиги [25% (масса бирликлари) га яқин]. Бироқ, гомоген инициаторларни қўлланилиши оқибатида конверсия даражасини 20-25% га ва фенолни ҳосил бўлишини эса 50-60% гача кўтаришга эришилди.

Фенолни бензолдан олиш жараёни ҳам маълумдир. Циклогексанни оксидлаганда циклогексанон ва циклогексаноллар аралашмаси ҳосил бўлиб, циклогексанон оралиқ маҳсулоти платина катализатори ёрдамида фенолга айлантрилади:

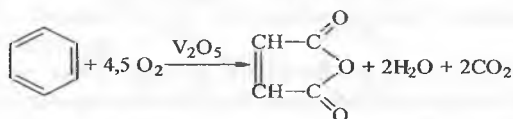


Фенолнинг асосий қўлланилиш соҳаси – фенолальдегид смолалар ишлаб чиқариш, шу жумладан, фенолформальдегид олигомерларини ишлаб чиқариш, пенопластлар олиш, изоляция материаллари, тез прессланувчи пресс порошқоқлари олиш учун ишлатилади. Бензолни ишлатиш қўлами бўйича фенол ишлаб чиқаришга баҳслашадиган соҳа циклогексан олишдир.

Циклогексан адипин кислотаси, гексаметилендиамин ва капролактамлар синтези учун ишлатилади:

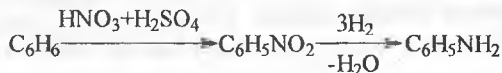


Ҳаво ёрдамида бензолни буғ фазада ванадий (V) оксиди (V_2O_5) иштирокида $400-450^\circ\text{C}$ да атмосфера босимида оксидлаб малеин ангидриди олиш мумкин:

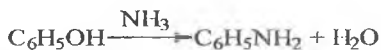


Малеин ангидридини кўп қисми полиэфир смолалар ишлаб чиқаришга юборилади. Бундан ташқари малеин ангидриди диен синтези реакцияларида, фумар кислотаси ва сурков мойларига присадка (қўшимча)лар олишда ишлатилади.

Бензолни нитрат ва сульфат кислоталари аралашмасида нитролаш реакцияси орқали нитробензол олинади. Уни Зинин реакцияси (1842 й.) орқали қайтариб, анилин олинади:



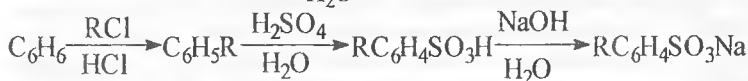
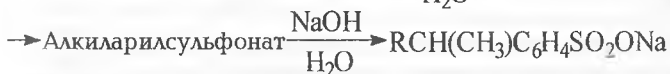
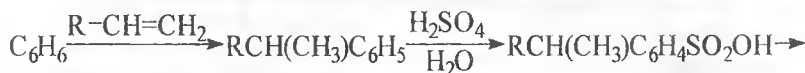
Саноатда нитробензолни гидрирлаш реакцияси мис катализатори ёрдамида буғ фазада амалга оширилади. Саноатда бошқа жараён ҳам – фенолни буғ фазада аммонолизга учратиб анилин олиш ҳам йўлга қўйилган:



Бирок ушбу усул хом-ашё қиммат бўлганлиги ва анилин билан реакцияга киришмай қолган фенолни ажратиш мураккаблиги туфайли кенг тарқалмаган (изотроп аралашма ҳосил бўлади).

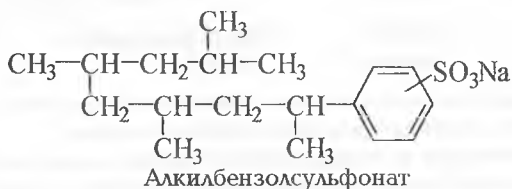
Анилиннинг кўп миқдори ҳозирда полиуретан пенопластлар ишлаб чиқаришда, синтетик каучук вулканизациясида тезлатгичлар ишлаб чиқаришда қўлланилади. 10-15% миқдори эса буюк, фото материаллар ва фармацевтик препаратлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Бензолни алкиларилсульфонатлар олишда, яъни, синтетик ювиш носиталари олишда ҳам қўлланилишини кўрсатиб ўтиш керак. Ушбу моддалар пўрим қўшимчалар қўшилгач сульфоноллар деб ҳам аталади. Бензол хлоралканлар ёки C_{10} - C_{16} 1-алкенлар ёрдамида алкиланиб, сўнг алкилат сульфурланиб ва нейтралланиб, куйидаги моддалар олинади.



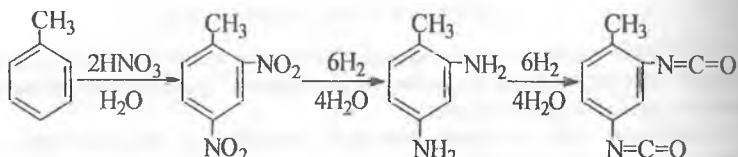
Илгари бензолни алкиллашда пропиленни тетрамери ишлатилган:

$4\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ва ундан куйи-даги таркибли алкилбензолсульфонат олинган:



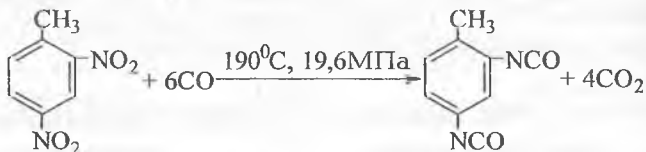
Бирок олинган алкиларилсульфонатларни биокимёвий ёмон парчаланиши оқибатида кўпчилик давлатлар ушбу моддани ишлаб чиқаришдан воз кечганлар. Ҳозир алкилбензолсульфонатлар асосан чизикли тузилишга эга бўлган 1-алкенлар (1-децен) ёрдамида олинади. Ушбу сульфонатлар юқори биопарчаланиш хусусиятига эга бўлиб, сув ҳавзаларини ифлослантирмайди, ундан ташқари юқори ювиш хусусиятига эгадирлар.

Ҳозирги пайтда толуол бензолга нисбатан камроқ қўлланилмоқда. У асосда толуолендиизоционатни 2,4-динитротолуол орқали олиш мумкин. Олинган маҳсулот полиуретанлар ишлаб чиқаришда асосий мономердир.

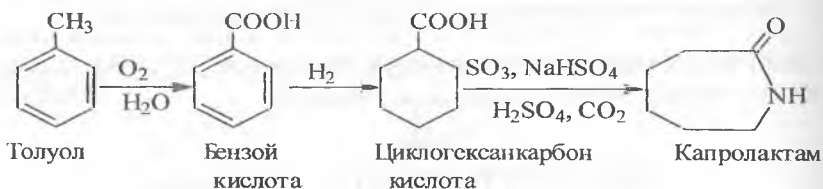


Толуол 2,4-динитротолуол Толуилендиамин Толуилендиизоцианат

Толуилендиизоцианатни 2,4-динитротолуолдан олиш истиқболли жараёндр. Бунда жараён толуилендиамин босқичисиз амалга оширилади. Бу жараён (карбониллаш жараёни) суюқ фазада металл комплекс бирикмаси асосидаги гомоген катализатор иштирокида олиб борилади:



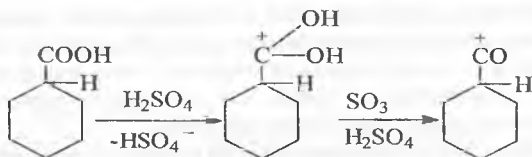
Қатор синтезларда бензол ўрнида толуол ишлатилиши мумкин. Ҳозирда саноатда толуолдан капролакташ ишлаб чиқариш жараёни қўлланила бошлаган. Ушбу жараён куйидаги босқичлардан иборат: толуолни оксидлаш, бензой кислотасини гидрирлаш ва циклогексан кислотасини капролакташга нитрозиллаш:



Толуол Бензой Циклогексанкарбон Капролакташ
кислота кислота

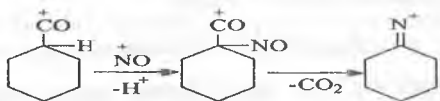
Чирчик шаҳрида толуолдан капролакташ олиш корхонаси мавжуд бўлиб, у 1 йилда 90.000 т. капролакташ ишлаб чиқариши мумкин.

1. Капролакташни циклогексанкарбон кислотасидан ҳосил бўлиши олеум ва нитрозилсульфат кислоталарини кетма-кет таъсири оқибатида бўлиб, бу жараёнларни куйидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:

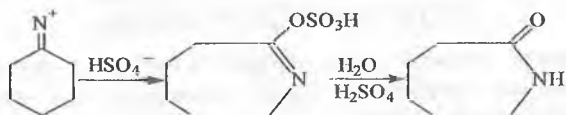


Бу реакциянинг умумий номи циклогексанкарбон кислотасини протонланиши ва SO₃ билан активланиши деб аталади.

2. Нитрозирлаш ва декарбоксиллаш.



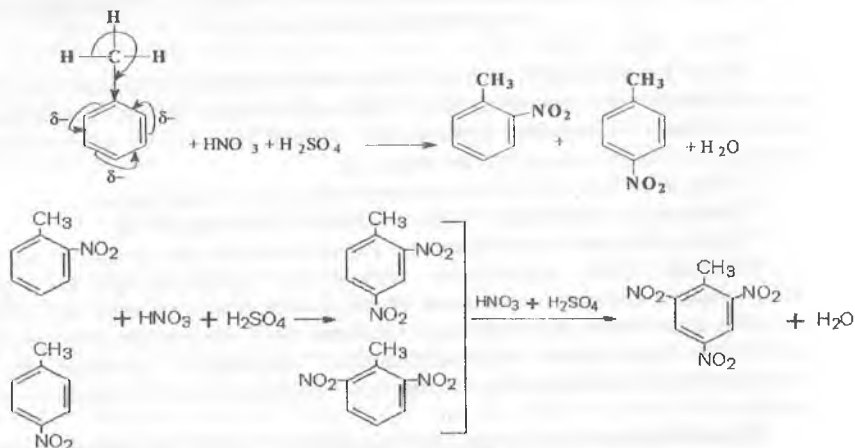
3. Қайта гурухланиш ва гидролиз.



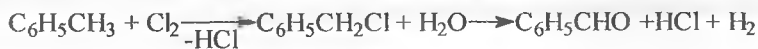
Саноат миқёсида хом-ашё сифатида толуол ишлатилган фенол ишлаб чиқариш жараёни амалга оширилган.

Бензой кислотасини оксидлаш суяқ фазада сув буглари билан 230°C да мис ва магний бензоатлари иштирокида амалга оширилади. Иқтисодий кўрсаткичлар бўйича ушбу усул сульфонат, хлорбензол ва циклогексан орқали фенол ишлаб чиқаришдан афзалроқ бўлиб, кумол усулидан кейин туради. Кумол усулига аналогик ҳолда крезол изомерларини димол гидропероксидлари орқали олиш мумкин. *p*-Крезол антиоксидловчилар олишда, (масалан, ионол-4-метил-, 2,6-третбутилфенол), бундан ташқари крезоллар, гербицидлар, крезол-альдегид смолалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

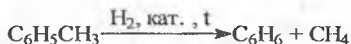
Толуолни сульфат, нитрат кислоталари аралашмаси ёрдамида нитролашда реакция одатда 3 bosқичда кетиб, портловчи модда ҳосил бўлади (2,4,6-тринитротолуол):



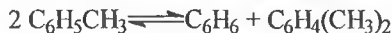
Толуолни оксидлаб бензальдегид олинади. Бўёк синтези ва парфюмерияда қўлланилади. Бензальдегид толуолни метил- гурухи бўйича хлорлаб ҳам олинаши мумкин. Ҳосил бўлган бензилхлорид сўнг гидролизланади:



Толуолнинг кўп қисми бензол ишлаб чиқаришда ишлатилиб, термик ёки каталитик гидродеалкиллаш жараёни кетади:



Гидродеалкиллаш жараёни билан бошқа саноат жараёни – толуолни диспропорциялаш (трансалкиллаш) жараёни ўзаро конкуренция қилади:



Суюқ фазада нисбатан қуйи ҳарорат ($\approx 300^\circ\text{C}$) да, 4,4МПа босимда диспропорцияланиш жараёнини юқори активликка эга бўлган цеолит катализаторларида олиб борилади.

Толуол асосида– терефталкислотасини олишнинг турли жараёнлари ишлаб чиқилган. Терефтал кислота бензой кислотаси тузларини диспропорциялаб олиниши мумкин:



Диспропорцияланиш реакциясини CO₂ атмосферасида 350–450^oC да ва 1-10 МПа босимда кадмий ёки рух катализатори иштирокида олиб борилади.

6.6. Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар

6.6.1. Умумий маълумотлар

Хом нефть ва табиий газларда тўйинмаган бирикмалар (алкенлар, ди-, три- ва полиенлар, алкинлар) бўлмайди. Улар нефтни қайта ишлаш жараёнларида ҳосил бўлади. Тўйинмаган бирикмалар– асосий органик ва нефть кимёвий синтезда энг зарур хом-ашёлардан биридир.

Тўйинмаган бирикмаларни олишнинг икки гуруҳи мавжуддир:

Тўйинмаган бирикмалар – ёнаки маҳсулот бўлган жараёнлар.

Уларни максимал ишлаб чиқаришга йўналтирилган махсус жараёнлар.

Биринчи гуруҳ жараёнлари термик ва каталитик крекинг, нефть қолдиқларини кокслаш жараёнлари бўлиб, уларнинг асосий мақсади – ёқилғи ва нефть кокси ишлаб чиқаришидир. Иккинчи гуруҳ жараёнлари пиролиз, қуйи молекуляр алкенларни полимеризацияси, алканларни дегидрирлаш ва металлорганик катализаторлар иштирокида алкенларни синтезларини ўз ичига олади.

Суюқ фазадаги термик крекинг газида (470–520^oC; 2–5 МПа) тахминан 20% (ҳажмий), буғ фазадаги термик крекинг газида (530-600^oC; 0,1-0,5 МПа) ва пиролиз (670-900^oC; 0,1 МПа) газларида 30–50% (ҳажмий) микдорда тўйинмаган бирикмалар мавжуддир. Нефть хом-ашёси термик ишланганда ҳосил бўладиган газларнинг таркиби қуйидаги жадвалда берилган.

Нефть хом-ашёси термик ва термокаталитик қайта ишланганда ҳосил бўладиган газларнинг таркиби, % (ҳажмий)

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

Жадвал маълумотидан кўриниб турибдики, термик жараён алкенлари ичида этилен ва пропиленлар кўпроқдир. Бутилен ва бутадиең бирмунча сезиларли миқдорда мавжуддир. Каталитик крекинг газларида алкенларнинг миқдори 25% (ҳажм) ва ундан ортиқдир. Алканлар изобутанини (25% ҳажмийгача) юқори миқдордалиги билан фарқландилар.

Тўйинмаган углеводородлар нефтни термик ва каталитик қайта ишлаш суюқ маҳсулотлари таркибида ҳам мавжуддир. Масалан, суюқ фазадаги термик крекинг бензинида 30-35% (массавий), бензинни буғ фазадаги крекингиди 40-45% ва каталитик крекинг бензинида 10% га яқин миқдорда тўйинмаган углеводородлар бўлади.

6.6.2. Тўйинмаган углеводородларнинг хоссалари

Оддий шароитларда қуйи алкенлар C₂-C₄ газ, C₅-C₁₇ суюқлик, ундан юқори молекуляр алкенлар эса қаттиқ моддалардир.

Қуйи алкенларнинг айрим хоссалари 6.13-жадвалда келтирилган.

Критик ҳарорат маълумотларидан кўриниб турибдики, қуйи ҳарорат ва юқори босимда этиленни суюқ ҳолатга ўтказиш мумкин. Бошқа алкенлар эса босим остида сув билан совутиш орқали суюладилар. Нефтни қайта ишлаш саноат жараёнларида алкенлар алканлар билан аралашма ҳолида олинадилар. Уларнинг хоссалари сезиларли фарқланади ва шу боис индивидуал бирикмаларни ажратишда ва ажратиб олишда ишлатилади. Нормал тузилишли 1-алкенлар мос алканларга нисбатан пастроқ қайнаш ва эриш ҳароратларига эга, бироқ пентан ва 1-пентенлар мисолида (6.14-жадвалга қаранг) юқорирок зичлик ва синдириш кўрсаткичига эгадирлар.

Куйи алкенларнинг хоссалари

Углеводородлар	$t_{\text{критик}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кайн}}^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{критик}} \text{ МПа}$	Ҳаво билан портлаш хавфи бор концентрация чегараси, % (ҳажм)
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

6.14-жадвал

Турли тузилишга эга бўлган алкенларнинг физик хоссалари

Углеводородлар	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$t_{\text{эриш}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кайн}}^{\circ}\text{C}$
Пентан	626,0	-129	36
1 – Пентен	641,0	-165	30
2,3-Диметил-2-бутен	708,8	-75	73
1 – Гексен	674,0	-140	63

Турли тузилишга эга бўлган алкенларнинг хоссаларини таққослаш куйидаги хулосага олиб келади:

Симметрик тузилишга эга бўлган тармоқланган алкенлар бошқа изомерларга нисбатан (жадвалга қаранг) юқорироқ қайнаш ва эриш ҳароратларига ҳамда юқорироқ зичликка эгадир.

Алкенларни цис- изомерлари транс- изомерларига нисбатан юқорироқ қайнаш ҳарорати билан характерланадилар.

6.6.3. Алкенларни ажратиб олиш

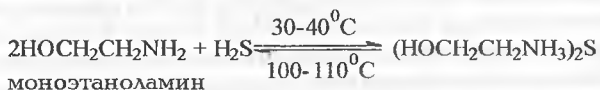
Ушбу босқич кўпинча аввалдан этан-этилен ва пропан-пропилен фракциялари ажратиб олингандан сўнг амалга оширилади. Ацетилен ва метилацетиленни селектив эритувчилар ёрдамида абсорбциялаб ҳам ажратиб олиш мумкин. Селектив абсорбентлар сифатида метанол, ацетон, γ -бутиролактон, диметилформамид ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$), N-метилпирролидонлар ишлатилади.

 γ -бутиролактон N-метилпирролидон

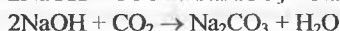
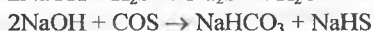
Пиролиз маҳсулотларини ажратиш куйидаги асосий босқичлардан иборат:

Пиролиз газини компрессияси ва ундан C_5 - ва ундан юқори углеводородларни ажратиш. Кўп босқичли компрессорларда газини 3,5–4 МПа босимгача сиқиб ва босқичлараро пиролиз газларини сепарациялаб асосий массадаги конденсирланувчи юқори углеводородларни ва сувни ажратиб оладилар.

Пиролиз газини H_2S , CO_2 ва олтингугурт- органик бирикмалардан тозалаш. Пиролиз газлари H_2S дан этаноламиннинг сувли эритмасида абсорбциялаб, тозаланадилар. Бунда ушбу жараён куйидаги тузни ҳосил бўлиши билан кетади:



Пиролиз хом-ашёсида олтингугурт микдори 0,1% (массавий) дан кам бўлса, газларни H_2S дан ва CO_2 дан тозалаш жараёнини ишқорнинг сувли эритмаси билан ювиш орқали амалга ошириш мумкин. Бунда COS ҳам қисман йўқотилади:



Пиролиз газларини қуритиш. Ушбу жараёнда диэтиленгликол ($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$) ёрдамида сув абсорбцияланади ва сўнгра қолдиқ-намлик NaA цеолитида қуригилади.

Ацетилен ва уни ҳосилаларини йўқотиш палладийли ёки никель-кобальт-хромли катализатор ишгирокида селектив гидрирлаш орқали амалга оширилади.

C_2 , C_3 , C_4 фракцияларини ажратиш ва концентрланган алкенларни олиш. Пиролиз газларини тор углеводород фракцияларига ажратиш ва улардан концентрланган алкенларни ажратиш олиш ректефикация йўли билан амалга оширилади. Газ ажратишни тахминий шароитлари ва калит жуфт компонентларини ўртача нисбий учувчанлик коэффициентлари $\alpha_{ур}$ куйидаги жадвалда келтирилган.

6.15-жадвал

Калит жуфт компонентларнинг ўртача нисбий учувчанлик коэффициентлари

Калит компонентлар		P, МПа	t°, C		$\alpha_{уртача}$
енгил	оғир		конденсаторда	қайтаргичда	
CH_4	C_2H_4	3,43	-92,8	-7,8	5,3
C_2H_4	C_2H_6	2,06	-27,8	-5,6	1,48
C_2H_6	C_3H_8	2,06	-5,6	55,6	3,0
C_3H_6	C_3H_8	1,54	37,8	43,3	1,15
C_3H_8	изо- C_4H_{10}	1,37	37,8	82,2	2,06
C_4H_{10}	изо- C_5H_{12}	0,36	37,8	71,1	2,20

Пиролизнинг тозаланган газидан водород ва метанни ажратиш олиш замонавий қурилмаларида қуйи босим остидаги, қуйи ҳароратли ректификация жараёни ишлатилади. Жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, метан-

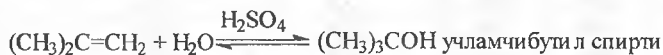
этилен калит қўшалок компоненти учун нисбий учувчанлик коэффициенти етарли юқоридир. Уларни ажратиш учун метан колоннаси тахминан 30 ликопчага эгадир. Деэтанзация–этан–этилен фракциясини ажратиш (калит компонентлар этан ва пропилен) ҳам нисбатан осон амалга оширилади. Бунда колонна тахминан 40 ликопчага эга бўлади. Этиленни этан–этилен фракциясидан ажратиб олиш мураккаброқ вазифа. Ректификация жараёни 110–120 ликопчали колоннада флегма сони 4,5–5,5 га тенг бўлганда яхши кетади. Тоza пропилен ажратиб олиш учун 200 ликопчага эга флегма сони 10 га яқин бўлган эффективроқ колонналар талаб қилинади.

Пропиленни ажратиб олишни бошқа қатор усуллари ҳам таклиф қилинган: экстрактив ректификация, силикагел ва алюмогелларда адсорбция, кутбланган эритувчилардаги мис (I) тузлари эритмаси билан хемосорбция. Пропиленни микробиологик тозалаш ҳам мумкин: пропан–пропилен фракцияси ва ҳаво микробиологик эритма орқали ўтказилади. Бунда пропан микроорганизмлар учун озуқа манбаи бўлиб хизмат қилади. Эритмада биомасса йиғилиб боради, пропилен эса тоzаланган ҳолда чиқади. Бироқ пропиленни ушбу усул бўйича ажратиб олиш саноат қўламига чиқа олмади. Ҳозирча энг иқтисодий жараён–ректификация бўлиб қолмоқда.

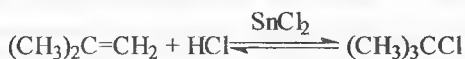
С₄– фракциясини одагдаги ректификация билан индивидуал углеводородларга ажратиш мумкин эмас, чунки компонентларни қайнаш ҳароратлари ўзаро яқин ва азеотроп аралашмалар ҳосил бўлади. Бутанни дегидрирлаш маҳсулотларидан бутиленларни ажратиб олиш учун экстрактив ректификация қўлланилади ва селектив эритувчилар бўлмиш ацетонитрил, диметилформаид, диметилацетамид, N–метилпирролидонлар ишлатилади. Ҳозирда кўпчилик хориж қурилмаларда (шу жумладан Ўзбекистонда ҳам) ушбу эритувчилар кичик селективликка эга бўлган фурфурол ва ацетон ўрнида ишлатилаяпти.

С₄– фракциядан изобутиленни ажратиб олиш усуллари уни нормал бутиленларга нисбатан юқорироқ реакцион қобилиятига асосланган бўлиб, 6 С–Н – боғларини қўшбоғ билан ўзаро таъсирлашуви орқали тушунтириш мумкин. Изобутиленни 60% ли H₂SO₄ даги абсорбция тезлиги 2–бутеннигига нисбатан 150–200 баробар юқори, 1–бутеннигига нисбатан эса тахминан 300 баробар кўп.

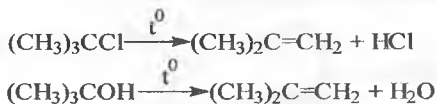
Жараёни 40–45% ли H₂SO₄ қўллангандаги модификацияси юқорироқ селективликка эга бўлиб, полимерларни камроқ ҳосил бўлишига олиб келади. Бунда изобутилен гидратланиб учламчибутил спиртига айланади ва ректификация орқали ажратиб олиниб, сўнг бошқа аппаратда сувсизлантирилади.



Саноатда изобутиленни ажратиб олишни бошқа усули ҳам қўлланилиб, у HCl билан (металл хлориди иштирокида) ўзаро таъсирига асосланган.



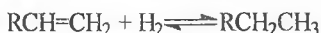
Учламчибутилхлорид ва учламчибутил спирти аралашмаси ҳосил бўлади, улар ажратилади ва 85–120°C гача иситилиб, тоза изобутилен ажратиб олинади:



Изобутиленни иктисодий энг яхши ажратиб олиш усули – бутиленни исолитлардаги адсорбциясидир. Ушбу усул орқали олинган изобутилен 99,9% тозалikka ва конверсия даражаси 99% (ҳажмий) дан ортик бўлади.

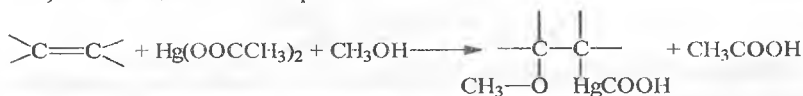
6.6.4. Алкенларнинг кимёвий хоссалари

Алкенлар реакцияга ўта қобилиятли бирикмалардир. Қуйида уларнинг энг зарур реакцияларини кўриб ўтамиз. Водородни бириктириб олиш:



Ўта майдаланган платина ёки палладий иштирокида хона ҳароратида водород алкенларга бирикади. Реакция аналитик аҳамиятга эга. Ушбу шароитларда арен углеводородлар гидрирланмайдилар. Шундай қилиб, алкенларнинг миқдорини ушбу йўл билан аниқлаш мумкин. Масалан, крекинг бензинларида. Алкенларни симоб (II) ацетати ва олтингугурт (I) хлорид S_2Cl_2 билан реакциялари ҳам аналитик аҳамиятга эга.

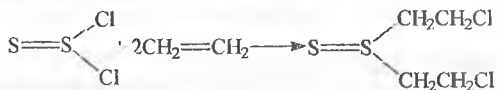
А) Симоб ацетатининг бирикиши:



Метоксиэтан – симоб ацетати

Ушбу усул бўйича алкенларни бошқа углеводородлардан ажратиш ва уларни тоза ҳолда ажратиб олиш мумкин.

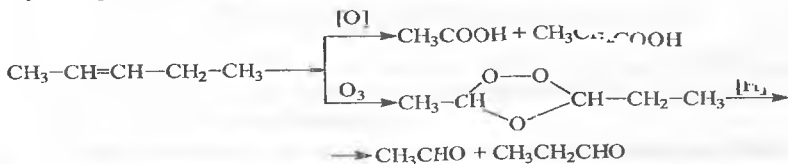
Б) S_2Cl_2 ни бириктириш:



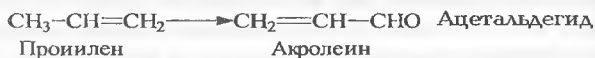
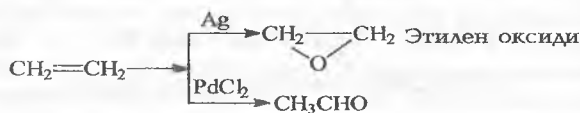
Ушбу реакция ҳам алкенларни нефть маҳсулотларидан миқдоран ажратиб олишда хизмат қилади.

Алкенларни оксидлаш, озонлаш ва бошқа реакциялари.

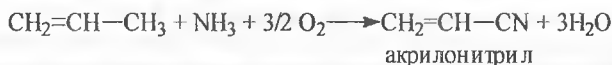
Ушбу реакциялар олефинлардаги қўш боғни ўрнини ҳосил бўлаётган маҳсулотлар таркиби бўйича белгилашга ёрдам беради.



Бундан ташқари, оксидлаш реакциялари- этилен оксиди, ацетальдегид ва акролеин олишда амалий аҳамиятга эгадир.



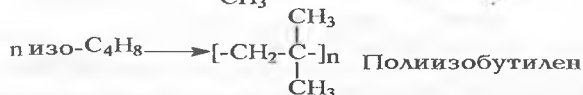
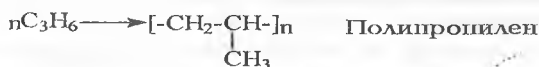
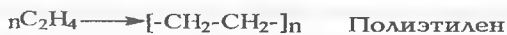
Пропилен ва аммиак аралашмаси оксидланганда (оксидлаб аммонолиш қилиш) акрилонитрил ҳосил бўлади ва у синтетик каучук ва кимёвий тола олишда зарур мономер ҳисобланади:



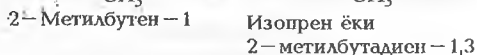
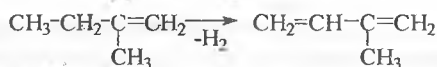
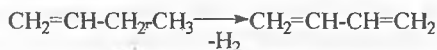
Алкенларни қайта ишлаш саноат жараёнларидан полимеризация, дегидрирлаш, хлорлаш ва гидрохлорлаш, гидратация, алкиллаш, оксосинтезларни кўрсатиб ўтиш мумкин. C₆-C₁₅ алкенларни саноат миқёсида ишлаб чиқариш ҳамда юқори октан сонли бензин компонентларини олишда қуйи молекуляр олигомерлар (димерлар, тримерлар, тетрамерлар) алкенларни полимерлаб олинади:



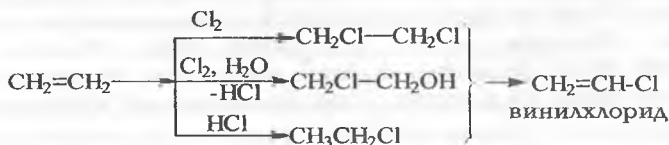
Алкенларни юқори молекуляр полимерларгача полимерлаш қимматбаҳо полимер материаллари- полиэтилен, полипропилен ва полиизобутиленларни беради:



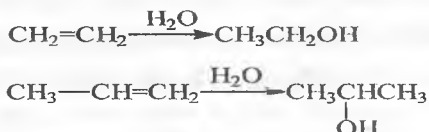
Бутилен ва изоамиленларни дегидрирлаганда 1,3-бутадиен ва изопренлар ҳосил бўлиб, каучуклар синтезида улар асосий мономерлардир.



Этилен ва пропиленларни хлорлаш ва гидрохлорлаш айрим эритувчи ва оралиқ маҳсулотларни олишда аҳамиятли усуллардир:



Нордон катализаторлар иштирокида алкенларни гидратацияси спиртларни ҳосил бўлишига олиб келади:



Алкенларни тармоқланган алканлар билан алкиллаганда юқори октанли мотор ёқилғиси ҳосил бўлади:

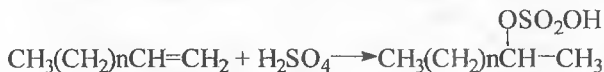


Моноциклик аренларни алкенлар билан алкиллаганда алкилбензоллар ҳосил бўлади:

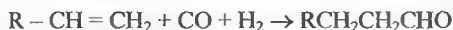


Алкилбензоллар асосий органик синтез саноатининг қимматли хом-ашёсидир.

Юқори алкенларга сульфат кислота бириктирилганда (сульфурлаш реакцияси) H_2SO_4 нинг нордон эфирлари ҳосил бўлади ва ушбу алкилсульфатлар синтетик ювиш воситаларини олишда қўлланилади.



Кобальт катализатори иштирокида алкенларни углерод оксиди ва водород билан реакцияси (оксосинтез) альдегидлар ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эгадир:



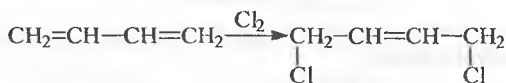
Альдегидларни кейинги босқичда қайтарилиши натижасида мос равишда бирламчи спиртларни олиш имкониятини беради.

6.6.5. Алкадиенларнинг кимёвий хоссалари

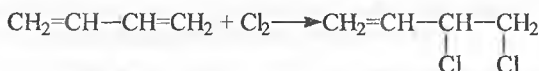
Бугъ фазадаги крекинг ва пиролиз маҳсулотларида 5–10% (масс.) гача алкадиенлар мавжуд. Ушбу конъюгирланган (ўзаро таъсирлашган) боғли алкадиенлар асосан қуйидагилардир:

1,3–Бутадиен, 1,3–пентадиен (пиперилен), циклопентадиен. Ҳазор таъсирлашган боғли бирикмаларнинг энг асосий хусусиятлари – алоҳида қўш боғли

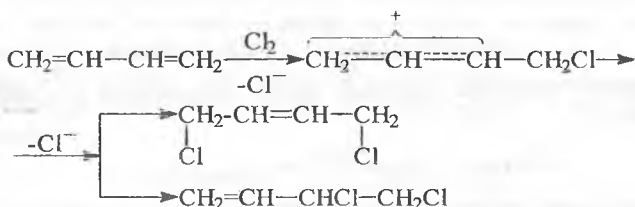
бирикмаларга нисбатан уларни юқорироқ реакцияга киришувчанлик қобилиятидир. Ҳазор таъсирлашган икки қўш боғли моддалар айрим ҳолларда яхлит бир тўйинмаган система каби ўзини тутати. Масалан, Ҳазор таъсирлашган боғли моддаларга бирикиш реакциялари чеккалардаги 1,4-углеродларга кетиб, 2,3 ҳолатдаги углеродларда эса янги қўшбоғ вужудга келади:



Фақат оз миқдордаги бутадиенгина алкенларга ўхшаб реакцияга киришади.

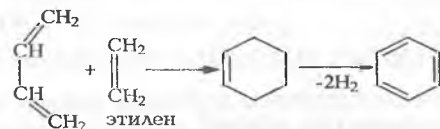


Реакция икки босқичда бориб, оралиқ маҳсулот аллил иони ҳосил бўлиши билан кетади:



Ҳазор таъсирлашган боғли алкадиенлар Ҳазига хос реакцияси диен синтези (Дильс-Альдер реакцияси) дир.

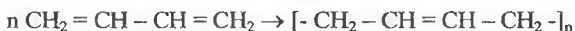
Алканларни термик қайта ишлашда аренларни ҳосил бўлиши ушбу реакция асосида дир, деб ҳисоблайдилар:



Бутадиен

Нефть таркибидаги алкадиенларни миқдоран аниқлашда диенларни малеин ангидриди билан конденсация реакцияси ишлатилади.

Ҳазор таъсирлашган боғли диен углеводородларнинг жуда зарур хусусиятларидан бири- уларни полимеризация реакцияларига ўта осон киришишидир. Айрим диенларни полимерланишида жуда катта занжирлар ҳосил бўлади.



Ушбу типдаги реакциялар синтетик каучук олиш асосида ётади. Энг кўп саноат аҳамиятига эга бўлган икки алкадиен: 1,3-бутадиен ва унинг гомологи 2-метил-1,3-бутадиенлардир.

VII БОБ. НЕФТНИНГ ГЕТЕРОАТОМЛИ БИРИКМАЛАРИ ВА МИНЕРАЛ КОМПОНЕНТЛАРИ

7.1. Нефтнинг гетероатомли бирикмалари

Ҳамма нефтлар таркибида углеводородлардан ташқари маълум миқдорда гетероатомли бирикмалар мавжуддир. Ушбу бирикмалар ўз молекулаларида олтингугурт, кислород, азотларни сақлаши мумкин. Кўрсатиб ўтилган элементларни миқдори нефтнинг ёшига ва келиб чиқишига боғлиқдир.

Олтингугурт миқдори 0,02 дан 7% (масс.) гача бўлиши мумкин ва ушбу кўрсаткич бўйича олтингугурт бирикмаларининг нефтдаги миқдори тахминан 0,2-7% га тўғри келади.

Нефть таркибидаги азот сакловчи бирикмалардаги азотнинг миқдори ундан ҳам кам бўлиб, 1,7% (масс.) гача етиши мумкин. Масалан, Ўзбекистоннинг Учқизил нефтида азотнинг миқдори 0,82% (масс.) ни ташкил қилади.

Айрим нефтларнинг элемент таркиби ва бошқа маълумотлар 7.1-жадвалда келтирилган.

7.1-жадвал

Айрим нефтларнинг тавсифи ва элемент таркиби

Нефть	М	ρ_4^{20}	Таркиби, % (масс.)						
			С	Н	S	O	N	Силикагел-ли смолалар	Асфаль-тенлар
Туймазин	235	0,8560	85,56	12,70	1,44	0,15	0,14	9,60	3,40
Ромашкин	232	0,8620	85,13	13,00	1,61	0,09	0,17	10,24	4,00
Кўтуртепа	293	0,8580	86,12	13,19	0,27	0,28	0,14	6,40	0,73
Уст-балиқ	284	0,8704	86,17	12,37	1,25	0,13	0,08	6,00	2,19
Самотлор	194	0,8426	86,23	12,71	0,63	0,25	0,10	10,00	1,36
Марков	-	0,7205	83,60	16,12	0,04	0,23	0,01	0,70	0
Учқизил	-	0,9620	-	-	6,32	-	0,82	34,80	3,90
Арлан	-	0,8918	84,42	12,15	3,04	0,06	0,33	16,60	5,80
Муханов	215	0,8404	85,08	13,31	1,30	0,21	0,09	8,96	3,80
Жирнов	245	0,8876	86,10	13,44	0,23	0,17	0,06	4,70	0,60
Долин	206	0,8476	84,40	14,50	0,20	0,72	0,18	14,30	0,64
Прорвин	282	0,8703	86,17	12,37	1,25	0,13	0,08	6,00	2,19

7.1.1. Нефтнинг азот сакловчи бирикмалари

Нефть таркибида азот бирикмалари кислородли ва олтингугуртли бирикмаларга nisbatan анчагина кам миқдорда бўлиб, одатда 0,02-0,56% (массавий) миқдорда бўлади. Улар бошқа гетероатомли бирикмалар каби фракцияларда нотекис тақсимланган бўлиб, кўпинча уларнинг ярмидан кўпи смола – асфальтен қисмида мавжуд.

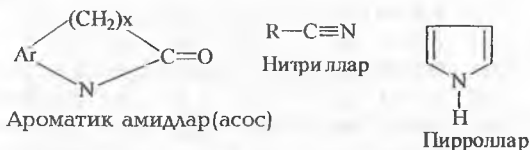
Нефтнинг азотли бирикмалари ўзларининг кимёвий хоссаларига асосан азотли асосларга ва ажратиш ҳамда идентификация қилиш оғир муаммо бўлиши азот сақловчи нейтрал бирикмаларга бўлинади.

Азотли асос бирикмалар кислоталар ёрдамида нефть таркибидан оsonинча ажратиб олинади. Нейтрал азот сақловчи бирикмаларни эса ажратиш олиш ва уларни идентификация қилиш оғир муаммодир.

Қуйида энг кўп ўрганилган азотли асослар ҳақида маълумот келтирилган.



Кўрсатилган азотли бирикмаларнинг алкилли ҳосилалари (асосан метил- ва этилли ҳосилалар) ҳамда уларнинг алициклик ва ароматикли (нейтрал) гомологлари бўлиши мумкин:

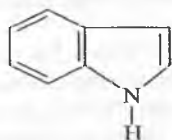


Айрим нефтларда, ҳатто тиниқ фракцияларда ҳам молекуласида азот ва олтингугурт атоми бўлган тиохинолинлар ёки азот ва кислород атоми бўлган гидросипиридин, гидросихинолин бирикмалар ҳам учратилади.

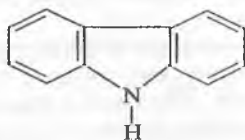
Молекуласида индол- ва карбазол, хинолинлар— икки азоти бўлган бирикмалар ҳам аниқланган.

Нефтнинг нейтрал азотли органик бирикмалари

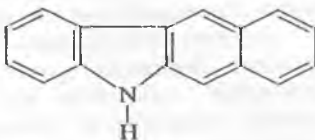
Азот сақловчи нейтрал бирикмалар асосан пиррол, индол ва карбазол ҳосилалари ҳамда кислота амидларидан иборат. Пирролнинг алифатик қатор ҳосилалари нефтдан ажратиш олинмаган, бироқ, уларнинг мавжудлиги ҳақида фикр — гумонлар ҳам йўқ эмас. Пирролнинг ароматик ҳосилалари бўлмиш индол, карбазол ва уларнинг гомологлари топилган ва нефтдан ажратиш олинган. Масалан, АҚШ нефтларида қуйидаги бирикмалар ва уларнинг ҳосилалари борлиги аниқланган:



Индол(Бензпиррол)



Карбазол



Бензокарбазол

Карбазол, бензокарбазол ҳосилаларини миқдори юқори қайнайдиған фракциялар (450-540°C) да ортиб бориб, азотли бирикмаларнинг асосий қисмини ташкил қилади. Ундан ташқари, оғир нефть қолдиқларида порфиринлар (метин кўприги орқали боғланган 4-метилпиррол ҳалқаси) ва кислота амидлар мавжуддир. Бензин фракцияларида азот- амалда аниқланмайди. Азотли бирикмаларнинг азотли асосларини кўпчилик қисми дизел ва кенг газонл фракцияларида йиғилган. Азотли бирикмаларининг асосий массаси 500°C гача ҳайдалувчи фракциядан сўнг қолган қолдиқда кузатилиб, асосан карбазол ва пиррол ҳосилаларидан, яъни, нейтрал азотли бирикмалардан иборат бўлади. Азотли асосларга эса қолдиқдаги азотнинг 1/3 қисми тўғри келади.

7.1.2. Нефтнинг олтингурут сақловчи бирикмалари

Ҳозирда нефть заҳираларининг дунё бўйича кўпчилик қисми олтингурутли ёки юқори олтингурутли ҳисобланади. Ушбу нефтларни қайта ишлаш ва нефть маҳсулотларини ёқилғи сифатида ишлатиш кўшимча харажатлар билан боғлиқ. Бензин таркибида олтингурут миқдорининг 0,033% дан 0,15% (массавий) га кўтарилиши моторларни қувватини 10,5% га пасайтиради, ёқилғи сарфини 12% га, двигателларнинг капитал таъмирланишини 2 мартага, ўртача таъмирлаш муддатини эса 2,1 мартага оширади. Ушбу ҳолатларда таъмирлаш давридаги тўхташларни компенсациялаш учун мавжуд машиналар паркини 1,7 мартага ошириш лозим. Худди шундай зарар олтингурутли дизел ёқилғиларини ишлатилганда ҳам кузатилади. Эксплуатация зараридан ташқари, олтингурутли ёқилғиларни ишлатиш атмосфера – муҳитга қатта зарар етказди; двигателларда уларнинг ёниши оқибатида олтингурут оксидлари ҳосил бўлиб, ўсимликларга ва одам организмга ўта зиён келтиради. Шу боис 50-йиллардан бошлаб бизда ва чет элда жуда юқори суръат билан нефть маҳсулотларини олтингурутли бирикмалардан тозалаш жараёнлари ривожлана бошлади.

Волга-Урал, Фарбий Сибирь, Жанубий Ўзбекистон ва Қозоғистоннинг айрим нефтлари таркибида 1-2% (масс.) олтингурут мавжуд. Юқоридаги натижаларга биноан нефтнинг олтингурутли бирикмалари таркибини чуқур ўрганиш ва уларнинг хоссаларини, уларни йўқотиш усулларини ва ишлатилишини ўрганиш ва билиш талаб қилинади. Худди кислотадли бирикмалар каби нефтнинг олтингурутли бирикмалари ҳам фракцияларга нотекис тарқалган. Қайнаш ҳароратининг ошиши билан олтингурутли бирикмалар ҳам таркибда ошади. Олтингурутли бирикмаларнинг 70-90% и

оғир нефть қолдикларида мужассамланган бўлиб, айниқса, асфальтени смолали кисмида кўпроқ кузатилади.

Нефтнинг олтингугуртли бирикмалари кимёвий таркиби бўйича ўта турш тумандир. Нефтларда эриган ҳолда ҳам, коллоид ҳолатда ҳам элементлар олтингугурт учрагилиши мумкин. Шу билан биргаликда эриган водород сульфид, меркаптанлар (тиоспиртлар), полисульфидлар, циклик сульфидлар (тиофан типигаги) ва тиофен ҳосилалари кузатилади (жадвалга қаранг). Бундан ташқари аралаш олтингугурт-кислород сакловчи бирикмалар- сульфонишр, сульфоксидлар ва сульфон кислоталар мавжуддир. Нефтни смолали асфальтени кисмида таркибида бир вақтда олтингугурт, азот ва кислород атомлари бўлган мураккаброқ бирикмалар ҳам кузатилади. Ҳозирда нефтда 250 дан ортик олтингугурт сакловчи бирикмалар топилган. Уларнинг асосий кўпчилиги енгил ва ўрта дистиллат фракцияларидан ажратиб олинган. Нефтни олтингугуртли бирикмаларининг асосий қисми – юқори молекуляр масса ва кайнаш ҳароратига эга бўлиб, уларнинг кўпчилиги (70-90%) мазут ва гудрон таркибида кузатилади.

7.2-жадвал

Айрим нефтлардаги олтингугурт миқдори

Кон	Олтингугурт миқдори, %	Кон	Олтингугурт миқдори, %
Сурахан	0,02-0,08	Ромашкин	1,62
Доссор	0,11-0,15	Тюмен (Сибир)	1,5-2,0
Грозний	0,20-0,25	Бавлин (Татаристон)	1,22-2,45
Майкоп	0,18-0,28	Ишимбой	2,5-2,95
Краснокамск	0,58-0,96	Ставропол	2,58
Марков (Сибирь)	0,46	Арлан	2,79
Сахалин	0,33-1,28	Бугуруслан	2,92
Ухта	1,12-1,24	Хау-Доғ (Ўзбекистон)	3,22
Туймазин	1,47	Уч-кизил (Ўзбекистон)	1,82-6,32

7.3-жадвал

Нефтнинг идентификацияланган индивидуал олтингугуртли бирикмалари

Углеводород синфи, гомологик катори	Углерод атомлари сони	Идентификацияланган бирикмалар сони
Меркаптанлар		
Алифатик $\text{SHC}_n\text{H}_{2n+1}$	$\text{C}_1 - \text{C}_8$	39
Циклик $\text{SHC}_n\text{H}_{2n-1}$	C_6	8
Сульфидлар		
Алифатик $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}$	$\text{C}_2 - \text{C}_8$	46
Циклик $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$	$\text{C}_4 - \text{C}_{14}$	48
Циклик $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{S}$	$\text{C}_7 - \text{C}_{11}$	21
Тиоадамтан $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{S}$	C_9	1

Ароматик $C_nH_{2n-6}S$	C_{10}	5
Тиоинданлар $C_nH_{2n-8}S$	$C_8 - C_{12}$	21
Дисульфидлар ва тионилсульфидлар		
Алифатик $C_nH_{2n+2}S$	$C_2 - C_4$	3
$C_nH_{2n-4}S_2$	C_8	1
Тиофенлар		
$C_nH_{2n-4}S$	$C_4 - C_9$	19
Циклоалкантиофенлар $C_nH_{2n-2}S$	$C_7 - C_8$	3
Бензо-, дибензо-, нафто-, бензонафтотиофенлар:		
$C_nH_{2n-16}S$	$C_8 - C_{11}$	16
$C_nH_{2n-16}S$	$C_{12} - C_{16}$	10
$C_nH_{2n-22}S$	$C_{12} - C_{13}$	2
Турли циклик структуралар		
Тионотиофенлар $C_nH_{2n-8}S_2$	C_7	2
Бензодитиофенлар $C_nH_{2n-14}S_2$	$C_8 - C_9$	2
Аценафтенотиофенлар $C_nH_{2n-18}S$	C_{14}	2

7.4-жадвал

Юқори олтингугуртли нефтларда олтингугуртли бирикмаларнинг тақсимланиши

Регион	Олтингугурт миқдори, % (масс.)	Олтингугуртни унинг умумий миқдорига нисбатан тақсимланиши		
		Меркап- танлар	Сульфидлар	Тиофен гомологлари ва юқори молекуляр структуралар
Бошқир- дистон	1,9-4,0	0,10	6-40	50-94
Татаристон	0,9-4,0	0-2,6	11-36	61-89
Куйбишев обл.	2,0-3,7	0,09-7,3	7,4-24	69-92
Оренбург обл.	2,6-3,2	0,72-2,7	73,-20	77-92
Перм обл.	1,0-3,1	0-7,2	7,6-29	63-93
Сибирь	0,9-3,0	0-74	0-28	26-92

Турли нефтларнинг 200-250°C фракциясидаги S микдори

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

7.6-жадвал

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

Қўшимчасиз	1,6 г/м ²
Децилмеркаптанли	2,5 г/м ²
Циклогексилмеркаптанли	13,1 г/м ²
Бензилмеркаптанли	11,1 г/м ²
n – Тиокрезолли	10,4 г/м ²
α - Тионафтолли	17,0 г/м ²

7.7-жадвал

Бензин фракциясидаги меркаптанлар

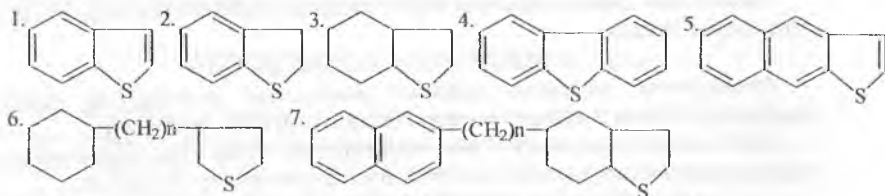
Этилмеркаптан	C_2H_5SH
Иккиламчипропил- меркаптан	$CH_3CH(SH)CH_3$
Иккиламчи- бутилмеркаптан	$CH_3CH(SH)C_2H_5$
Учламчибутилмеркаптан	$(CH_3)_3CSH$
α-Метилпропилмеркаптан	$CH_3 - CH_2 - CH(CH_3)SH$
Бутилмеркаптан	C_4H_9SH
α, β-Диметил- пропилмеркаптан	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)SH$
α-Метилбутилмеркаптан	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)SH$
Амилмеркаптан	$C_5H_{11}SH$

Бензин фракциясидаги сульфидлар

Сульфидларнинг номи	Қайнаш харорати, °С
Диметилсульфид	37,3
Метилэтилсульфид	66,6
Метилизопропилсульфид	84,8
Диэтилсульфид	92,06
Метилпропилсульфид	95,5
Этилизопропилсульфид	107,4
Этилпропилсульфид	118,5
Диизопропилсульфид	120,0
Пропилизопропилсульфид	132,0
Этиликкиламчибутилсульфид	135,65
Дипропилсульфид	142,8
Пропилизобутилсульфид	-
Бутилпропилсульфид	-

Диметилсульфид – CH_3SCH_3 ; Метилэтилсульфид – $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ ва ҳоказо.

Керосин ва мой фракцияларидаги юқори молекуляр олтингугуртли бирикмалар:



6,7 – конденсирланмаган системалар ва унга ўхшашлар

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

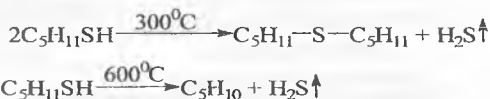
Нефтьдан индивидуал юқори молекуляр олтингугуртли бирикмаларни ажратиш олиш ўта қийин вазифадир.

Энг эҳтимолли қўп юқори молекуляр олтингугуртли бирикмалар типлари куйидагилардан иборат бўлиб, уларнинг асосий тузилиш элементлари: бензтиофен (1), бензтиофан (2), тионафтен (3), дибензтиофен (4), нафтотиофен (5), конденсирланмаган системалар ва унга ўхшашлар (6, 7). Нефть таркибида тиофан ёки циклик сульфидлар (полиметиленсульфидлар) топилган бўлиб, тўйинган 5 ёки 6 аъзоли олтингугурт атомли гетероциклардир. Шу билан биргаликда тиофен ва унинг гомологлари нефтни юқори хароратларда қайта ишлаш маҳсулотларида топилган.

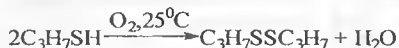
7.1.2.1. Меркаптанлар

Меркаптанлар ёки тиоспиртлар, янги номенклатура бўйича эса тиоллар, R-SH тузилишга эга. Метилмеркаптан (ёки метантиол)– CH_3SH $5,9^\circ\text{C}$ қайиш ҳароратига эга бўлган газ. Этилмеркаптан ва юқорироқ молекуляр гомологларни сувда эримайдиган суюқлик. $\text{C}_2\text{--C}_6$ – меркаптанларнинг қайнаш ҳарорати $35\text{--}140^\circ\text{C}$ чегарасида. Меркаптанлар ўта ноҳуш хидга эга. Қуйи намоёндаларидан ушбу хид ўта интенсив бўлиб, этилмеркаптан учун ушбу кўрсаткич $0,6 \cdot 10^{-4}\text{--}2 \cdot 10^{-6}\%$ концентрацияларда кузатилади. Меркаптанларнинг ушбу хоссаи шаҳарларни газ билан таъминлаш амалиётида газ тизимидаги носозликлардан огоҳлантириш учун қўлланилади. Улар маиший газга одорант сифатида қўшилади. Нефть таркибида меркаптанлар миқдори кўп эмас.

Меркаптанлар 300°C гача киздирилганда H_2S ажратиб чиқаради ва дисульфид ҳосил бўлади. Юқорироқ ҳароратда эса у H_2S га ва мос ҳолдаги тўйинмаган углеводородга парчаланadi.



Юмшоқ шароитларда (кучсиз оксидловчилар ва ҳаво ёрдамида) оксидланса меркаптанлар дисульфидларни ҳосил қилади:

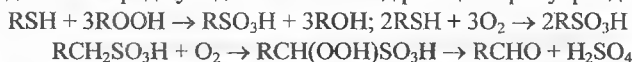


Табиий оксидловчи сифатида ҳаво кислороди, лаборатория шароитида эса – йод хизмат қилади:



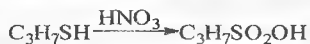
Оксидланиш даражаси нафақат молекулани углеводород қисмини тузилишига, C-H ва S-H боғларини мустаҳкамлигига ҳам боғлиқдир.

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



Меркаптанлар осон оксидланишлари эвазига гидропероксидларни парчалайдилар ва углеводородларни оксидланишини тормозлайдилар.

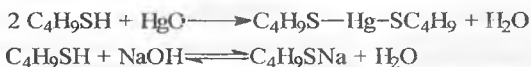
Кучли кислота (HNO_3) эса меркаптанларни сульфокислоталаргача оксидлайди:



Оғир шароитларда, юқори ҳароратларда каталитик актив металллар иштирокида кучли оксидловчилар (KMnO_4 , H_2O_2) таъсирида тиоллар сульфокислоталаргача, ҳаттоки сульфат кислотагача оксидланиши мумкин.

Кимёвий хоссалари бўйича меркаптанлар спиртларни эслатади. Ишқорлар ва оғир металл оксидлари билан меркапидларни ҳосил қилади. Меркаптанларнинг оғирлиги қанчалик юқори бўлса, уларни меркапидларни сув

билан шунчалик осон гидролизланади ва ишқор ёрдамида тозалаб йўқотишни қийинлаштиради.



Реакцияга киришиш қобиляти ва металлларга коррозиявий таъсири меркаптанлардаги радикалларнинг тузилишига жуда боғлиқдир.

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

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

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

Меркаптанни ишқор ва металл тузлари (натрий сульфид) билан ўзаро таъсирлашуви – уларни енгил ва ўрта нефть фракцияларидан ажратиб олишда қўлланилади. Бензинлар демеркаптанизация қилинганда уларга ишқор эритмаси билан спирт ва натрий сульфид қўшилади (Солотайзер, Бендер жараёнлари). Мис (I) хлорид ёки кобальтнинг фталоцианинли сульфохосилалари – оксидлаш катализаторлари сифатида ишлатилади.

7.1.2.2. Элементар олтингугурт, водород сульфид

Ушбу бирикмалар нефть ва нефть маҳсулотлари таркибида кичик концентрацияларда мавжуд. Одатда элементар олтингугурт ва H_2S нефть таркибида бўлмайди. Улар асосан олтингугурт– органик бирикмаларни парчаланиш иккиламчи маҳсулотлари сифатида ҳосил бўлади (ҳайдаш жараёнига термик таъсир, деструктив қайта ишлаш, нефть фракцияларини қайта тозалаш). Меркаптанларни оксидлаш жараёнида эса дисульфидлар ҳосил бўлади. Нефть 180–260⁰С да киздирилганда H_2S ҳосил бўлиб, ажралиб чиқади. Бунда мавжуд элементар олтингугурт миқдорига қараб қуйидаги реакциялар сабабли ҳосил бўладиган H_2S миқдори ортиб боради:



Ушбу реакциялардан кўриниб турибдики, юқори ҳароратларда нефть фракцияларида элементар олтингугурт, меркаптанлар ва H_2S лар орасида бир – бирига айланиш реакциялари мавжуд экан. 265–310⁰С га углеводород фракцияси киздирилганда (элементар олтингугурт иштирокида) маҳсулот таркиби жараён ҳароратига бевосита боғлиқ бўлиб қолади. Ушбу жараён концентранган H_2SO_4 (илгаридан олтингугуртдан тозаланган) иштирокида уч соат давомида азот муҳитида олиб борилган

265-310^oC фракция таркибини киздириш ҳароратига боғлиқ ҳолда ўзгариши

Кўрсаткичлар	Кизди-ришсиз	Ҳарорат ^o C				
		30 ^o	60 ^o	100 ^o	200 ^o	250 ^o
Олтингугурт миқдори, % да:						
элементар меркаптанли	0,44	0,44	0,44	0,44	0,36	0,005
H ₂ S ажралиб чиқиши, % да	0	0	0	0	0,007	0,024
	0	0	0	0	0,012	0,274

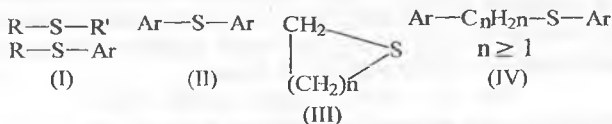
Жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, 200^oC ҳарорат атрофида юқорида келтирилган реакциялар кета бошлар экан. Ҳосил бўлаётган меркаптанлар, элементар олтингугурт, H₂S нефть маҳсулотларини ишлаб чиқаришда ва қўллашда ишлатиладиган рангли металллардан тайёрланган ёқилги апаратуралари деталларини коррозияга учратадилар.

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги элементар олтингугурт, H₂S ва дисульфидлар, кичик концентрациялари туфайли, кимёвий хом-ашё манбаси сифатида амалий аҳамиятга эга эмас.

7.1.2.3. Сульфидлар

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

Нефть ва нефть маҳсулотлари таркибида куйидаги асосий типдаги сульфидлар мавжуд: алифатик (алканли)– тиаалканлар, тиаалкенлар, тиаалкинлар (I); аренил–диарилсульфидлар (II); циклоалканли–тиацклоалканлар (III); аралаш тузилишли–алкиларилсульфидлар, арилтиаалканлар (IV).



бу ерда: R, R' - тўйинган ва тўйинмаган алифатик углеводород радикаллари;
Ar – бензол ҳалқаси.

I тип сульфидларга– R ва R' лари нормал ва тармоқланган алкил ҳосилаларини, II сига дифенилсульфидни, III сига тиофан (тетрагидротиофен, тиоциклопентан), тиоциклогексан, тиоциклогептан ва бошқалар ҳамда уларнинг гомологлари, IV сига турли типдаги радикалли ҳосилаларини келтириш мумкин.

Сульфидлар амалда ҳамма нефтлар, ҳаттоки кам олтингургуртли нефть таркибида ҳам мавжуддир.

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

Юқори олтингургуртли ўрта Осиё нефтлари фракцияларида жуда кўп миқдорда сульфидлар кузатилади.

Изданишлар шуни кўрсатадики, нефтни ўрта дистиллатларида асосан алкилтиацклоалканлар, алкилтиабициклоалканлар, алкилтиаучциклоалканлар мавжуд бўлиб, камроқ миқдорда тиаалканлар ва алкилциклоалкилсульфидлар кузатилади.

Сульфидлар – тузилиши бўйича оддий эфирларни аналогларидир.

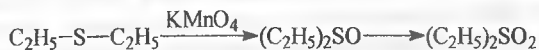
Сульфидларни характерли кимёвий ўзгаришлари гетероатомларни электрон тузилиши билан белгиланади. Олтига валент электронларидан 3р лари жуфтлашмаган бўлиб, қўзғатилган ҳолатда улар 3d–орбитални эгаллайди, гибридланган [3p3d]– функциялар билан ифодаланади ва π–электронлар хусусиятларини намоён этади.

Айрим нефть сульфидлари ҳақида қуйида тўлароқ маълумот келтирамыз.

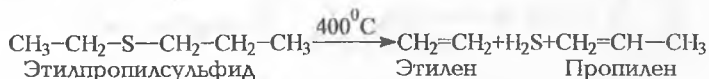
Алифатик сульфидлар

Алифатик сульфидлар ёки тиоэфирлар, яъни, номенклатура бўйича тиоалканлар $R-S-R^1$ тузилишига эга. Ушбу моддалар ноҳуш хидга эга бўлган суяқ бирикмалардир. C_2-C_7 сульфидлар юқори бўлмаган қайнаш ҳароратига эга бўлиб, нефтни ҳайдаганда бензин дистиллатлари таркибига ўтади. Алифатик сульфидлар (ҳаммаси бўлиб 24 таси аниқланган) одатда бензин, керосин, дизел ёқилғиси таркибида бўлиб, жами олтингургурт бирикмаларининг 50–80% гача миқдорини ташкил қилади. Сульфидлар кимёвий хоссалари бўйича нейтрал моддалар бўлиб, ишкорлар билан реакцияга киришмайди. Сульфидлар H_2SO_4 да яхши эрийди. Уларнинг характерли хусусиятларидан бири– кўпчилик бирикмалар билан турғун комплекс бирикмалар ҳосил қилишидир. Ушбу моддаларга водород фторид, HBr , BF_3 , симоб хлориди, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, RSO_2 ва бошқалар мисол бўлади.

Кучли оксидловчи таъсирида сульфидлар сульфоксид орқали сульфонларгача оксидланадилар.



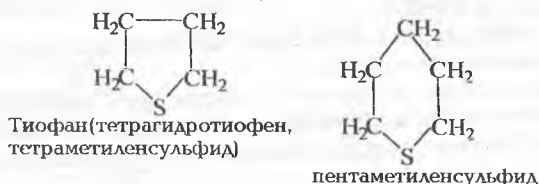
400°C ва ундан юқорида сульфидлар парчаланиб, H_2S ва тўйинмаган углеводородлар ҳосил қилади.



Айрим нефтларда кўп бўлмаган миқдорда дисульфидлар $R-S-S-R$ ҳам мавжуд бўлиб, улар қиздирилганда S , H_2S ва меркаптанлар ҳосил қилади.

7.1.2.4. Тиофанлар

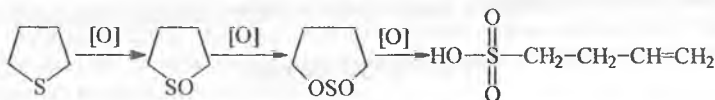
Тиофанлар ёки циклик сульфидлар (полиметилен сульфидлар) нефть таркибида топилган бўлиб, тўйинган 5-6 аъзоли олтингургут атоми билан ҳосил қилинган гетероатомли циклардир.



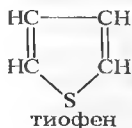
Тиофан 121^oC да қайнайдиган ноҳуш хидли суюқлик.

Пентаметиленсульфид 141,8^oC да қайнайд. Циклик сульфидлар металллар билан реакцияга киришмайдилар, очиқ ҳалқали сульфидларга нисбатан анча термик барқарордирлар. Турли нефтлардан 20 га яқин моноциклик сульфидлар ажратиб олинган.

Тиофан – ҳалқани C-S боғи бўйича парчаланиши орқали оксидланади:



7.1.2.5. Тиофенлар

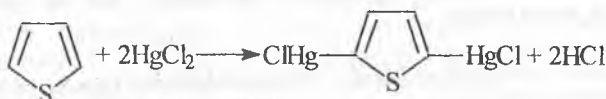


1883 йилда тошкўмир смоласида тиофен топилган. Тиофен ва унинг ҳосилалари нефтнинг юкори қайновчи фракцияларида (керосин, дизель ёкилғиси, мойларда) 50–80% гача микдорда мавжуддир. Кейинчалик улар нефтни юкори хароратли қайта ишлаш маҳсулотларида ҳам мавжудлиги кўрсатилган.

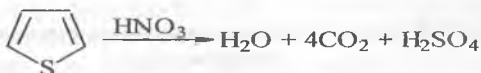
Тиофенларни термик ўта барқарорлиги билан олтингургутли нефтларни пиролизи маҳсулотларида мавжудлиги тушунтирилади.

Тиофен ва унинг гомологлари ароматик хидли суюқликлардир. Улар ўз физик-кимёвий хоссалари бўйича бензол углеводородларига яқиндир. Тиофен H₂SO₄ да яхши эрийди ва ушбу хоссдан тошкўмир бензолини тиофендан тозалашда фойдаланилади.

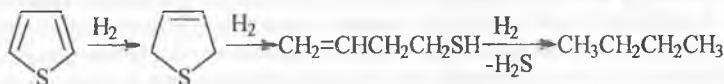
Нефть фракцияларини концентранган H₂SO₄ билан ишлов берилганда бензол ҳалқаси каби тиофен ҳалқаси ҳам сульфоланади. Символ (II) хлорид (HgCl₂) билан ишлов берилганда эса тиофенни симобли бирикмаси ҳосил бўлади.



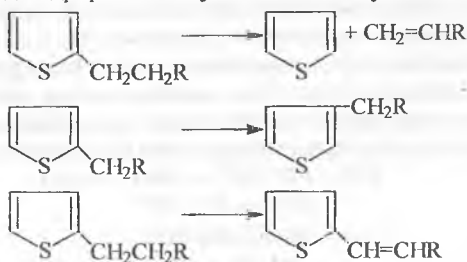
Тиофен ҳалқаси сақловчи бирикмалар концентрланган HNO_3 билан ўзаро таъсирлашганда тиофен ҳалқаси нитроланмай оксидланиб H_2O , CO_2 ва H_2SO_4 ҳосил қилади.



Керосин фракцияси гидротозаланганда сульфидларни углеводородларга ўла гидрогенолизи кузатилади ва тиофен бирикмаларнинг қисман қуйдаги реакциялари ҳам кетади:

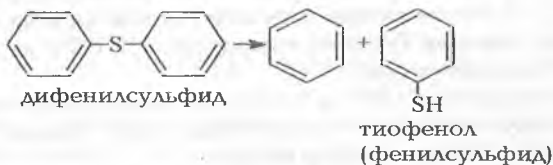


Тиофенлар оксидловчилар таъсирига ўта барқарордир. Алкилтиофенларни кимёвий хом-ашё сифатида ишлатилганда улар каталитик деалкилланиши, изомерланиши ва дегидрирланиши қуйдаги схема бўйича кетиши мумкин:



Алифатик сульфидлардан фарқли ўларок термокаталитик жараёнларда моноциклик сульфидлардан фақат водородсульфид ҳосил бўлади, меркаптанлар эса амалда кузатилмайди.

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



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

7.1.2.5. Дисульфидлар

Нефть таркибида кўп бўлмаган миқдорда учрайдилар. Уларни реакция қобилияти сульфидларга нисбатан юқорироқ бўлиб, кимёвий хоссалари бўйича

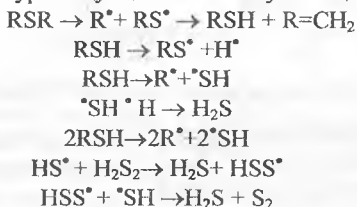
уларга ўхшашдир. Улар қиздирилганда осон парчаланиб меркаптанлар, H_2S ва углеводородлар ҳосил қилади.

7.1.2.6. Нефтдаги сульфидларнинг термохимёвий ўзгаришлари, оксидланиши

Замонавий ёқилгиларни аксарият қисми олтингуруттли хом-ашёдан олинади. Нефть сульфидлари кимёвий ўзгаришларга учраши мумкин. Ушбуни ҳамма нефть ва нефть маҳсулотларини қайта ишлаш кимёвий технологиясида ва химмологиясида ҳисобга олиш лозимдир. Деярли ҳамма замонавий ёқилгилар олтингуруттли хом-ашёдан тайёрланади. Олтингурут органик бирикмалар ёқилғи сигимлари ва баклари тубида чўкма ҳолида кўриниб, улар ёқилғи филтрлари ва ёқилғи агрегатлари ички сиртида кузатилади.

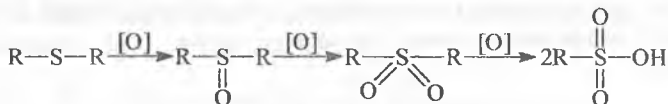
Бир йил давомида самолётнинг ёқилғи агрегатлари (иссиқлик алмаштиргичлар, филтрлар, насослар) олтингурут органик бирикмаларни 240 тоннаси билан контактда бўлади. Кислородли бирикмалар учун ушбу рақам 2–3 марта, азотли бирикмалар учун эса тахминан 10 марта камдир.

Нефть сульфидлари куйи ҳароратларда термик барқарор бирикмалардир. Улар юқори ҳароратларда эркин RS^{\bullet} – радикалларини ҳосил қилади. Ушбу радикаллар углеводородлардан протонни олиб – меркаптан, алкенлар ва сўнгра H_2S ва элементар олтингурутни куйидаги схема бўйича ҳосил қилади:



Декалиндаги диоктилсульфид гелий атмосферасида $190^{\circ}C$ да меркаптан ҳосил қилиб, сўнг ҳосил бўлган меркаптан H_2S ва олтингурутга айланиши кузатишган. C – S боғини узилиш энергияси 238 кДж/моль ни ташкил этган. Инерт муҳитда Арпан ва Туймазин нефтларидан $100-120^{\circ}C$ да меркаптанлар, 220° да эса H_2S ажралиб чиқади.

Кислород ишгирокида $150^{\circ}C$ да 0,5-10 соат давомида алифатик сульфидлар оксидланиб, чуқур оксидланиш маҳсулотлари ҳосил қилади. Жараён кўп босқичли бўлиб куйидаги реакциялар кетади:



Бутил-, иккиламчи- октилсульфидни оксидланиш маҳсулотлари ичида сульфоксидлар, сульфолар, сульфокислоталар, тўйинмаган бирикмалар, альдегидлар ва кетонлар кузатилади.

7.1.2.7. Нефтнинг кислород сақловчи бирикмалари

Кислород сақловчи бирикмалар нефть таркибида жуда кам ҳолатда 10% (масс.) дан ортик бўлиши мумкин. Нефтни ушбу компонентлари: кислоталар, феноллар, кетонлар ва эфирлар бўлиб, камрок ҳолларда лактонлар, ангидридлар, фуран бирикмалари бўлиши мумкин. Ушбу моддалар кислородли бирикмаларнинг турли синфларига мансуб бўлиб, уларнинг тузилиши нефтни ушбу фракциясидаги углеводород тузилишига ҳам жавоб беради. Кислород сақловчи бирикмаларнинг асосий қисми асосан юқори қайновчи фракцияларда бўлиб, керосин фракциясидан бошланади. Добрянский маълумотларига кўра кислород микдорининг 90–95% и смолалар ва асфальтенларга тўғри келади.

Бестужевни умумлаштирилган маълумотларига асосан нефтни 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 уларни моно-, ди- ва учметил ҳосилали гомологлари, циклогексанкарбон кислота ва уни 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 β -нафтол ҳамда бошқа мураккаброқ тузилишли бирикмалардан иборат феноллар мавжуддир.

7.1.3. Нефть кислоталари

Ушбу термин охириги вақтда кўп қўлланилиб, нефть ва унинг фракцияларига кирувчи ҳамма кислоталар тушунилади.

Ушбу терминни нафтен кислоталардан фарқлаш лозим. Циклопентан- ва циклогексанкарбон кислоталари охириги терминга оиддир. Нефтнинг ўрта ва юқори фракцияларида учрайдиган кислоталар асосан нафтен кислоталардан иборатдир.

7.1.3.1. Феноллар

Феноллар – кислород сақловчи бирикмалар ичида нефтдаги микдори бўйича кислоталардан сўнг иккинчи ўринда туради. Нефть таркибида фенолнинг микдори кўп эмас. Огирроқ махсулотлар ичидан фракция ҳолида полициклик феноллар ажратиб олинган.

7.1.3.2. Эфирлар

Эфирларнинг асосий массаси $370^{\circ}C$ дан юқорида қайновчи фракцияда мавжуд бўлиб, огир қолдикларнинг 1,3% микдорини ташкил қилади. Эфирлар тўйинган характерга эга.

Кетонлар, лактонлар, фуран бирикмалар нефть таркибида жуда оз бўлади.

7.1.4. Нефтнинг смолали – асфальтенли моддалари

Нефтнинг энг юқори молекуляр гетероорганик моддалари таркибига бир вақтда кирган углерод, водород, кислород, олтингурут ва кўпинча азот, металллар смоласимон – асфальтенли моддалар дейилади.

Уларнинг учувчанлиги юқори эмас. Шу боис нефть хайдалганда улар асосан қолдиқ нефть маҳсулотларида йиғилиб қолади. Бензин дистиллати таркибида бўлмайди. Фракцияни қайнаш чегараси юқори бўлгани сари улар билан шунча кўп смолалар хайдалиб ўтади. Бироқ уларнинг улуши нефтни умумий микдорига нисбатан 15% дан ошмайди. Смоласимон моддалар термик ва кимёвий беқарор бўлиб, улар нисбатан осон оксидланади, конденсирланади. Қиздирилганда эса парчаланаяди. Олимларнинг фикрича смолалар – нефтнинг олтингурутли ва азотли бирикмалари парчаланганда ҳосил бўладиган бўлакчалардир. Уларни индивидуал компонентларга ажратиш ҳозирча бутунлай бажариб бўлмайдиган вазифадир. Кимёвий белгилари (хусусиятлари) бўйича смолалар массасидан фақат бир оз асфальтоген кислоталар деб номланувчи нормал хусусиятга эга бўлган моддаларни ажратиб олиш мумкин. Табиий асфальтларда уларнинг микдори 6-7% га етади. Ташқи кўриниши бўйича ушбу смолалар ковушқоқ ва қорамтир рангга эга. Улар спирт, бензол ва хлороформда эрийди. Асфальтоген кислоталар жуда кам ўрганилган. Улар ишқор билан реакцияга киришади. Бироқ кўпчилик хоссалари бўйича нафтен кислоталардан фаркланадилар. Уларнинг зичлиги бирдан юқори. Карбоксил гурухи билан бир қаторда уларнинг молекуласида гидроксил гурухлари ҳам борлиги эҳтимолдан холи эмас. 120°C гача қиздирилганда улар ангидридга ўтиб, сўнгра эса ишқорлар билан реакцияга кириша олмайдиган смоласимон моддаларга айланади.

7.1.4.1. Нейтрал смолалар

Нейтрал смоласимон моддалар классификацияси асосига уларнинг турли эритувчиларга нисбатан муносабати олинган. Бундай хусусият бўйича ушбу моддалар куйидаги гуруҳларга ажратилган:

1–гуруҳ: Нейтрал смолалар–енгил бензин (петролей эфири), пентан, гександа эрийди. 2–гуруҳ: Асфальтенлар–петролей эфирида эримайди, бироқ, қайноқ бензолда эрийди. 3–гуруҳ: Карбенлар – фақат пиридин ва CS_2 да қисман эрийди. 4–гуруҳ: Карбоидлар – амалда ҳеч нарсада эримайдиغان моддалар.

Ҳамма гетероорганик юқори молекуляр моддаларнинг асосий қисми нейтрал смолаларга мансубдир. Нейтрал смолаларга нисбатан асфальтенлар нефтда анчагина камроқдир. Карбенлар ва карбоидлар ҳам нефтда деярли йўқ. Улар нефть фракцияларини термокаталитик қайта ишлашда ҳосил бўладиган қолдиқ маҳсулотларни характерлайди.

Турли нефтлардаги смоласимон–асфальтенли моддалар умумий микдори кенг ораликда, 1-2 дан 40-45% гача ўзгариб туради. Дунё бўйича нефтни қазиб чиқаришда юқори смоласимон нефтларнинг улуши кескин ўсди.

Смола ва асфальтенларни айрим нефтлардаги миқдори

Нефть конлари	Асфальтенлар	Нейтрал смолалар	Ҳажми
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
Учқизил (Ўзбекистон)	3,9	34,8	38,7
Хаудог (Ўзбекистон)	8,2	33,0	41,2
Кизил – Тумшук (Ўзбекистон)	5,7	38,7	44,4

Смоласимон–асфальтен моддаларни ўрганиш ва миқдоран аниқлашда биринчи навбатда асфальтенлар ажратилади. Бунда енгил бензинда эритмадан улар чуқмага тушадилар. Нейтрал смолаларни ажратиш олиш учун ўрганилаётган намуна адсорбент (силикагел) билан аралаштирилади. Юқорирок сирт актив модда сифатида смолалар адсорбент юзасида бошқа компонентларга нисбатан мустаҳкамрок ушланиб қолади.

Нейтрал смолалар– енгил бензин, нефть мойлари ҳамда бензол, эфир ва хлороформда яхши эрийди.

Нефть дистиллатларидан ажратиш олинган смолалар суюқ ва ярим суюқ ҳолатда бўлади. Уларнинг нисбий зичлиги 0,99-1,08 гача бўлади. Гетероатомлар (O, S, N) миқдори 3-12% гача ўзгариб туради. Смолалар кучли бўйш хусусиятига эгадир, хом нефть ва дистиллатларнинг туқ ранглири асосан улардаги нейтрал смолалари билан боғлиқдир.

Нейтрал смолаларнинг характерли хусусияти– уларнинг маълум факторлар таъсирида асфальтенларга зичланиш қобилиятидир. Ушбу факторлар куйидагилардир: киздириш, адсорбентлар билан ишлов бериш, сульфат кислота билан ишлов бериш.

Ушбу жараён ҳаво оқимида киздириш натижасида осон кетади. Ҳавосиз юқори ҳароратларга киздирилган нейтрал смолалар эса кокс ҳосил қилади.

7.1.4.2. Асфальтенлар

Асфальтенлар нефтнинг энг юқори молекуляр гетероорганик бирикмаларидир. Ташқи кўриниши бўйича кулранг ёки қора рангли кукунсимон моддалар, уларнинг нисбий зичлиги бирдан юқори, молекуляр оғирлиги 2000 атрофида. Асфальтенлар элемент таркиби бўйича нейтрал смолалардан водороднинг миқдори камлиги билан (1-2% га) ва мос ҳолда углерод ва гетероатомларни кўпроқ миқдори билан фарқланадилар.

Асфальтенлар бензол, CS₂, хлороформ, юқори молекуляр ароматик углеводородлар ва смолаларда эрийди. Енгил бензин, спирт, диэтилэфирда

эримайди. Асфальтенлар қиздирилганда юмшайди, бироқ эриб кетмайди. 300°C дан юқори ҳароратда кокс ва газ ҳосил қилади. Ҳаво оқимида гулдон қиздирилганда сульфат кислота таъсирида асфальтенлар углерод ва кислородга бойиган юқорироқ молекуляр моддаларга зичлашиб, карбенларга айланади. Асфальтенлар ўз кимёвий тузилишларига кўра кучли конденсирилган полициклик ароматик системалар бўлиб, халқалари 5 ва 6 аъзоли гетероциклар билан боғлангандир.

Ҳамма смоласимон моддалар ва айниқса асфальтенлар (карбенлар ва карбоидлар) сурков материаллари сифатига ўта салбий таъсир кўрсатадилар. Улар мойларни рангини ёмонлаштиради, курум ҳосил бўлишини кўпайтиради, мойлаш қобилиятини пасайтиради ва шу кабилар. Шу сабабли, мойли дистиллатларни тайёрлашда энг асосий вазифалардан бири— смоласимон—асфальтенли моддаларни таркибдан йўқотишдир. Шу билан биргаликда смоласимон моддалар қатор қимматли техник хоссаларга ҳам эга бўлиб, нефть битумлари таркибига кирган ҳолда уларга халқ хўжалигида турлича қўлланилишга эга бўлган қолдиқ маҳсулотларни кенг ишлатилишига сабаб бўлади.

Энг асосий ишлатиш йўналишлари: йўлни коплаш, қурилиш ишида гидроизоляция материаллари, тўл ишлаб чиқариш.

7.1.5. Нефть минерал компонентлари

Нефть минерал компонентларига нефтда мавжуд бўлган металллар ва кислоталардан ҳосил бўлган тузлар, металл комплекслари ҳамда коллоид-диспергирланган минерал моддалар қиради. Ушбу моддалар таркибига кирган элементлар кўпинча микроэлементлар деб аталади. Уларнинг умумий миқдори 0,02-0,03% (массавий) дан ошмайди.

Ҳозирги пайтда нефтларда 40 дан ортик турли элементлар (7.11—жадвалга қаранг) топилган бўлиб, уларни 3 гуруҳга ажратиш мумкин:

-ўзгарувчан валентли металллар (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti);

-ишқорий ва ишқорий-ер металлари (Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg);

-галогенлар ва бошқа элементлар (Cl, Br, I, Si, Al, Zn ва бошқалар).

Ушбу элементларнинг қуйи концентрациялари ва уларнинг концентрлаш усулларини йўқлиги аниқлашни ҳамда таркибига кирган бирикмаларни идентификациялашни амалда қилиб бўлмайдиган этиб қўяди. Порфиринлар бундан мустаснодир.

Микроэлементлар таркибини ва концентрацияларини аниқлаш энг асосан нефтни ёки унинг оғир қолдиқларини ёқиб, ҳосил бўлган қулни спектрал таҳлил қилишга асосланган. Сўнгги вақтда микроэлементларни аниқлаш усуллари спектрал таҳлилнинг турли вариантлари, полярографик ва фотометрик таҳлил усуллари ҳисобига бирмунча кенгайтирилди.

Нефтда бошқа элементларга нисбатан таққослаганда сезиларли кўпроқ миқдорларда ванадий ва никель (7.12—жадвал) мавжуддир.

7.11-жадвал

Ҳар хил нефть кулларидаги турли элементларнинг миқдори, нефтга нисбатан % (масс.) да

Элемент	Нефть					
	Тажигали, 0,95% (масс.) S	Караарнин, 2,75% (масс.) S	Узен	Атов, 0,04% (масс.) S	Повар- ков	Белозер, 1,8 % (масс.) S
Na	-	$5,3 \times 10^{-3}$	-	-	-	$2,2 \times 10^{-4}$
Fe	$1,3 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Mg	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-5}$
Ca	$2,6 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-4}$
V	$4,8 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-3}$
Ni	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Si	$2,9 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	-	$3,2 \times 10^{-3}$	-	$2,2 \times 10^{-4}$
Al	$7,9 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	-	$2,2 \times 10^{-4}$	-	$2,2 \times 10^{-4}$
Zn	$1,0 \times 10^{-4}$	-	-	$7,2 \times 10^{-4}$	-	$1,0 \times 10^{-4}$
Co	$3,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-4}$	-	$2,9 \times 10^{-5}$	-	$4,3 \times 10^{-5}$
Sr	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-3}$	-	$1,0 \times 10^{-5}$	-	$3,0 \times 10^{-7}$
Pb	$2,4 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	-	$6,6 \times 10^{-5}$	излари	-
Sn	-	$1,5 \times 10^{-5}$	-	$1,8 \times 10^{-5}$	>>	$1,2 \times 10^{-6}$
Mn	$2,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$
Cu	$4,3 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$
Ti	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	-	$2,0 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-5}$
Cr	$6,0 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-6}$	-	$9,7 \times 10^{-7}$

7.12-жадвал

Нефть таркибидаги ванадий ва никель миқдори
[нефтга нисбатан % (масс.)]

Нефть	Ванадий	Никель
Уст-балик (аралаш)	0,01200	-
Ғарбий – сургут	0,01700	0,00230
Самотлор	0,00180	-
Совет (аралаш)	0,00013	-
Долин	0,00035	-
Битков	0,00023	-
Арлан (товар)	0,01500	0,00490
Туймазин	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
Атов	0,00380	0,00080
Белозер	0,00200	0,00050

Нисбатан кўпроқ ванадий олтингургуртли-, никель эса азотга бой кам олтингургуртли нефтларда бўлиши аниқланган. Ушбу металллар парафинли комплекслар таркибига кириб, нефтнинг смоласимон – асфальтенли қисмидан концентрлаб ва ажратиб олинishi мумкин. Ванадий асосан асфальтенларда концентрланган бўлиб, смолаларда ҳам нефтни мой ва ундан енгилроқ фракцияларида порфиринли комплекслар кўринишида топилган. Никель асосан смолаларда, порфиринли комплекслар кўринишида концентрланади. Аммо, порфиринли комплекслар таркибига кирувчи ванадий ва никеллар нефтдаги микдорнинг бор-йўғи 4–20% ини ташкил қилади.

Ушбу металллар нефть компонентлари бўлмиш порфиринлар, нопорфирин типдаги бирикмалар билан турли комплекс бирикмалар ҳосил қилиши мумкин. Бу бирикмалар сирка ва водород бромид кислоталари аралашмасида мос ҳолда енгил ва жуда қийин парчаланадилар. Бестужев маълумотларига кўра, агарда порфиринлар таркибига қўшимча бир ёки икки конденсирланган ароматик халқалар кирса, бундай бирикмалар кислоталар таъсирига инерт бўлади.

Айрим изланувчилар ванадий нефтни таркибига смоласимон–асфальтен қисмига кирган олтингургуртли ва конденсирланган ароматик бирикмалар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиши мумкин.

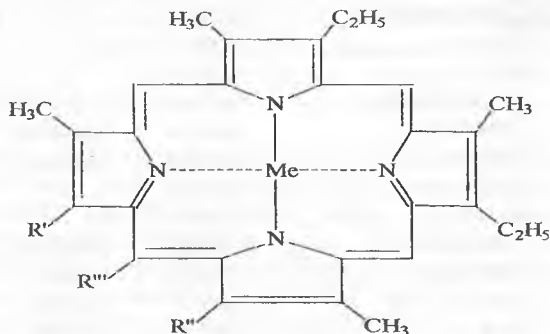
Порфирин скелетидаги радикал ёки металлларни сони ва табиатига боглиқ ҳолда ажратиб олинган ва ўрганилган порфиринлар 4 типга: этиопорфирин, филлопорфирин, дезоксофиллоэритроэтиопорфирин (дрер), родопорфиринларга бўлинади. 7.28-жадвалда ушбу 4 типга бўлинган алкил ҳосилалари структураси кўрсатилган порфиринлар келтирилган.

7.13-жадвал

Бестужев маълумотлари бўйича порфиринлар таркибига кирган турли тип радикаллар

Ҳолати	Порфирин			
	этио-	филло-	дрер-	родо-
R ^I	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ COOH	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ COOH
R ^{II}	C ₂ H ₅	H	CH ₃	COOH
R ^{III}	H	CH ₃	CH ₃	H

Порфирин ядросининг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин.



Нефть ёшини ва уни жойлашиш чуқурлигини ошиши билан ванадилпорфиринларнинг йиғма микдорлари камаяди ва улардаги алкилпорфиринларнинг улуши ортади.

Нефть микроэлементларини ўрганиш - унинг генезиси ҳақида тушунча олишда алоҳида қизиқиш уйғотади. Порфиринларни реликт компонентлардан деб ҳисоблаш қабул қилинган бўлиб, нефть таркибига ўсимлик ва ҳайвонот олаmidан кам ўзгарган кўринишида ўтган. Порфиринга ўхшаш комплекслар хлорофилл ва гем каби биологик модда молекулалари таркибига кириши маълум. Ҳақиқатда ушбу бирикма комплекслари таркибига никель ва ванадий эмас, балки магний ва темир ҳам киради. Шунинг учун, ванадий ва никель иккиламчи келиб чиқишга эга деб ҳисоблайдилар, бироқ улар нефть таркибига уни бошланғич ҳосил бўлиш босқичларида сув ости чириндилар босқичида ёки «оналик» моддани нефтга ўтишида кириб қолганлар.

Нефтда ўсимлик ва ҳайвонларга характерли кўпгина элементларни бўлиши ҳам уни генетик қон-қариндошлигининг тасдиғидир.

Нефтда қайси микроэлемент қанча микдорда бўлишини ўрганиш уни қайта ишлаш муаммоларининг қандай ечилишида ҳам аҳамият касб этади. Кўпгина металллар ва биринчи навбатда, ванадий ҳамда никель катализаторлар учун захарлардир. Шу сабабли, катализаторларни тўғри танлаш учун ва уларни захарланишдан ҳимоя қилиш учун, ушбу элементларнинг хом-ашёдаги микдорини билиш лозим. Ундан ташқари, сезиларли микдорда ванадий бўлган қозон ёнилғилари ёнганда ванадий (V) оксиди ҳосил бўлиб, аппаратурани коррозиясига сабаб бўлади.

**VIII БОБ. НЕФТЬ ВА НЕФТЬ ФРАКЦИЯЛАРИНИ САНОАТДА
ҚАЙТА ИШЛАШ КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАРИ**

8.1. Нефть ва нефть маҳсулотларининг саноат термик жараёнлари

Нефтни термик қайта ишлаш асосий жараёнлари қуйидагилардир:

1. Термик крекинг.
2. Пиролиз.
3. Кокслаш.

Термик жараёнларни олиб бориш шароитига қараб хом-ашё турли агрегат ҳолатда бўлиб қолиши мумкин. Пиролиз жараёнида реакциялар газ фазалда амалга оширилади, нефть қолдиқларини кокслаш жараёни эса суюқ фазалда кетади, оғир хом-ашёни термик крекингда эса газ ва суюқ фазалар биргаликда мавжуд бўлиши мумкин.

8.1.1. Термик крекинг

Нефтни қайта ишлаш оғир қолдиқларини термик крекинг қуйидаги маҳсулотлар олиш учун амалга оширилади: автомобиль бензини (ҳозирда ушбу жараён эскирган); курум ишлаб чиқариш учун хом-ашё бўлган юқори ароматлаштирилган газойл; кокс ишлаб чиқариш учун крекинг қолдиқ; кам қовушқоқликка эга бўлган мазут ёқилгиси.

Жараён 470–530⁰С, 2–7 МПа босимда олиб борилади. Автомобиль бензинини олиш учун хом-ашё сифатида нисбатан енгил нефть фракциялари (200–350⁰С) ишлатилади. Кам қовушқоқликка эга бўлган қозон ёқилгиси ҳамда курум ва кокс олиш хом-ашёси сифатида нефть қолдиқлари бўлмиш ярим гудрон ва гудронлар хизмат қилади.

Термик крекингнинг асосий маҳсулотлари қуйидагилар: углеводород гази, крекинг–бензин, керосин–газойл фракцияси, термогазойл ва крекинг–қолдиқ .

Углеводород гази

Таркибида кўп миқдорда тўйинмаган углеводород бўлган термик–крекинг гази нефть кимёсида нефткимё хом-ашёси сифатида ишлатилади (жадвалга қаранг).

Термик крекинг жараёнида максимал миқдорда крекинг–қолдиқ (I) ва термогазойл (II) олишда ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг миқдори (% да) қуйида келтирилган:

Маҳсулотлар номи	I	II
Углеводород гази	2,5	9,0
Стабиллаш головкаси	3,4	3,0
Крекинг – бензин	14,2	25,0
Керосин – газойл фракцияси	3,9	-
Термогазойл	-	22,0
Крекинг – қолдиқ	74,4	39,0
Иўкотишлар	1,6	2,0

Хом-ашё сифатида гудрон ва каталитик газойл аралашмаси ишлатилади.

Крекинг – бензин

Бензин қуйи кимёвий стабиллиги ва юқори бўлмаган октан сони (66-68 мотор усули бўйича) билан характерланади.

Крекинг бензинини автомобиль бензинини компоненти сифатида ишлатиш учун уни қўшимча стабиллаш лозим.

Керосин-газойл фракцияси

Керосин-газойл фракцияси (200-350⁰С) флот мазутининг қимматли компонентиدير. У гидротозалангандан сўнг дизель ёқилгиси компоненти сифатида ҳам қўлланилиши мумкин.

Термогазойл

Термогазойл техник углерод ишлаб чиқаришда хом-ашёدير.

Крекинг – қолдиқ

Крекинг қолдиқ (350⁰С дан юқори фракция) қозон ёқилгиси сифатида ишлатилади. У тўғридан-тўғри ҳайдаб олинган мазутга нисбатан юқорирок ёниш иссиқлигига ва куйроқ қотиш ҳароратига ва қовушқоқликка эгаллиги билан характерланади.

8.1.2. Пиролиз

Углеводород хом-ашёсининг пиролизи жараёни асосан қуйи алкенларни олишга бағишланган бўлиб, жараён 700-1000⁰С ҳароратда ва атмосфера босимига яқин босимда олиб борилади.

Этилен олиш учун оптимал хом-ашё этандир. Этиленнинг миқдори ушбу жараёнда 80% (масс.) га етади. Этиленнинг кўп миқдори пропан пиролизида 47% (масс.) ва бутан пиролизида 45% (масс.) олинади. Тармоқланган алканларнинг пиролизида кўпроқ пропилен ҳосил бўлади. Юқори ҳароратда алкен ва метилацетиленлар ҳам ҳосил бўлади. Қуйи алкенларнинг миқдори циклоалкан ва аренларнинг пиролизида юқори эмас.

Этилен ишлаб чиқариш саноат шароитларида асосан индивидуал бирикмалар эмас, балки нефть фракциялари ишлатилади. Этилен билан биргаликда C₃-C₄ алкенлар, кўп миқдорда суюқ маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлиб, таркибида алкенлар, циклоалкенлар, C₅ ва ундан юқори алкадиенлар ҳамда C₆-C₈ аренлар ва бошқа компонентлар ҳосил бўлади.

Бензинлар пиролизида ҳосил бўладиган маҳсулотлар кенг ораликда ўзгариб туриши 8.1-жадвалда кўрсатилган (% масс.).

Бензин пиролизидида ҳосил бўладиган маҳсулотлар

Маҳсулотлар номи	Миқдори (% масс.)
Этилен	22-32
Пропилен	10-17
C ₄ – фракция	5-12
Аренлар	6-13

Тўғридан-тўғри ҳайдаб олинган бензин ресурслари етишмаганлиги боис на нархларнинг узлуксиз ўсиши оқибатида пиролиз хом-ашёси сифатида кўпчилиги давлатларда керосин-газойл фракцияси (170-380⁰C) қўлланилмоқда.

Газойлларнинг пиролизидида ҳосил бўладиган маҳсулотлар миқдори 8.2-жадвалда келтирилган.

Газойлнинг пиролизидида ҳосил бўладиган маҳсулотлар

Маҳсулотлар номи	Миқдори (% масс.)
Этилен	16 – 23
Пропилен	15
Суюқ маҳсулотлар	~50

Ҳозирда пиролиз жараёни учун янада оғирроқ бўлган хом-ашёни ишлатиш тенденцияси кузатилмоқда.

8.1.3. Коклаш

Коклаш жараёнининг мақсади – нефть кокси ва кенг фракцион таркибли дистиллат олишдир.

Нефть коксини олиш учун хом-ашё сифатида қуйидагилар ишлатилиши мумкин: бензинсизланган нефть, бирламчи қайта ишлаш қолдиқлари–мазутлар, ярим гудронлар, гудронлар; иккиламчи келиб чиқиш маҳсулотлари–крекинг қолдиқлар, каталитик крекинг оғир газойллари, пиролиз смолалари ҳамда табиий асфальтлар ва мой ишлаб чиқариш жараёни қолдиқлари (асфальтлар, экстрактлар).

Коклашнинг саноат жараёнлари 3 типга бўлинади:

1. Даврий;
2. Ярим узлуксиз;
3. Узлуксиз.

Коклаш даврий усулининг қўлами ва техник расмийлаштирилиши – нефтни қайта ишлаш замонавий талабларига мос келмай қолди.

Кокслашнинг узлуксиз усули эса ҳозирча тажриба-саноат босқичида турибди. Ҳозирда энг кўп тарқалган ярим узлуксиз саноат жараёни – аста–секин кокслаш қурилмаларида амалга оширилади.

Нефть қолдиқларини аста–секин кокслаш $505\text{--}515^{\circ}\text{C}$ ҳароратда, $0,2\text{--}0,3$ МПа босимда олиб борилади. Кокслаш натижасида нефть коксидан ташқари газ, бензин, ўрта ва оғир кокс дистиллатлари ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган маҳсулотларнинг миқдори ва сифати хом-ашёнинг кимёвий ва фракцион таркибига ва кокслаш шароитларига боғлиқдир.

Нефтнинг бирламчи қайта ишлаш қолдиқларидан олинган кокс миқдори $15\text{--}25\%$ (масс.) ни, иккиламчи маҳсулотлардан олингани эса $30\text{--}35\%$ (масс.) ни ташкил қилади.

Кокс билан биргаликда кўп миқдорда қимматли суяқ ва газ ҳолидаги маҳсулотлар ҳосил бўлади. Уларнинг йиғма миқдори хом-ашёга нисбатан ҳисоблаганда 70% (масс.) га етади. Кокслаш жараёнининг энг катта эффективлиги ҳосил бўлаётган ҳамма маҳсулотларни ўз ўрнида тўла ишлатилганда кузатилади.

Углеводород таркиби бўйича аста–секин кокслаш газлари термик крекинг газлариникига яқин бўлиб, нефткимёвий синтез учун хом-ашё бўлиб хизмат қилиши мумкин.

Кокслаш бензини қуйи сифатли (мотор усули бўйича октан сони $60\text{--}67$, олтингугурт миқдори $1\text{--}2\%$) бўлгани учун уни ишлатишдан олдин тозаланиши ва бошқа жараёнларни ўташи лозим. Уни гидротозалаш ва каталитик риформингга учратиш лозим. Кокслаш бензини таркибида тўйинмаган углеводородларнинг кўплиги ($37\text{--}60\%$) – уни нефткимё ишлаб чиқаришлар (масалан, оксосинтез) да ўта қадрли хом-ашё қилиб қўяди.

Керосин–газойл фракцияси газ–турбина ва мотор ёқилгиларининг компоненти сифатида, каталитик крекинг ва курум ишлаб чиқариш хом-ашёлари сифатида қўлланилади.

8.2. Нефть углеводородлари ва табиий газнинг термокаталитик ўзгаришлари

8.2.1. Каталитик крекинг

Каталитик крекингда углеводород реакциялари занжирли карбокатион механизми бўйича кетади. Крекинг билан бирга углеводородлар жараён шароитларида алкиллаш, изомеризация, полимеризация, гидрирлаш ва деалкиллаш реакцияларига киришади.

Юқори октанли бензинлар ва юқори концентрацияли пропан–пропилен ҳамда бутан – бутилен фракциялари олиш мақсадида турли типдаги дистиллат ва қолдиқ хом-ашёлар каталитик крекинг қилинади.

8.2.1.1. Саноатда каталитик крекинг

Жараённинг мақсадли вазифаси – $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ оралиқда ҳайдаладиган хом-ашёдан юқори октанли бензин олишдан иборат. Бензин билан бирга ўртача дистиллат фракциялар – газойллар ва бутан–бутиленни юқори миқдорда сақловчи газ ҳосил бўлади.

Каталитик крекинг 450-525⁰С атмосфера босимига яқин (0,06-0,14 МПа) босимда алюмосиликат катализатори иштирокида олиб борилади.

Каталитик крекинг маҳсулотларининг миқдори ва сифати қайта ишланаётган хом-ашё ва катализаторнинг тавсифига ҳамда жараённинг режимига боғлиқдир. Каталитик крекинг қурилмаларида ёғлиқ газ, ностабил бензин, енгил ва оғир каталитик газойл оинади. Айрим ҳолларда лигроин ажратиб олиш ҳам кўзда тутилади.

Углеводород газы 80-90% C₃-C₄ фракциядан иборат бўлиб, ажратиб олингандан сўнг алкиллаш, полимерлаш жараёнларида, этилен, пропилен, бутадиең, изопрен, полиизобутилен, сирт-актив моддалар ва бошқа нефткимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Бензин фракцияси (қайнашнинг бошланиши-195⁰С)- автомобиль ва авиация бензини компоненти сифатида қўлланилади. Унинг таркибига аренлар - 20-30% (масс.), циклоалканлар- 8-15% (масс.) ва алканлар- 45-50 % (масс.) киради. Фракциянинг октан сони 78-85 (мотор усули бўйича) ни ташкил этади.

Енгил газойл (Қ.Б. 175-200⁰С-Қ.О. 320-350⁰С)- дизел ёқилғисини компоненти сифатида, курум ишлаб чиқаришда хом-ашё сифатида, ҳамда мазут олишда суюлтирувчи сифатида ҳам қўлланилади. Парафин хом-ашёдан олинган енгил каталитик газойлнинг цетан сони 45-56, нафтен - ароматикники эса 25-35.

Оғир газойл - каталитик крекинг қолдиқ маҳсулоти. Мазут таёйрлашда ва курум ишлаб чиқаришда, термик крекингда ва кокслашда хом-ашё сифатида ишлатилади.

Каталитик крекингнинг термикдан асосий афзалликлари- катализатор иштирокида реакция тезлигининг юқорироқ бўлиши ва олинандиган маҳсулотларнинг кадрлиги.

Қуйида каталитик ва термик крекинг жараёнларини нисбий баҳолаш натижалари берилган.

8.3-жадвал

Термик ва каталитик крекинг кўрсаткичларини таққослаш

Кўрсаткичлар	Термик крекинг	Каталитик крекинг
Жараён шароитлари: харорат, °С босим, МПа	470 - 540 2,0 - 7,0	450 - 525 0,06 - 0,14
Маҳсулотлар тавсифи: газ бензин енгил газойл	Асосан C ₁ -C ₂ фракция Анчагина миқдорда нормал тузилишли алканлар, алкенлар ва диенларни ўз ичига олган	Асосан C ₃ -C ₅ фракция Тармоқланган алканлар ва аренларни ўз ичига олган Полициклик аренларга бой
Реакциялар механизми	Радикал - занжирли	Карбакатионли, занжирли

8.2.2. Каталитик риформинг

Каталитик риформинг жараёнининг илмий асослари XX асрнинг бошида йўлга қўйилган. 1911 йили Зелинский олти аъзоли циклоалканларни аренларга ёнаки реакцияларсиз платинали ва палладийли катализаторларда дегидрирлашни амалга ошириш мумкинлигини кўрсатди. Шу йилнинг ўзида Ипатьев ушбу реакцияни оксидли металл катализаторда амалга оширди. 1936 йили бир вақтнинг ўзида собик Иттифокда алканларни аренларга дегидроциклизация реакцияси очилди: Молдавский ва Камушерлар ушбу реакцияни хром оксидида 450-470⁰С да; Казанский ва Платэ-жараённи активланган кўмирдаги платина катализатори ва 304-310⁰С ҳароратда амалга оширдилар.

8.2.2.1. Саноатда каталитик риформинг

Саноатда риформинг бензин фракцияларининг октан сонини оширишга ва қимматли нефткимёвий синтез хом-ашёси бўлган аренларни олишда ишлатилади.

Жараён водород сақловчи газ [70-90% (ҳажмий) H₂, қолганлари углеводородлар] муҳитида қуйидаги шароитларда амалга оширилади:

ҳарорат 480-540⁰С;

босим 2-4 МПа;

хом-ашёни бериш ҳажмий тезлиги 1-3с⁻¹;

циркуляция қилинаётган водород-сақловчи газ миқдорини хом-ашёга нисбати 600-1800 м³/м³.

Каталитик риформинг хом-ашёси сифатида одатда нефтни бирламчи ҳайдаш бензин фракциялари ишлатилади. Риформинг хом-ашёсининг фракцион таркиби жараённинг мақсадга мувофиқ маҳсулоти билан белгиланади. Агар жараённинг мақсади-индивидуал аренлар бўлса, бензол, толуол ва ксилоллар олиш учун, мос ҳолда, С₆(62-85⁰С), С₇(85-105⁰С) ва С₈(105-140⁰С) углеводород сақловчи фракциялар ишлатилади. Агар жараён юқори октанли бензин олиш мақсадида амалга оширилса, хом-ашё сифатида С₇-С₉ углеводородларга мос келган 85-180⁰С фракция ишлатилади. Риформингнинг бифункционал катализаторида кетадиган реакциялар натижасида бензин таркибида кўпроқ ароматик углеводородлар ҳосил бўлиши ва йиғилиши билан боғлиқ чуқур ўзгаришлар содир бўлади.

Ароматик углеводородлар ҳосил бўлиш реакциялари:

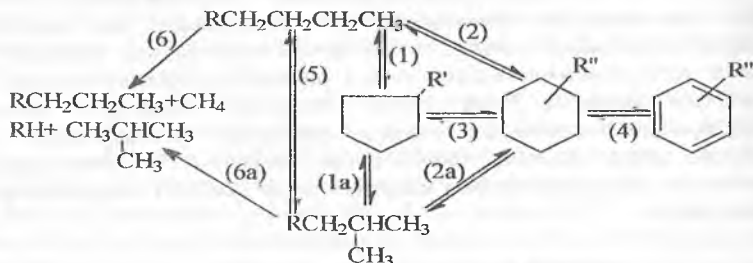
- циклогексан ва унинг гомологларини дегидрирлаш;
- циклопентан гомологларининг изомеризацияси ва сўнг дегидрирланиши;
- парафинларнинг дегидроциклизацияси.

Иккинчи гуруҳ – гидрокрекинг ва изомеризация реакциялари:

- парафинлар ва нафтенларнинг гидрокрекинги;
- парафинларнинг гидрогенолизи;
- парафинларнинг изомеризацияси;

- ароматик углеводородларнинг изомеризацияси;
- бензол гомологларини деалкиллаш.

Риформингнинг асосий реакциялари ва улар орасидаги ўзаро боғлиқлик куйидаги схема бўйича ифодаланиши мумкин:



Биринчи босқич парафинларнинг дегидроциклизацияси– циклни туташтириш ва алкилциклопентанлар (1) ёки алкилциклогексанлар (2) ни ҳосил қилишни ўз ичига олади. Алкилциклопентанлар изомеризациясида – ҳалқанинг кенгайиши (3) оқибатида ҳам алкилциклогексанлар ҳосил бўлади. Ўзгаришларнинг охириги фазаси– алкилциклогексанларнинг ароматик углеводород ҳосил қилиб дегидрирланишидир.

Нормал парафинлар изомерланади (5) ва изопарафинларнинг кейинги ўзгаришлари нормал парафинларникига ўхшаб аналогик ҳолда амалга ошади. Парафинлар дегидроциклизациясида реакцияга киришган 1 моль хом-ашёга нисбатан 4 моль водород ҳосил бўлади. Парафинлар ўзгаришининг бошқа йўли (6) – нордон марказларда карбоний – ион бўйича афзалроқ пропан ва бутанлар ҳосил қилиб крекинг ва катализаторнинг металл марказларида афзалроқ метан ҳосил қилиб парчаланиши (гидрогенолиз) дир.

Нафтен ва парафин углеводородлардан ароматик углеводородлар ҳосил бўлишига олиб келувчи риформингнинг энг муҳим реакциялари иссиқлик ютилиши билан кетади. Гидрокрекинг ва гидрогенолиз реакциялари экзотермик, парафин ва нафтенларнинг изомеризациялари 0 га яқин иссиқлик эффектига эга.

8.4-жадвал

Углеводородларнинг детонацияга турғунлиги

Углеводородлар	Октан сон			1,6 г/л ТЭҚ ли «бой» аралашма сортлиги
	Мотор усули		Изланиш усули, ТЭҚ қўшилмаган	
	ТЭҚ қўшилмаган	1,6 г/л ТЭҚ ли		
1	2	3	4	5
АЛКАНЛАР				
Бутан	92	-	94	150
Изобутан (2-метилпропан)	99	-	101	160

1	2	3	4	5
Пентан	62	83	62	2
Изопентан (2-метилпентан)	90	-	92	142
Гексан	25	-	25	-100
Изогексан (2,2-диметилбутан)	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 (2,2,3-триметилбутан)	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
АЛКЕНЛАР				
Пропен	85	-	101	-
2-Пентен	80	-	98	-
2-Гексен	78	-	89	-
2-Метил-2-гексен	79	-	90	-
2,2,4-Триметил-1- пентен	86	-	103	-
2-Октен	56	-	56	-
ЦИКЛОАЛКАНЛАР				
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
о-Ксилол	100	101	100	-15
м-Ксилол	103	105	100	265
п-Ксилол	103	105	100	265
Кумол (изопропилбензол)	99	102	108	280

Нафтен ва парафин углеводородларнинг ароматик углеводородларга айланиш реакциялари қайтар бўлиб, мувозанатли ўзгаришлар чуқурлиги ҳарорат ва илк углеводородлар молекуляр массаларининг ўсиши билан орттирилади.

Риформингнинг асосий маҳсулотлари – водород сақловчи газ ва сутан фракция – юқори октанли риформатдир (8.4-жадвалга қаранг). Қисман водород циркуляцияланаётган водород сақловчи газдаги йўқотишлар ўрнини тўлатишга ишлатилади. Водороднинг кўпроқ қисми нефть маҳсулотларини гидрокрекинг ва гидротозалаш қурилмаларига йўналтирилади. Платинали катализатордан риформинг жараёнидаги 90% (ҳажмий) концентрацияли техник водороднинг салмоғи 0,7-1,5% (ҳажмий) ни ташкил этади.

Барқарорлаштириш орқали водород сақловчи газдан курук газ (C_1-C_2 ёки C_1-C_3) ва суюлтирилган газлар (C_3-C_4) ҳам ажратиб олинади.

Риформат– автомобиль бензинларини юқори октанли компоненти (мотор суви бўйича октан сони 85 ёки изланиш бўйича 95) дир.

Каталитик риформинг бензини 50-60% (массавий) аренлар, 30% (масс.) га яқин алканлар, 10-15% (масс.) циклоалканлар ва 2% (масс.) дан камроқ тўйинмаган бирикмалардан иборат. Алканлар асосан C_5-C_6 фракцияда мавжуд бўлиб, изотузилишнинг нормалга бўлган юқори нисбатларида ўз аксини топган. Аренлардан C_7-C_9 лар кўпчиликни ташкил этади. Каталитик риформинг бензинларини юқорироқ қурум ҳосил қилувчи аренларнинг юқори миқдорлари туфайли уларни тоза ҳолда автомобиль ёқилгилари сифатида ишлатиб бўлмайди ва шу боис компаундлашга жўнатилади.

Каталитик риформинг бензинларидан органик синтезда ишлатилувчи индивидуал аренлар: бензол, толуол, этилбензол, ксилолнинг ҳамма изомерлари, нафталин, псевдокумол ва айрим бошқа маҳсулотларни ажратиб олиш мумкин. Нефтькимёвий маҳсулот сифатида энг аҳамиятли аренлар бензол, о- ва п-ксилоллар ишлаб чиқарилиши маълум; толуол ва м-ксилоллар эса мавжуд эҳтиёжлардан ҳам анча ортиқ миқдорда ишлаб чиқарилмоқда. Шунинг учун ҳозирги вақтда толуол ва м-ксилоллар асосида қимматли маҳсулотлар ишлаб чиқаришга уринишлар билан биргаликда уларни деалкиллаш, диспропорциялаш ва изомеризациялаш жараёнлари муваффақиятли ривожланаёпти.

8.2.3. Изомеризация

Нормал углеводородларни изомеризацияси алкиллашда қўлланиладиган изобутанни олишда, синтетик каучук хом-ашёси ва бензинни юқори октанли компоненти бўлган изопентанни олишда ишлатилади. Изомеризация катализатори бўлиб алюминий хлорид хизмат қилади. Жараён $120-150^{\circ}C$ ҳарорат ва 0,1 МПа гача босимда олиб борилади. Хом-ашё сифатида пентан, бутан ва бензин фракциялари ишлатилади.

8.2.4. Ёқилги юқори октанли компонентларининг синтези

Тўйинмаган углеводородлар билан изопарафинларни алкиллаш юқори октанли бензин компонентларини олиш мақсадида амалга оширилади. Тўйинмаган углеводородлар сифатида пропилен, бутиленлар, амилсилар; изопарафин углеводородлар сифатида эса изобутан ёки изопентанлар ишлатилади. Масалан, изобутанни бутиленлар билан алкиллаб изооктан олинади.

Алкиллаш реакцияси катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилса 0 дан -10°C гача ҳароратда ёки водород фторид иштирокида бўлса $25-30^{\circ}\text{C}$ да амалга оширилади.

8.2.5. Бензолни алкиллаш

Бензолни тўйинмаган углеводородлар (этилен, пропилен) билан алкиллашда катализатор сифатида фосфат ёки сульфат кислоталар, алюминий хлорид, алюмосиликатлар ва бошқалар хизмат қилади. Жараён қайси катализатор ишлатилишига боғлиқ ҳолда 50 дан 450°C гача ҳарорат ва 1 дан то 3 МПа гача босимда кетади. Бензолни алкиллаш маҳсулотлари синтетик ва қатор кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

8.2.6. Дегидрирлаш

Дегидрирлаш– тўйинган углеводородлардан водород молекуласи тортиб олиниши билан тўйинмаган углеводородларнинг ҳосил бўлиш жараёнидир. Масалан, бутандан–бутилен, бутилендан–бутадиен, изопентандан –изоамилен, изоамилендан-изопренлар. Жараён хромалюминийли катализаторларда $530-600^{\circ}\text{C}$ ҳарорат ва атмосфера босими ёки ундан пастроқ босимда кетади. Дегидрирлаш натижада этилбензолдан стирол, изопропилбензолдан эса α -метилстирол олинади.

8.2.7. Полимеризация

Қуйи молекуляр моддалар– мономерларнинг ўзаро таъсири натижасида юқори молекуляр моддалар– полимерлар олиш жараёни– полимеризациядир. Ушбу жараён пластмассалар, синтетик каучуклар, мойлар ва бошқа маҳсулотлар олишда ишлатилади. Масалан, фосфат кислота катализатори иштирокида пропиленни полимерлаб, ювиш воситаси ишлаб чиқаришда қўлланиладиган пропиленнинг тетрамери олинади.

Пропиленни полимерлаб юқори сифатли пластмасса- полипропилен олинади. Изобутиленни полимерлаб қаттиқ полиизобутилен (молекуляр массаси 200000 га яқин) ёки суюқ полиизобутилен (молекуляр массаси 10000 га яқин) олинади.

8.3. Нефтни қайта ишлашдаги гидрогенизация жараёнлари

8.3.1. Жараёнларнинг синфланиши

Гидрогенизация жараёнлар нефтни қайта ишлашда ва нефть кимёвий маҳсулотлари кўлланилади. Улар юқори октанли барқарор бензинлар олишда, дигель ва кезон ёқилғиларини ҳамда сурков мойларининг сифатини яхшилашда ишлатилади.

Нефткимё саноатида гидрирлаш реакциялари ёрдамида циклогексан ва унинг ҳосилалари, кўпгина аминлар, спиртлар ва қатор бошқа мономерлар олинади.

Охириги пайтдаги гидрогенизация жараёнларнинг тез ривожига товар-нефть маҳсулотлари сифатига қўйилган талабларнинг ошиши, водород ишлаб чиқариш нархининг анча пасайиши ва юқори самарали катализаторларнинг пайдо бўлиши билан боғлиқдир.

Нефтни қайта ишлашда гидрогенизация жараёнлар икки йўналиш бўйича ривожланмоқда: нефть фракцияларини гидротозалаш ва оғир дистиллатлар ҳамда нефть қолдиқларини деструктив гидрирлаш (гидрокрекинг, гидродеалкиллаш).

Гидротозалашда хом-ашёдаги гетероатомли бирикмаларнинг деструкцияси амалга оширилиб, парчаланиш маҳсулотлари водород ёрдамида тўйинтирилади ва водород сульфид, аммиак ва сув ажралиб чиқади.

Гидрокрекингда хом-ашё компонентлари парчаланиб, ҳосил бўлган углеводород бўлакчалари водород билан тўйинтирилади.

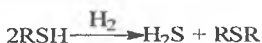
Гидродеалкиллаш— алкил ҳосилалари аренлар ён занжирларининг узилиши ҳисобига борадиган жараён бўлиб, алканлар ва ён занжирсиз аренлар ҳосил бўлади.

8.3.2. Олтингурут сақловчи органик бирикмаларни гидрирлаш

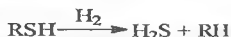
Олтингурут сақловчи бирикмаларни гидрирлаш жараёни нефть маҳсулотларини гидротозалаш жараёни деб ҳам аталиб, бунда S—C боғи узилади, чунки бу боғ энергияси C—C боғиникига нисбатан 1,5 баробар кам. Бундан ташқари, катализатор комплексида MoS₂ юзасида S—C боғи энергияси 23 кж/мол га тенг бўлиб, ушбу комплексидаги C—C боғи энергиясидан 10 марта камдир.

Тиофен ҳосилалари энг қийин гидрирланади. Тиофен, сульфидлар ва меркаптанлар анча энгил гидрирланадилар. Одатда жараён Al—Co—Mo, Al—Ni—Mo катализаторларида 340—420⁰C ва 2,5—6 МПа босимда олиб борилади. Турли тип олтингурутли бирикмалардаги гидрогенизация реакциялари механизмини қуйидагича тушунтириш мумкин:

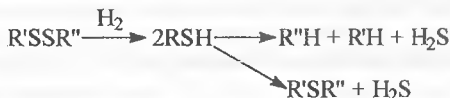
Юмшоқ шароитларда, қуйи босимда меркаптанлар сульфидларгача дегидрирланадилар.



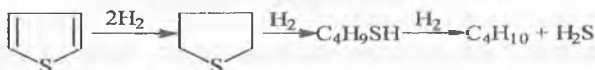
Қаттиқроқ шароитларда гидрогенизация жараёни углеводородлар ҳосил бўлишигача боради:



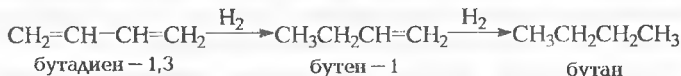
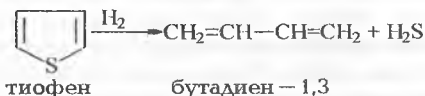
Ўз навбатида сульфидлар ва дисульфидлар тўла гидрирланиб, аввал тиол, сўнгра углеводородлар ҳосил қилади:



Тиофенлар ҳам кетма-кет гидрирланадилар.



Кейинги пайтларда гидрирлаш реакцияси S-C боғи ҳисобига кетиши изланишлар натижасида тўлиқ тасдиқланган бўлиб, бутадиен ҳосил бўлади ва у ўз навбатида гидрирланиб бутилен ва сўнгра н-бутан ҳосил қилади:



Бензиндан ташқари гидротозалашга дизель ва реактив ёқилғилари ҳамда айрим мой турлари ҳам жалб қилинади. Ушбу ҳолда оралиқ маҳсулот бўлган алкенларни гидрирлаш ҳаттоки исталган жараёндир. Ҳозирги вақтда деярли ҳамма нефтни қайта ишлаш заводлари олинаётган нефть маҳсулотларини олтингургуртли бирикмалардан гидротозалаш қурилмаларига эгадир.

8.3.3. Гидрокрекинг

Юқори ҳароратда қайнайдиган дистиллат фракцияларнинг гидрокрекинги рангсиз нефть маҳсулотларини қўшимча миқдорда олиш учун қўлланилади. Жараён 370-420°C ҳарорат ва 14-20 МПа босимда амалга оширилади.

Юқори олтингургуртли мазутларни гидрокрекинг қилиш йўли билан ҳаво атмосферасининг SO₂ билан ифлосланишини камайтириш мақсадида қозон ёқилғисидаги олтингургурт миқдори анчагина пасайишини таъминлаш мумкин.

Гидрокрекинг– юқори босим ва ҳароратларни қўллаш билан характерланувчи водород босими остида нефть хом-ашёсини деструктив қайта ишлаш каталитик жараёндир. Углеводород хом-ашёни чуқур парчалаш ва ҳосил бўлган майда бўлакчаларни гидрирлашдан иборат.

Одатда гидрокрекинг хом-ашёси сифатида оғир нефть дистиллатлари ($t_{\text{қайн}} = 350-500^{\circ}\text{C}$) ва колдиқ фракциялар— ярим мазут, мазут, гудронлар хизмат қилади.

Гидрокрекинг (деструктив гидрирлаш, гидродеалкиллаш) ҳамда гидротозалаш жараёнлари одатда ҳам гидрирлаш ҳам крекинг реакцияларида фазои бўлган бифункционал катализаторлар ёрдамида амалга оширилади. Катализаторларнинг крекинглаш функциясини кислота характерли бирикмалар (алюминий оксиди, аломосиликатлар, цеолитлар) бажариб, реакцияни карбокатион механизми бўйича йўналтиради, гидрирлаш функциясини эса асосан VIII гуруҳ металлари (Fe, Co, Ni, Pt, Pd ва бошқалар) таъминлайди.

8.3.3.1. Гидрокрекинг маҳсулотлари

Гидрокрекинг маҳсулотлари каталитик крекинг маҳсулотларига анчагина ўхшашдир. Улар кўп бўлмаган микдорда метан ва этан сақлайди; C_4 - фракция изобутанга бой, суюқ маҳсулотларда тармоқланган углеводородлар кўпдир.

Каталитик крекингдан фарқли ўларок, гидрокрекинг маҳсулотлари тўйинган характерга эга. C_3 - C_4 фракцияси— пропан ва изобутанлар билан ифодаланган. Ҳосил бўлган бензин ҳам амалда алкенлар сақламайди. Гидрокрекинг газойллари, бутандан ташқари, каталитик крекинг газойлларига нисбатан камроқ ароматлашган. Гидрокрекингда, бир вақтнинг ўзида, нефть фракцияларини олтингугуртдан ва бошқа гетероатомлардан тозалаш ҳам кетади. Шундай қилиб, гидрокрекинг бамисоли ўзида каталитик крекинг, гидрирлаш ва гидротозалашларни мужассамлаштирган.

Гидрокрекингни нефтни қайта ишлаш схемаларига киритиш орқали корхоналар эксплуатациясида тез ўзгарувчанлик таъминланади. Жараён технологик режимини ва суюқ маҳсулотларни ректификация қилиш шароитларини ўзгартириб, бир қурилманинг ўзида қуйида зикр қилинган маҳсулотлар— бензин, реактив ёки дизель ёқилғисининг исталганини олиш мумкин.

8.3.4. Гидротозалаш

Гидротозалаш нефть фракцияларини олтингугуртсизлантириш ҳамда иккиламчи қайта ишлаш маҳсулотларида мавжуд бўлган тўйинмаган углеводородларни водород билан тўйинтириш учун қўлланилади. Ушбу жараён мойлар ва парафинларни якуний тозалаш учун ҳам ишлатилади. Жараён $300-420^{\circ}\text{C}$ харорат ва 3-4 МПа босимда амалга оширилади.

8.3.4.1. Каталитик гидротозалаш жараёни

Гидротозалаш жараёни натижасида олинган бензинда $1,2 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-6}\%$ (масс.), реактив ёқилғида 0,002-0,005% (масс.), дизель ёқилғисида 0,02-0,06% (масс.) микдорда олтингугурт бўлиши лозим.

Гидротозалаш жараёни шароитлари:

t : 340 – 420⁰С.

p : 2,5 – 6,0 МПа.

$V_{\text{к.т.}}$: 1 - 10 соат⁻¹ (ҳажмий тезлик).

H_2 сарфи 0,1 - 1,3% (масс.).

Катализатор – Al-Ni-Mo, Al-Co-Mo ва бошқалар.

8.3.4.2. Дистиллятларни гидротозалаш жараёни

Каталитик гидротозалаш жараёни нефть маҳсулотларини яхшилаш ва барқарорлигини ошириш мақсадида уларни олтингургуртли, азотли, кислородли ва металлорганик бирикмалардан тозалашда қўлланилади. Шу билан биргаликда тўйинмаган ароматик углеводородлар ҳам қисман тўйинадилар. Гидротозалаш учун деярли ҳамма нефть ёқилғилари жалб қилинади. Бу тўғридан-тўғри ҳайдаб ва иккиламчи келиб чиқишга эга бўлган бензин, керосин, реактив ва дизель ёқилғиси, мазут ва вакуум-газойллардир. Жараён сурков мойлари ва парафин компонентларини хидсизлантириш учун ҳам қўлланилади.

Юқорида келтирилган энг аҳамиятли кимёвий жараёнларнинг қисқача тавсифидан кўриниб турибдики, нефтни қайта ишлаш ва нефткимёвий sanoatдаги кимёвий реакциялар режими (босим – атмосфера босимидан то 200 МПа гача, ҳарорат – 100 дан 700⁰С гача) ва ишлатилган катализаторлар билан бир-бирдан анчагина фарқ қилар экан.

АДАБИЁТЛАР

1. Ракеш К. Бхаргава. Нефтегазовые технологии. 2003. № 5.
2. Вчера, сегодня и завтра нефтяной и газовой промышленности России. М.: Химия. 1995.
3. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия. 1989.
4. Абрасимов А.А., Гуреева А.А. Экологические аспекты применения нефтепродуктов. М., Химия. 1997.
5. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия. 1996.
6. Данилов А.М., Емельянов В.Е., Митусова Т.Н. Разработка и производство экологически улучшенных моторных топлив. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим. 1994.
7. Окружнов В.А. и др. Экологические свойства отечественных и зарубежных бензинов и дизельных топлив. Тематический обзор. М.: Информавтотранс. 1995.
8. Емельянов В.Е. Разработка и внедрение автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Дисс. на соискание ученой степени д.т.н. 1998.
9. Lindsan R. // 13 World Petroleum Congress. Buenos Aires. 20-25 oct. 1991.
10. Гуреева А.А., Азев В.С. и др. Топливо для дизелей. Свойство и применение М.: Химия. 1993.
11. Гилсдарф Н.Л. Труды конференции ЮОПи по нефтепереработке. 14-15 мая 1997. Москва.
12. Левинтер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработка нефти. М.: Химия. 1992.
13. Абросимов А.А. Экологические аспекты производства и применения нефтепродуктов. М.: Химия. 1999.
14. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости (ассортимент и применение) / Справочник. Под ред. Школьникова В.М. М.: ИЦ Техинформ. 1999.
15. Ашитко С.Г., Карпова Н.М. и др. Нефть, процессы и продукты ее углубленной переработки // Труды ВНИИ НП. 1993. Ч.5. 98 с.
16. Нефти СССР. Справочник. Т.IV. М.: Химия. 1974.
17. Тумаян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника. ООО «ТУМА ГРУПП». 2000.
18. Fuel Science and Technology International. 4 1986 № 3 P.26.
19. Petroleum Technology Quarterly. Winter 1999-2000. P. 261.
20. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976.
21. Черныш М.Е. // Сю. «Нефтегазовый комплекс в годы Великой Отечественной войны» Вып. 2. М. 1995. С.5.
22. Гейте Б., Кетцер Д.ж., Шуйт Г. Химия каталических процессов. М.: Мир. 1981.

23. Письмен М.К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия. 1976.
24. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: Химия. 1983.
25. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа. Ч.2. Уфа. 1997.
26. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. М.: Химия. 1980.
27. Берг Г.А. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. Л.: Химия. 1986.
28. Фукс И.Г. Отечественные научные школы и их роль в становлении химии и переработки нефти. М.: Нефть и газ. 1996.
29. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия. 1997.
30. Обрядчиков С.Н. Технология нефти. Ч. 2. М.: Гостоптехиздат. 1952.
31. Саханен А.Н. Переработка нефти. М.: Гостоптехиздат. 1947.
32. Капустин В.М., Кулес С., Берталусини Р. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. М.: Химия. 1973.
33. Сулимов А.Д. Каталитический реформинг бензинов. М.: Химия. 1973.
34. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический реформинг бензинов. Л.: Химия. 1985.
35. Рудин М.Г., Драбкина А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. Л.: 1980.
36. Пигузова Л.И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия. 1974.
37. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия. 1987.
38. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. М.: Химия. 1983.
39. Ходжиев С.Н. и др. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М.: Химия. 1982.
40. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия. 1992.
41. Грузе В.А., Стивенс Д.Р. Технология переработки нефти. Л.: Химия. 1964.
42. Бандаренко Б.И. Установки каталитического крекинга. М.: Гостоптехиздат. 1958.
43. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия. 1973.
44. Тараканов Г.В. Основы технологии подготовки и глубокой переработки нефтяного сырья // Дисс. на соискание ученой степени д.т.н. 1999.
45. Эйгенсон А.С., Ивченко Е.Г. Органические соединения серы. Т.1. Рига. Зинатна. 1976.
46. Владимиров А.И. Каталитический крекинг с «кипящим» слоем катализатора. Реакторно-регенераторный блок. М.: Нефть и газ. 1992.
47. Крисакова А.Ф. Нефтяной кокс. М.: Химия. 1966.

48. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: Химия. 1985.
49. Лукьянов П.И., Басистов А.Г. Пиролиз нефтяного сырья. М.: Гостоптехиздат. 1962.
50. Гульмисарян Т.Г. Основы сажеобразования // Труды ГАНГ им. И.М. Губкина. 1996.
51. Гульмисарян Т.Г., Гилязетдинов Л.П. Сырье для производства углеродных печных саж. М.: Химия. 1975.
52. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия. 1975.
53. Сюняев Р.З., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия. 1990.
54. Шахназаров А.Р. // В сб. Производство, прокатка и направления нефтяного кокса. Материалы совещания. Омск. 26-27 января 1999. С.8.
55. Petroleum Technology Quarterly. 1998-1999. P.29.
56. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия. 1973.
57. Орачко Д.И. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив. М.: Гостоптехиздат. 1951.
58. Введенский А.А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. М.: Гостоптехиздат. 1960.
59. Хаджаев С.Н., Круглова Т.Ф., Имаров А.К. Производство высокооктановых бензинов // Сб. трудов ГрозНИИ. М.: ЦНИИТЭН Нефтехим. 1986. С.5.
60. Гуреев А.А., Жаров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия. 1981.
61. Каминский Э.Ф. Разработка технологий глубокой переработки нефти для получения моторных топлив с улучшенными экологическими характеристиками // Дисс. д-ра тех. наук. 1996.
62. Хавкин В.А. Разработка технологии гидрогенизационных процессов производства автобензина и реактивных топлив из нефтяных дистиллятов // Дисс. д-ра тех. наук. 1993.
63. Прокопюк А.С. Разработка и внедрение технологии селективного гидрокрекинга бензинов // Дисс. канд. техн. наук. 1996.
64. Князьков А.Л., Есипко Е.А. и др. Материалы I Международного симпозиума «Наука и технология углеводородных систем». М.: РГУ нефти и газа им. Губкина. С.43.
65. Материалы семинара фирмы Луммус. М. 1996.
66. Материалы семинара фирмы ЮОПи. М. 2000.
67. Материалы семинара фирмы Луммус-Шеврон. М. 1995.
68. Осипова Л.Н. и др. В сб. Разработка ОАО «ВНИИ ИП» технологий производства экологически чистых дизельных топлив и автомобильного бензина на предприятиях отрасли по современным требованиям. Материалы совещания. Москва. 21 апреля 1999. С.5.
69. Химические вещества из угля / Под ред. Фальбе Ю.М. М.: Химия. 1980.
70. Азингер Ф. Химия и технология моноолефинов. М.: Гостоптехиздат. 1960.

71. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю. Уголь и природный газ-источники для получения искусственного топлива и химических продуктов. М.: Знание. 1986.
72. Проспект САПР-Нефтехим. 2000.
73. Hydrocarbon Processing. 2000. Nov. P.114.
74. J. Bousquet M. Valas // Large Chemical Plants. 9th Int. Symp. Belgium, Antwerpen 1995. P.241.
75. Levinbuk M.J., Usachev N.J. 3rd World Congr. On Oxide Catalysis. Studies in Surface and Catalysis. San Diego, Elsevier. 1997. V. 110. P.734.
76. David V. Law // Petroleum Technology Quarterly Winter 2001. P.55.
77. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Ч.1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. М.: Химия. 1972. 360 с.
78. Судо М.М. Нефть и горючие газы в современном мире. М.: Недра. 1984. 184 с.
79. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия. 1985. 168 с.
80. Мановян А.К., Хачатурова Д.А., Лозин В.В. Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей. М., Химия. 1984. 240 с.
81. Трегубов А.М. Теория перегонки и ректификации. Баку: Гостоптехиздат, 1946. 400 с.
82. Богомолов А.И., Гайле А.А. и др. Химия нефти и газа / Под ред. Проскурядова В.А., Драбкина А.Е. Л.: Химия. 1981. 359 с.
83. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рошин Ю.Н. Производство парафинов. М.: Химия. 1973. 220 с.
84. Современные методы исследования нефтей. (Справочно-методическое пособие) / Под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Л.: Недра. 1984. 431 с.
85. Татевский В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М.: Гостоптехиздат. 1960. 412 с.
86. Рудин М.Г., Драбкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. М.: Химия. 1980. 328 с.
87. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М.: Химия. 1981. 352 с.
88. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы: Уч. пособие для вузов. М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. 1981. 84 с.
89. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем. Уч. пособие для вузов. М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. 1981. 90 с.
90. Сюняев З.И. Прикладная физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем. Уч. пособие для вузов. М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. 1982. 98 с.
91. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматиздат. 1963. 708 с.
92. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Ластовкина Г.А., Радченко Е.Д., Рудина М.Г. Л.: Химия. 1986. 648 с.

93. Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия. 1982. 584 с.
94. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. М.: Высшая школа. 1983. 240 с.
95. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П. Переработка нефтяных и природных газов. М.: Химия. 1981. 472 с.
96. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов. М.: Химия. 1987. 256 с.
97. Яковлев В.С. Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды. М.: Химия. 1987. 152 с.
98. Голубятников В.А., Шувалов В.В. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности. М.: Химия. 1985. 352 с.
99. Кузьмин С.Т., Липовский В.Н., Смирнов П.Ф. Промышленные приборы и средства автоматизации в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия. 1987. 272 с.
100. Тараканов Г.В., Морозов В.А., Мановян А.К. Промышленное получение дизельных фракций для производства жидкого парафина. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1987. 55 с.
101. Амиров Я.С., Абызгильдин Ю.М., Русанович Д.А., Тищенко В.Е. Вопросы рационального использования отходов нефтепереработки и нефтехимии. Уфа: Баш. кн. изд-во. 1976. 144 с.
102. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. 3-е изд. М.: Химия. 1978. 280 с.
103. Ентус Н.Р., Шарихин В.В. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия. 1987. 304 с.
104. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия. 1989. 272 с.
105. А.К. Мановян. Технология первичной переработки нефти и природного газа. М.: Химия. 2001. 568 с.
106. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия / Перевод с английского. М.: Олимп-Бизнес. 2001. 416 с.
107. Форест Грей. Основы нефти и газодобычи / Перевод с английского. М.: Олимп-Бизнес. 2002. 280 с.
108. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. М.: Олимп-Бизнес. 2001. 224 с.
109. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Под ред. В.Н. Кошелева. М.: Химия. 1998. 448 с.
110. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника. 2001. 384 с.
111. Рекламный проспект национальной холдинговой компании «Узбекнефтегаз». Т.: Н.Х.К Узбекнефтегаз. 2003. 96 с.
112. Холисматов И.С., Хайитов О.Г., Мавлонов А.В. Нефтегаз геологияси ва геокимёси. Дарслик. Т.: ТошДТУ. 2003. 172 б.
113. Туробжонов С.М., Азимов О.Г., Обидов Б.О. Нефткимёвий синтез асослари. Ўқув кўлланма. Т.: ТошДТУ. 2005. 162 б.

114. Туробжонов С.М., Азимов О.Ғ., Обидов Б.О. Кимёнинг махсус боблари. Ўқув қўлланма. Т.: ТошДТУ, 2006. 119 б.
115. Туробжонов С.М., Азимов О.Ғ., Обидов Б.О. Нефткимёвий синтез асослари. Электрон ўқув қўлланма. Т.: ТошДТУ. 2005. 162 б.
116. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. Учебник. М.: Недра. 2000. с. 676.
117. Бағуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. Л.: Химия. 1984. 360с. ил..

МУНДАРИЖА

КИРИШ

1. Ўзбекистон – келажак сари дадил қадам қўймоқда.....	3
2. Дунё бўйича нефть ва газ захиралари.....	3
3. Нефть ва газни қазиб чиқариш ва истеъмол қилиш.....	6
4. Ўзбекистонда соҳа ўсишининг қисқача тарихи.....	8
4.01. Соҳанинг замонавий аҳволи.....	8
4.02. Ўзбекистонда нефть, газ ва газ конденсатини қазиб олиш истиқболлари.....	10
4.03. Газни қайта ишлаш ва ундан маҳсулотлар ишлаб чиқариш.....	10
4.04. Нефть ва газ конденсатини қайта ишлаш, нефть маҳсулотлари ишлаб чиқариш.....	11
4.05. Нефть ва газнинг ҳалқ ҳўжалигида тутган ўрни.....	12
I БОБ. Нефть ва табиий газлар	
1.1. Нефть, газ, конденсатлар ва уларнинг хоссалари.....	15
1.1.1. Нефтнинг физик хоссалари.....	19
1.1.2. Табиий газлар.....	19
1.1.3. Конденсатлар.....	23
1.2. Нефть ва газнинг ҳосил бўлиш назариялари.....	25
1.2.1. Органик назария тарафдорлари.....	25
1.2.2. Нефть ва газнинг ноорганик йўл билан ҳосил бўлишидаги гипотезалар.....	28
1.2.3. Нефть, газнинг ҳосил бўлишидаги микстгенетик назария.....	33
II БОБ. Нефтни синфлаш ва товар нефть маҳсулотларининг тавсифи	
2.1. Табиий энергия ташувчиларни тавсифлаш системалари.....	36
2.1.1. Кимёвий синфлациш.....	37
2.1.2. Технологик синфлациш.....	38
2.2. Нефть ёқилгилари.....	41
2.2.1. Углеводородли газ ёқилгилари.....	43
2.2.2. Бензинлар.....	44
2.2.3. Реактив ёқилгилар (авиацион керосинлар).....	47
2.2.4. Дизель ёқилгилари.....	49
2.2.5. Газотурбина ёқилгилари.....	51
2.2.6. Печъ мансий ёқилгилари.....	51
2.2.7. Буг қозони ёқилгилари.....	52
2.3. Нефть мойлари.....	53
2.4. Қаттиқ нефть маҳсулотлари.....	55
2.5. Махсус қўлланишли бошқа нефть маҳсулотлари.....	58
III БОБ. Нефть ва нефть маҳсулотларининг физик-кимёвий хоссалари	
3.1. Нефть ва нефть маҳсулотларининг физик хоссалари.....	60

3.1.1. Нефть фракцияларининг характеристик қайнаш ҳароратлари.....	60
3.1.2. Ўртача қайнаш ҳарорати.....	61
3.1.3. Зичлик.....	63
3.1.4. Молли масса.....	65
3.1.5. Қовушқоқлик.....	67
3.1.6. Характерли ҳароратлар.....	68
3.1.7. Оптик хоссалар.....	68
3.1.8. Нефть маҳсулотларининг электик хоссалари.....	68
3.1.9. Иссиқлик хоссалари.....	69
3.1.10. Пластик хоссалари.....	69
3.1.11. Критик параметрлар ва келтирилган доимийликлар.....	69
3.1.12. Сиқилувчанлик коэффициенти.....	71
3.1.13. Тўйинган буг босими.....	72
3.1.14. Учувчанлик.....	73
3.2. Нефть системалари фазавий мувозанати.....	77
3.3. Коллоид-дисперс хоссалар.....	78
3.4. Массавий, ҳажмий ва молли таркиб.....	81
3.5. Мотор ёқилгилари ва сурков материалларининг эксплуатацион хоссалари.....	82
3.5.1. Ички ёниш двигателларида ёқилги детонацияси.....	82
3.5.2. Углеводородлар ва ёнилгиларнинг детонацияга турғунлиги.....	93
3.5.2.1. Нормал тузилишли алканлар.....	94
3.5.2.2. Тармоқланган тузилишли алканлар (изопарафинлар).....	95
3.5.2.3. Алкенлар (моноолефинлар).....	95
3.5.2.4. Цикланлар (нафтен углеводородлар).....	96
3.5.2.5. Ароматик углеводородлар.....	97
3.5.3. Углеводородлар ва дизель ёқилгиларининг алангаланиш хусусиятлари.....	97
3.5.3.1. Дизель ёқилгиларининг тез алангаланиши.....	103
3.5.4. Реактив двигателлар ёқилгиси.....	106
3.6. Технологик ва эксплуатацион хоссалар.....	109
IV БОБ. Нефть ва газ таркибини ифодалаш ва аниқлаш усуллари	
4.1. Нефтнинг компонент таркиби.....	110
4.2. Нефтнинг элементли кимёвий таркиби.....	113
4.2.1. Нефтнинг элемент таркибини аниқлаш.....	116
4.3. Нефтнинг гуруҳий кимёвий таркиби.....	117
4.3.1. Бензинларнинг гуруҳ таркиби.....	119
4.3.2. Керосин ва мой фракцияларнинг структура-гуруҳий таркиби.....	120
4.4. Хроматографик усуллар.....	122
4.5. Нефтни фракцияларга ажратиш.....	122
V БОБ. Нефть ва газ таркибининг изланиши ва компонентларни ажратиш олиш усуллари	
5.1. Ҳайдаш.....	125
5.2. Азеотроп ва экстрактив ректификация, экстракция, абсорбция.....	126
5.2.1. Азеотроп ректификация.....	127
5.2.2. Экстрактив ректификация.....	129
5.2.3. Абсорбция.....	130
5.3. Адсорбция.....	132
5.4. Кристаллизация.....	136
VI БОБ. Нефтнинг кимёвий таркиби	
6.1 Нефть алканлари.....	140
6.1.1. Газ ҳолидаги алканлар.....	140
6.1.2. Суюқ алканлар.....	141

6.1.3. Қаттиқ алканлар.....	142
6.2. Алканларнинг физик хоссалари.....	143
6.2.1. Газ ҳолатдаги углеводородларнинг сув билан клатрат бирикмалари.....	145
6.2.2. Мочевина билан комплекслари.....	146
6.3. Алканларнинг асосий реакциялари.....	147
6.4. Нефть циклоалканлари.....	151
6.4.1. Газ конденсат ва куйи фракциялардаги циклоалканларнинг физик хоссалари.....	152
6.4.2. Циклоалканларнинг асосий реакциялари.....	153
6.5. Нефть аренлари ва гибрид бирикмалари.....	157
6.5.1. Умумий маълумотлар.....	157
6.5.2. Аренларнинг физик хоссалари.....	158
6.5.3. Аренларнинг кимёвий хоссалари.....	159
6.5.4. Кондспирланган аренларнинг кимёвий хоссалари.....	163
6.5.5. Гибрид циклоалкан– аренлар.....	165
6.5.6. Аренларнинг нефть кимёвий синтезда ишлатилиши.....	165
6.6. Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган тўйинмаган углеводородлар.....	172
6.6.1. Умумий маълумотлар.....	172
6.6.2. Тўйинмаган углеводородларнинг хоссалари.....	173
6.6.3. Алкенларни ажрағиб олиш.....	174
6.6.4. Алкенларнинг кимёвий хоссалари.....	177
6.6.5. Алкадиенларнинг кимёвий хоссалари.....	179

VII БОБ. Нефтнинг гетероатомли бирикмалари ва минерал компонентлари

7.1. Нефтнинг гетероатомли бирикмалари.....	181
7.1.1. Нефтнинг азот сақловчи бирикмалари.....	181
7.1.2. Нефтнинг олтингугурт сақловчи бирикмалари.....	183
7.1.2.1. Меркаптанилар.....	188
7.1.2.2. Элементар олтингугурт, водород сульфид.....	189
7.1.2.3. Сульфидлар.....	190
7.1.2.4. Тиофанлар.....	192
7.1.2.4. Тиофенлар.....	192
7.1.2.5. Дисульфидлар.....	193
7.1.2.6. Нефтдаги сульфидларнинг термокимёвий ўзгаришлари, оксидланиши.....	194
7.1.2.7. Нефтнинг кислород сақловчи бирикмалари.....	195
7.1.3. Нефть кислоталари.....	195
7.1.3.1. Феноллар.....	195
7.1.3.2. Эфирлар.....	195
7.1.4. Нефтнинг смолали – асфальтенли моддалари.....	196
7.1.4.1. Нейтрал смолалар.....	196
7.1.4.2. Асфальтенлар.....	197
7.1.5. Нефть минерал компонентлари.....	198

VIII БОБ. Нефть ва нефть фракцияларини саноатда қайта ишлаш кимёвий жараёнлари

8.1. Нефть ва нефть маҳсулотларининг саноат термик жараёнлари.....	202
8.1.1. Термик крекинг.....	202
8.1.2. Пиролиз.....	203
8.1.3. Кокслаш.....	204
8.2. Нефть углеводородлари ва табиий газнинг термокаталитик	

Ўзгаришлари.....	205
8.2.1. Каталитик крекинг.....	205
8.2.1.1. Саноатда каталитик крекинг.....	205
8.2.2. Каталитик риформинг.....	207
8.2.2.1. Саноатда каталитик риформинг.....	207
8.2.3. Изомеризация.....	210
8.2.4. Ёқилги юқори октанли компонентларининг синтези.....	211
8.2.5. Бензолни алкиллаш.....	211
8.2.6. Дегидрирлаш.....	211
8.2.7. Полимеризация.....	211
8.3. Нефтни қайта ишлашдаги гидрогензация жараёнлари.....	212
8.3.1. Жараёнларнинг синфланиши.....	212
8.3.2. Олтингугурт сакловчи органик бирикмаларни гидрирлаш.....	212
8.3.3. Гидрокрекинг.....	213
8.3.3.1. Гидрокрекинг маҳсулотлари.....	214
8.3.4. Гидротозалаш.....	214
8.3.4.1. Каталитик гидротозалаш жараёни.....	214
8.3.4.2. Дистиллятларни гидротозалаш жараёни.....	215
Адабиётлар.....	216

АЗИМОВ АБИД ГАНИЕВИЧ

ТОЖИМУХАМЕДОВ ҲАБИБУЛЛА САЙФУЛЛАЕВИЧ

АХМЕДОВ УРАЛ ЧОРИЕВИЧ

НЕФТЬ КИМЁСИ АСОСЛАРИ

(Ўқув қўлланма)

Мухаррир: Ахмеджанова З.

Босишга рухсат этилди. 13.02.13 й. Бичими 60×84 1/16. «Ризограф» тезкор босма усулида босилди. Напшиёт ҳисоб тобоғи 17,5. Шартли босма тобоғи 23,5. Адади 100 нусха. Баҳоси шартнома асосида. Буюртма № 55.

"Университет" напшиети. Тошкент-100174. Талабалар шаҳарчаси.

ЎЗМУ пинг бинноси.

ЎЗМУ босмаҳонасида босилди.

