

O'ZBEKISTON FAYLASUFLARI
MILLIY JAMIYAT

ISBN 978-9943-391-84-0



9 789943 391840

TABIIY ENERGIYA TASHUVCHILAR VA UGLERODLI MATERIALLAR KIMYOVIIY TEXNOLOGIYASI



TOSHKENT – 2014

36.074.33(70)
T-12

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

A.S. Maksumova, B.M. Abduraimov, F.A. Pulatova

**TABIIY ENERGIYA
TASHUVCHILAR VA
UGLERODLI MATERIALLAR
KIMYOVIY TEXNOLOGIYASI**

Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan
5320400 – «Kimyoviy texnologiya» ta'lim yo'nalishi
talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan

O'zbekiston faylasuflari milliy jamiyati nashriyoti
Toshkent – 2014



UO'K: 66.074.33(075)

KBK: 24.5

T 12

Maksumova A.

T 12 Tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallar kimyoviy texnologiyasi: darslik / A.S. Maksumova, B.M. Abduraimov, F.A. Pulatova. O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi — Toshkent: O'zbekiston faylasuflari milliy jamiyati nashriyoti, 2014. — 256 b.

UO'K: 66.074.33(075)

KBK: 24.5

Taqrizchilar:

A.S. Rafikov — kimyo fanlari doktori, professor,

R.S. Sayfutdinov — texnika fanlari doktori, professor

Mazkur darslikda erkin uglerodning tabiiy va sintetik shakllari, qattiq tabiiy energiya tashuvchilar, suyuq va gazsimon energiya tashuvchilar, ularning kelib chiqishi, fizik-kimyoviy xossalari, sinflanishi haqidagi ma'lumotlar keltirilgan. Qattiq tabiiy energiya tashuvchilarning kimyoviy qayta ishlash jarayonlari, neftni qayta ishlashdagi termik va katalitik jarayonlar, uglerod oksidi va sintez gaz asosidagi sintez usullari yoritilgan.

Darslik oliy o'quv yurtlarining kimyo-texnologiya yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan talabalar uchun mo'ljallangan bo'lib, magistrantlar va ushbu sohada ishlovchi ilmiy xodimlar foydalanishlari mumkin.

ISBN 978-9943-391-84-0

© O'zbekiston faylasuflari milliy jamiyati nashriyoti, 2014

KIRISH

Mustaqil Respublikamizning kimyo, ko'mir, neft va gazni qayta ishlash sanoati korxonalari eng zamonaviy texnologik qurilmalar, uskunalar bilan jadal sur'atlarda qayta jihozlanib, yangilari barpo qilinmoqda. Prezidentimiz I.A. Karimovning tashabbusi bilan yoqilg'i-energetika sanoati tez rivojlanib borayapti. Respublikada uglevodorod xomashyolarining umumiy zaxiralari: gaz — 1828 mlrd m³ (bashoratlar bo'yicha 2970 mlrd m³); kondensat — 136 mln tonna (bashoratlar bo'yicha 175 mln tonna); neft — 103 mln tonna (bashoratlar bo'yicha 145 mln tonna)ni tashkil etadi. Shuningdek, 20 dan ortiq toshko'mir konlari aniqlangan bo'lib, ularning umumiy zaxiralari 3499 mln tonnani tashkil etadi. Ularning sanoat ahamiyatiga molik bo'lgan zaxiralari Angren, Sharg'un va Boysunda joylashgan. Angren toshko'mir konining zaxirasi 1885 mln tonna bo'lib, undan yiliga ochiq holda 5 mln tonna toshko'mir qazib olinmoqda va kelgusida 10 mln tonnaga yetkazish chora-tadbirlari ko'rilmogda. Sharg'un va Boysun toshko'mir konlarining zaxiralari mos ravishda 50 mln tonna 15,6 mln tonnani tashkil etadi.

Farg'ona viloyatidagi Gadnauz qo'ng'ir ko'mir konining zaxirasi 30—35 mln tonna, yonuvchan slanetslarning zaxirasi 47 mlrd tonna deb bashorat qilinmoqda. Ularning tarkibida 0,04—0,164% molibden, 0,15—0,38% vannadiy, shuningdek, bariy, stronsiy, kobalt va boshqa nodir elementlar mavjudligi aniqlangan.

Gaz-kimyo majmuasi umumiy quvvati yiliga 4,2 mlrd m³ tabiiy gazni qayta ishlashga mo'ljallangan bo'lib, quyidagi mahsulotlar olindi: donador polietilen (125 ming tonna); suyultirilgan gaz (137 ming tonna); gazkondensati (103 ming tonna); donador oltingugurt (4 ming tonna).

Hozirgi vaqtda Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi mahsulotlarining 70 foizi Yevropa mamlakatlaridan: Italiya, Gollandiya, Polsha, Ven-griya, Turkiyaga; Osiyo davlatlaridan: Eron, Pokiston, Xitoyga; MDH davlatlaridan: Rossiya, Ukraina, Ozarbayjon, Qirg'iziston, Tojikiston-larga eksport qilinmoqda.

Inson va energiya — ushbu tushunchalar insoniyat paydo bo'lganidan beri bir-biridan ajralmaydi. Insoniyat tarixi mobaynida foydalanilayotgan barcha birlamchi energiya turlari — bu tabiat tomonidan in'om etilgan potentsial boylikdir (yer va uni o'rab turgan muhit).

Yerdagi asosiy energiya tashuvchilar quyidagi guruhlarga ajratiladi: to'ldiriladigan va butlanmaydigan. To'ldiriladigan energiya manbalariga: biologik energiya; harakatlanayotgan suv energiyasi; harakatlanayotgan havo energiyasi; quyosh energiyasi; yer usti o'simliklar organik olami (drevesina, somon, va h.k.); inson va hayvonot hayoti mahsulotlari, shuningdek o'simlik chiqindilarini chirish mahsulotlari kiradi.

Butlanmaydigan (to'ldirilmaydigan) energiya manbalariga — torf va yonuvchi slanetslar; toshko'mir; tabiiy bitumlar; turli qovush-qoqlikdagi neftlar; tabiiy va yo'ldosh uglevodorodlar gazlari, neft, kondensatlar, ozokeritlar, slanetslar, gazgidratlar, ko'mir qazib olishda chiqadigan gazlar, atom energiyasi (termoyadro sintezi), yadro yoqilg'isi kiradi.

Tabiiy energiya tashuvchilar agregat holati bo'yicha qattiq, suyuq va gazsimon moddalarga bo'linadi. Qattiq tabiiy energiya tashuvchilarga qo'ng'ir ko'mir, toshko'mir, slanetslar; suyuqlariga neft, uglevodorod gazkondensatlari; gazsimonlarga esa tabiiy gaz, yo'ldosh gazlar kiradi.

Barcha tabiiy energiya tashuvchilar tarkibi yonuvchi organik massa va yonmaydigan mineral moddalardan tashkil topgan. Organik qismi esa, asosan uglerod va vodorod, shuningdek oltingugurt, azot va kisloroddan iborat.

Mineral qismi noorganik moddalardan: karbonatlar, silikatlar, fosfatlar, sulfatlar, sulfitlar, metallxloridlar va boshqa qo'shimchalardan tashkil topgan.

Oltingugurt — sulfidlar, sulfatlar, vodorod sulfid va oltingugurt organik birikmalar holida bo'ladi. Yondirilganda oltingugurt birikmalari (sulfatlardan tashqari) oksidlanadi va oltingugurt angidridiga aylanadi, sulfatlar esa kulda qoladi.

Vodorod va uglerod nisbatini o'zgartirish bilan uglerodli moddalar agregat holatini o'zgartirish mumkin. Bunday imkoniyat tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallar texnologik jarayonlarini o'zgartirish orqali amalga oshiriladi. Jumladan, uglevodorod gazlarini qattiq uglerodga: saja, pirouglorod, olmos; suyuq neft mahsulotlarini qayta ishlash orqali gazsimon (yengil uglevodorodlar) va qattiq (koks, saja) moddalar; ko'mirni qayta ishlash natijasida gazlar, suyuq neft mahsulotlari va qattiq uglerodsimon qoldiqqa aylantirish mumkin. Uglerodli moddalarni o'zaro bir-biriga o'tishi, tabiiy sharoitdami yoki ishlab chiqarishdami, baribir, umumiy qonuniyatlarga bo'ysunadi.

Misol uchun, uglerodli materiallar ishlab chiqarishda va tabiiy jarayonlarda ko'mir hosil bo'lishida moddalar geteroatomlarini yo'qotadi, ya'ni vodorod va uglerodning bir qismini, gazsimon mahsulotlar sifatida. Buning natijasida qattiq faza uglerod bilan to'yinadi, natijada kondensirlangan aromatik yadroli grafitimon ko'rinish hosil bo'ladi. Bunday o'xshashlik tasodifiy emas. U qanday yo'l bilan bo'lmasin, yuqori tartibli strukturalar yaratishning energetik mosligiga asoslangan. Mahsulotlar tarkibi termodinamik omillardan tashqari, ularni hosil bo'lish tezligiga ham bog'liq bo'ladi.

Tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallar texnologiyasida ko'riladigan jarayonlarning aksariyati yuqori harorat ta'sirida sodir bo'ladi. Temperaturaning ko'tarilishi bilan termodinamik barqaror materiallar hosil bo'ladi. Bunda to'liq degidrilanishdan so'ng, deyarli grafitni ideal kristall panjarasigacha ichki strukturaviy o'zgarishlar sodir bo'lishi mumkin. Qattiq uglerodni turli xil shaklga ega bo'lishi, uglerodli materiallarni fizik-mexanik xossalarini keng doirada o'zgartirish imkonini beradi.

Har qanday kimyoviy jarayonni amalga oshirish nazariy asoslarni, uning kimyosini, termodinamika va kinetikasini bilishni talab etadi. Tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallar kimyoviy texnologiyasida ko'pincha tarkibi aniq bo'lmagan xomashyolarni qayta ishlashga to'g'ri keladi.

Bunday holatlarda reaksiya mexanizmini modeli birikmalarda o'rganish mumkin.

Fizik va organik kimyo fani rivojlanishining hozirgi darajasi hamda moddalar tuzilishini tadqiq qiluvchi usullar yordamida tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallar sohasi bo'yicha ishlab chiqarishni loyihalash uchun kerakli bilim olish imkoni yuzaga keladi.

Shu sababli mualliflar darslikni yaratishda, uning tarkibini quyidagicha tuzishni tavsiya qildilar: birinchi bobda kimyoviy va fizikaviy nuqtayi nazardan erkin uglerodni tabiiy va sintetik shakllari, elementar uglerodning allotropik modifikatsiyalari: olmos, grafit, fulleren, karbin strukturasi, ularning fizik-kimyoviy xossalari, olinish usullari va qo'llanish sohalari bayon etilgan. Undan so'ng ancha murakkabroq tabiiy uglerodli moddalar, ularning fizik-kimyoviy xossalari ko'rilgan. Keyingi boblar tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallar texnologiyasidagi asosiy kimyoviy jarayonlarga bag'ishlangan.

I bob. UGLEROD VA UNING ALLOTROPIK MODIFIKATSIYA STRUKTURALARI

1.1. Uglerod

Uglerod lotincha — «Carboneum» bo'lib, uning belgisi C; D. I. Mendeleyev davriy sistemasidagi — IV guruh kimyoviy elementidir; elektron konfiguratsiyasi $1S^2 2S^2 2p^2$. Uglerod uchun to'rtta kovalent bog' xosil qilish xosdir, bunda ichki elektron qavat $2sp^2$. Shuning uchun uglerod teng darajada ham elektron olish va elektron berish qobiliyatiga ega. Kimyoviy bog'larning koordinatsiya soni 4 ga teng, sp^3 , sp^2 va sp gibrid orbitallar hisobiga amalga oshadi. Uglerod elektronlarining valent soni va valent orbitallari soni bir xil, bu uglerod atomlari orasidagi bog'ning barqaror bo'lishi sabablaridan biri hisoblanadi.

Uglerod atomlarining o'zaro mustahkam, uzun zanjir va sikllar hosil qilib bog'lanish xususiyatiga ega ekanligi, juda ko'p sonli, turli-tuman uglerodli birikmalar paydo bo'lishiga olib keldi.

Birikmalarda uglerodning oksidlanish darajasi -4; +2; +4. Oddiy sharoitda uglerod kimyoviy inert, yuqori temperaturada ko'pchilik elementlar bilan kuchli qaytaruvchanlik xossalarini namoyon etib birikadi. Uglerod Lonsdeylit meteoritlarida topilgan va sun'iy usulda olingan. Uglerodning amorf shakli 2 g/sm³. U nafaqat gazlarni, balki erigan moddalarni ham yutadi. Uning barcha allotropik shakl o'zgarishlari kimyoviy jihatdan ancha chidamli va inert moddalardir. U metallar bilan karbidlar hosil qiladi. Uglerod atomlari o'zaro birikib «ochiq», «tarmoqlangan», «yopiq» zanjirlar, o'zaro (shuningdek, boshqa elementlarning atomlari bilan) «yakka», «qo'sh» va «uch karrali» bog'lanishlar hosil qila oladi.

Uglerodning reaksiyaga kirishish qobiliyati uning modifikatsiyasiga, temperatura va dispersligiga bog'liq bo'ladi.

Tabiiy uglerod tarkibida ikkita barqaror izotoplar ma'lum: ^{12}C (98,892%), ^{13}C (1,108%), ular uglerodning radioaktiv izotoplari bo'lib, uning yarim yemirilish davri 5600 yil. U past energiyali β -nurlar chiqarib parchalanadi. Uglerodning bu izotopi havoning

ustki qavatlarida azotning neytronlar bilan to'qnashuvi natijasida hosil bo'ladi:



Bu yadro reaksiyasining borishiga koinotdan keladigan nurlar yordam beradi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan ${}^{14}_6\text{C}$ havoda erkin holatda bo'lmaydi, balki u kislorod bilan birikib ${}^{14}\text{CO}_2$ ga aylanadi. Hosil bo'lgan karbonat angidrid uglerodning asosiy izotopi ${}^{12}_6\text{C}$ ning oksidlanish darajasi +4 bo'lgan oksidi bilan birgalikda biologik jarayonlarda ishtirok etib, o'simliklarga yutiladi, shuning uchun o'simliklar ma'lum darajada radioaktivlik namoyon qiladi. Agar o'simlik biologik jarayondan chetlashtirilsa, unda radioaktivligi kamaya boradi va 5600 yildan keyin o'simlikning radioaktivlik quvvati ikki marta pasayadi. Unga asoslanib, arxeologlar yerdan topiladigan qazilma buyumlarning radioaktivligini o'lchash asosida o'sha buyumning «yoshini» aniqlaydilar.

Uglerodning turg'un izotopi ${}^{12}_6\text{C}$ nihoyatda katta ahamiyatga ega. U organik olamning asosini tashkil etuvchi moddalar tarkibiga kiradi. ${}^{13}_6\text{C}$ ham ma'lum darajada ahamiyatlidir, chunki u YMR spektrini hosil qilishda ishtirok etadi. Vaholanki ${}^{12}_6\text{C}$ bunday spektr bermaydi.

Uglerod izotoplari: **Turg'un bo'lmagan** (bir sutkadan kam): ${}^8\text{C}$: Uglerod—8; ${}^9\text{C}$: Uglerod—9; ${}^{10}\text{C}$: Uglerod—10; ${}^{11}\text{C}$: Uglerod—11; ${}^{15}\text{C}$: Uglerod—15; ${}^{16}\text{C}$: Uglerod—16; ${}^{17}\text{C}$: Uglerod—17; ${}^{18}\text{C}$: Uglerod—18; ${}^{19}\text{C}$: Uglerod—19; ${}^{20}\text{C}$: Uglerod—20; ${}^{21}\text{C}$: Uglerod—21; ${}^{22}\text{C}$: Uglerod—22. **Turg'un**: ${}^{12}\text{C}$: Uglerod—12; ${}^{13}\text{C}$: Uglerod—13; 10—10 000 yil; ${}^{14}\text{C}$: Uglerod—14.

Uglerod atomining tashqi elektron qavati konfiguratsiyasi $2\text{C}^2\text{p}^2$. Uglerodning atom massasi 12,011; atom radiusi 91 nm; kovalent radiusi 77 nm; ion radiusi 16 (+4e)260(-4t) nm; elektromanfiyligi 2,55 (Poling shkalasi bo'yicha); oksidlanish darajasi -4, -2, 2, 4; ionlanish energiyasi (birinchi elektron) 1085,7 (11,25) kDj/mol; zichligi 2,25 (grafit) 2,25 g/sm³; suyuqlanish temperaturasi 3820 K; qaynash temperaturasi 5100 K, molyar issiqlik saqlovchanligi (grafit) 8,54 Dj/(K.mol); molyar hajmi 5,3 sm³/mol; panjara tuzilishi geksagonal (grafit), kubik (olmos);

panjara parametrlari $a=2,46$ (grafit), $a=3,567$ (olmos) $\text{\AA}$; Debay temperaturasi 1860K (olmos) teng.

Uglerod ko'pgina qotishmalar (po'lat, cho'yan)ning muhim komponenti hisoblanadi. Tarkibida uglerod ko'p bo'lgan materiallar elektrodlar, tigellar tayyorlashda, qora porox ishlab chiqarishda, rudalardan metallar eritib olishda, protivogazlarda yutuvchilar sifatida, kimyo sanoatida va boshqa sohalarda qo'llanadi.

Uglerod yerdagi hayotning asosini tashkil etuvchi muhim biogen element. Odam organizmida massa jihatidan 20,2% uglerod mavjud. Uglerod shuningdek, oqsillar (52% atrofida), DNK va r-nK molekulalari (37% atrofida), fermentlar, gormonlar, vitaminlar tarkibiga kiradi. Organizmning tuzilishida qatnashuvchi va uning hayot faoliyatini ta'minlovchi turli-tuman organik birikmalar, asosan, ugleroddan iborat. Organizm uchun zarur bo'lgan energiyaning katta qismi hujayralarda uglerodning oksidlanishidan hosil bo'ladi. Uglerod atomlari, shuningdek, uglerod bilan boshqa elementlar o'rtasida mustahkam kimyoviy bog' hosil bo'ladi, lekin bu bog' nisbatan yumshoq fiziologik sharoitlarda parchalana oladi. Uglerodning kuchli o'zlashtirilish (assimilatsiya) mexanizmi CO_2 oksid, olmos, qurum fotosintez shaklida yashil o'simliklarda doim sodir bo'ladi (o'simliklar har yili 100 mlrd tonna CO_2 o'zlashtiradi). Yerda CO_2 ning eng ko'hna o'zlashtirilish usuli fotosintez shaklidagi xemosintez mavjud. Ko'pchilik hayvonlar uglerodni ovqatdan tayyor organik birikma holida oladi.

Tirik organizmda quruq modda hisobida quyidagi miqdorda uglerod bo'ladi: suv o'simliklari va hayvonlarida 34,5% xemosintez mavjud. 40% yer usti o'simliklari va hayvonlarida 45,5%, bakteriyalarda 54%.

Uglerodning anchagina qismi minerallashadi va yer osti boyliklarini, chunonchi: toshko'mir, neft, ohaktosh va boshqalarni hosil qiladi. Uglerod radioaktiv izotoplarining biologiya va tibbiyot tadqiqotlarida qo'llanishi moddalar almashinuvini o'rganishda katta ahamiyatga ega. ^{14}C molekulyar biologiyada oqsillar biosintezi va irsiy tadqiqotlarning o'tkazilish mexanizmini o'rganishda qo'llanadi.

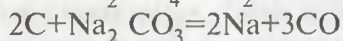
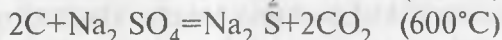
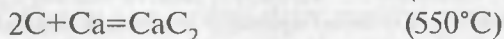
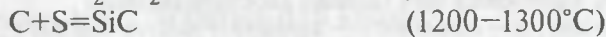
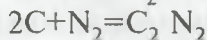
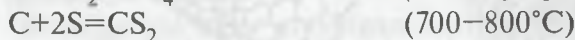
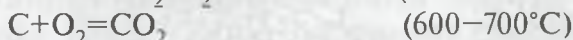
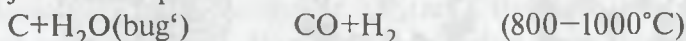
1.2. Uglerodning kimyoviy xossalari

Uglerodning barcha allotropik shakl o'zgarishlari kimyoviy jihatdan ancha chidamli va inert moddalardir. Olmosga faqat fluor, kislorod va zar suvi ta'sir etadi: 800°C dan yuqorida olmos fluor bilan birikib, uglerod (IV) fluorid, kislorod bilan esa karbonat ангидрид hosil qila oladi. Yuqori temperaturada kuchli oksidlovchilar (perxloratlar, permanganatlar, xloratlar, dixromatlar) ham olmosni oksidlay olmaydi. Olmosga kislotalar, ishqorlar va metallar ta'sir etmaydi.

Grafit olmosdan ko'ra kimyoviy reagentlar ta'siriga ko'proq moyillik bildiradi. Grafit kislorodda yonib karbonat ангидридga aylanadi.

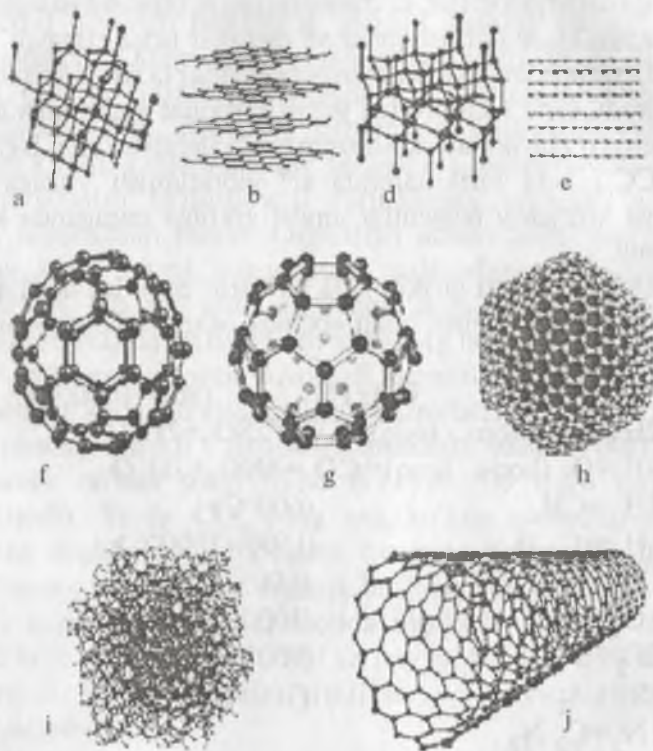
Uglerod o'z birikmalarida asosan to'rt valentli bo'ladi. Uglerodning CN_4 , CCl_4 kabi birikmalarida sp^3 gibridlanish yuzaga chiqadi. Ko'mirga kimyoviy reagentlar amorf grafitga qaraganda kuchliroq ta'sir etadi.

Uglerod, atomlari birikib juda barqaror zanjirlar hosil qila oladi. Uglerod atomlari bir-biri bilan «ochiq», «tarmoqlangan» va «yopiq» zanjirlar hosil qiladi.



1.3. Uglerodning allotropik modifikatsiya strukturasi

Erkin uglerod bir necha allotropik shakl o'zgarishlari: olmos, grafit, qurum, karbin, fulleren va lonsdeylit (bu shakli meteoritlarda uchraydi va sun'iy usul bilan olinadi) uglerodli nanotrubka, grafen, amorf uglerod (ko'mir, texnik uglerod, saja) hollarida ma'lum (1-rasm).



1.1-rasm. Uglerodning turli tuzilishli allotropik shakllari:

a – olmos; b – uxfabn; d – lonsdeylit; e – karbin; f – fulleren-bakibol C_{60} ; g – fulleren C_{540} ; h – fulleren C_{70} ; i – amorf uglerod; j – uglerodli nanotola.

Uglerodning fizik xossalari. Uglerodning barcha shakl o'zgarishlari hidga ham, mazaga ham ega emas, ular suvda ham, organik erituvchilarda ham erimaydi.

Uglerodning mexanik xossalari. Qattiq jisimga tashqi kuch ta'sir etganda, u o'z o'lchamlari va shaklini ta'sir etayotgan kuchning kattaligi va xarakterliga qarab o'zgartiradi. Bunday o'zgarishlarni mexanik deformatsiya deyiladi, u oddiy holda deformatsiya darajasi bilan tavsiflanadi (nisbiy deformatsiya).

$$\lambda = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{L}$$

Bu yerda, l_0 va l — namunaning boshlang'ich va oxirgi uzunligi.

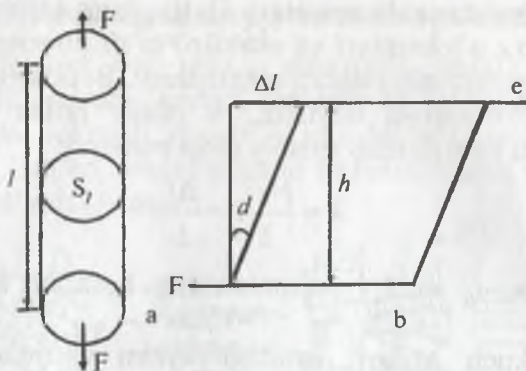
Tashqi kuch tashqi jismdagi ayrim qismlarning o'zaro joylashishini o'zgartiradi, jismda atomlararo ta'sirlashuvchi kuchlar paydo bo'ladi, ular jismdagi barcha qismlarni dastlabki holatga qaytarishga harakat qiladi. Ushbu ichki kuchlar ta'sir etayotgan tashqi kuchga qarshilik ko'rsatadi va statsionar holat qaror topgandan so'ng, ularni tenglashtiradi. Agarda tashqi kuchlar chegaradan chiqmasa, unda zarrachalarni siljishi va ularga xos deformatsiyalar qaytadi. Bunday deformatsiyalarni *egiluvchan* deyiladi. Bunday holda tashqi kuch olingandan so'ng kristall dastlabki holatiga qaytadi.

Tashqi kuch ko'payishi bilan egiluvchan deformatsiyaning ikki turini kuzatish mumkin: mort yoki uzilish plastik deformatsiya. Uzilishda kristallni qismlarga qaytmas holda ajratilishi sodir bo'ladi. Plastik deformatsiya, ya'ni muvozanat holatiga erishilgandan so'ng, kristall moddalarni struktura va xossasini o'zgarishiga olib keladi.

Bitta jismda ta'sir etayotgan kuchga qarab ham mo'rtlik va plastiklikni kuzatish mumkin. Plastiklikni ortishi temperaturaning ko'tarilishiga, deformatsiyaning tezligining pasayishiga, ichki bosim hosil bo'lishiga olib keladi.

Qattiq jismlardagi deformatsiyaning asosiy turlari: chiziqliqsimon cho'zilish, siqilish va oddiy siljish (1.2-rasm).

Izotop jismlar uchun egiluvchanlik xossalari 2 xil doimiylik: Yung moduli — E va siljish moduli — G orqali aniqlanadi. Egiluvchan deformatsiyaning asosiy qonuni kuch F va uning hosil qiluvchi deformatsiya Δe orasidagi chiziqli bog'liqlikni ifodalaydi.



1.2-rasm. Qattiq jism deformatsiyasining asosiy turlari:
a – cho‘zilish (siqilish); b – siljish.

Deformatsiyani Guk qonuniga bo‘ysunishini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$F = GS_1 \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{yoki} \quad f_1 = E \lambda_1$$

Bu yerda, l_0 va S_1 – namunaning dastlabki uzunligi va o‘tish maydoni;

F_1 – cho‘zilishdagi kuchlanish.

Oddiy siljishda Δe kichik qiymatida kuch va deformatsiyani o‘zaro bog‘liqligini ifodalanishi quyidagicha:

$$F = GS_1 \frac{\Delta l}{h} GS_2 \operatorname{tg} \alpha \quad \text{yoki} \quad f_2 = GS_2 \operatorname{tg} \alpha$$

Bu yerda, S_2 – siljish maydonida namunaning o‘tish maydoni;

h – siljish maydoniga perpendikular yo‘nalishdagi qalinlik;

α – siljish burchagi;

f – siljish kuchlanishi yoki paydo bo‘layotgan kuchlanish.

Ushbu bog‘liqliklarni, masalan olmosni izotop kristallarga nisbatan ham qo‘llash mumkin. Anizotrop grafitda esa kristall panajaraning turli yo‘nalishlardagi Y_e va G ning turli qiymatlarini e‘tiborga olish lozim.

Elektr o'tkazuvchanlik. Uglerodning allotropoli modifikatsiyalarining elektr o'tkazuvchanligi absolyut qiymatiga ko'ra bir-biridan farq qiladi. Olmos dielektrik xossani namoyon etadi, undagi kristall panjaraning barcha yo'nalishlari bo'yicha elektr qarshiligi bir xil. Bunga sabab, olmosdagi barcha valent elektronlar 4 ta bir-biriga teng σ -bog'ga kirganligi va bulut hosil qiluvchi π -elektronlarni bo'lmastir.

Olmosdan farqli ravishda grafitning monokristallida σ -bog'lar va elektronlar buluti mavjud bo'lib, ular uglerod atomlari monoqatlamlariga paralell bo'lgan elektron qatlam hosil qiladi, bu esa metall turidagi elektr o'tkazuvchanlikni ta'minlaydi. Ularga perendikulyar yo'nalishda grafit yarimo'tkazuvchanlikni namoyon etadi. Aynan shuning uchun paralell qatlamli yo'nalishda grafitning elektr o'tkazuvchanligi unga perpendikular yo'nalishdakisiga nisbatan taxminan ikki-uch barobar yuqoridir.

Polikristall uglerod materiallarining umumiy o'tkazuvchanligi ikki xil yo'nalishda aniqlanadi: metall turidagi kristallitlarni elektr o'tkazuvchanligini aniqlash orqali; amorf uglerod yarimo'tkazuvchining o'tkazuvchanligini aniqlash orqali.

1.4. Olmos

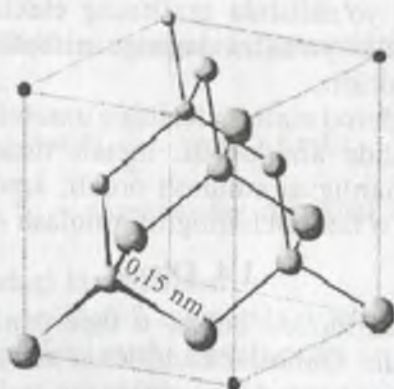
Olmos mineral modda bo'lib, u uglerodning polimorf allotropik bir shaklidir. Olmoslar kam, lekin keng tarqalgan mineral hisoblanadi. Olmos konlari Antarktidadan tashqari barcha kontinentlarda uchraydi.

Olmos kristallari elementar kubsimon panjaradan tashkil topgan. Olmosning elementar kub panjarasi tomonlari 0,3567 nm, atomlar orasidagi eng yaqin masofa 0,154 nm, olmos strukturasidagi atomlar orasidagi bog'ning mustahkamligi, uning o'ta qattiqligini unga xos bo'lgan xossalarini namoyon etadi (80–100 GPa). Olmosning kristall panjara energiyasi katta, ya'ni 480 kJ·mol⁻¹ ga teng. Olmosning kristall panjarasida har bir uglerod atomi sr³ gibridlangan bo'lib, boshqa to'rtta qo'shni uglerod atomlari bilan bir xil mustahkamlikka ega bo'lgan sigma (σ) bog'lar hosil qiladi. Unda har qaysi uglerod atomi tetraedr markazida hamda

tetraedr cho'qqisida joylashadi. Olmosning elementar yacheykasi 1.3-rasmda ifodalangan.

Olmos yorug'lik nurini kuchli ravishda sindiradi, olmosning yorug'likni sindirish konstantasi 2,5 ga teng. Olmosga (β) nurlar tushganida flyuoressentsiya hodisasi namoyon bo'ladi. Olmosning massasi karatlar bilan o'lchanadi.

Olmos barcha tabiiy moddalar ichida eng qattiq modda hisoblanadi. Moos shkalasi bo'yicha olmosning nisbiy qattiqligi 10, absolyut qattiqligi esa kvars qattiqligidan 1000 va korundga nisbatan 150 marta yuqoridir. Oktaedr burchaklarida maksimal, kub burchaklarida minimal qattqlikka ega. Toza olmosning zichligi $3,511 \text{ g/sm}^3$ teng. Nur sindirish ko'rsatkichi 2,417–2,421 oralig'ida, dispersligi 0,0574.

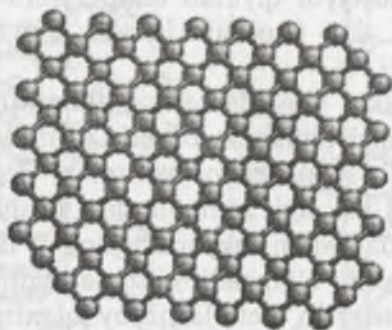


1.3-rasm. Olmosning elementar yacheykasi.

Olmos rangsiz va suv kabi shaffof yoki sariq, jigarrang, qizil, yashil, zangori, qora, kulrangda bo'lishi mumkin. Rentgen va ultrabinafsha nurlar ta'sirida ko'pchilik olmoslar havo rang, yashil, pushti va boshqa ranglar hosil qilib shu'lalanadi.

Olmos kristall panjarasining tuzilishi 1karat 0,2 ga yaqin keladi. Yerdan topilgan eng katta olmos «Kulinan»ning massasi 3024 karatni tashkil qiladi. U tiniq va rangsiz olmoslardan tashqari xira (notiniq olmoslar ham uchraydi) ular karbonado va bort nomi bilan yuritiladi. Bunday olmoslar texnikada keng qo'llaniladi. Tarashlab qirralangan tiniq olmoslardan «brilliantlar» tayyorlanadi.

Olmos hattoki, yuqori temperaturada ham, nihoyatda sekinlik bilan grafitga aylanadi. Yuz yillar davomida ham, olmosda hech qanday o'zgarish ro'y bermaydi. XIX asrning oxirlarida ko'p olimlar F.A. Muass 1893-yili, V. Nernst 1911-yili, Leba 1924-yili va boshqalar, sun'iy yo'l bilan olmos tayyorlashga harakat qildilar va bu ishda qisman muvaffaqiyat ham qozondilar. Lekin ularning hosil qilgan olmoslari sifatsiz bo'lib, nihoyatda qimmatga tushdi. Faqat 1955-yilda grafitdan olmos hosil qilish usuli ochiq-oydin amalga oshirildi. Bu usul bilan 3000°C va 125 kilobar bosimda (suyuq holatdagi xrom, molibden va platina kabi katalizatorlar ishtirokida) grafitdan olmos hosil qilindi. Bu jarayonda avval grafit sirtida suyuq metall katalizatorning yupqa pardasi hosil bo'lib, u o'zida ma'lum miqdor uglerodni eritadi va uni suyuq holatga aylantiradi. So'ngra, bu suyuqlikdan olmos kristallari hosil bo'ladi. Akademik L.F. Vereshchagin rahbarligida 1966-yildan boshlab olmosning «Karbonado» nomli xiraroq va qoraroq xili tayyorlanadigan bo'ldi.



1.4-rasm. Olmos kristall panjarasining sxematik tasviri.

Bu xil olmos asosan texnik maqsadlar uchun qo'llaniladi. Olmoslar yuqori unumli olmos asboblari, kukunlar va pastalar tayyorlashda keng ishlatiladi. Olmos pastalari ishqalab moslash va o'lchamlarini yetkazish uchun eng samarali vosita hisoblanadi. Sintetik yoki tabiiy olmoslardan olingan pastalar detal va buyumlarning o'lchamlarini yetkazish uchun ishlatiladi.

1.5. Grafit

Grafit grekcha «yozaman»,— degan ma'noni anglatadi. Uning strukturasi qatlamli. Kristall panjaraning qatlamlari bir-biriga nisbatan turlicha joylashishi mumkin. Qatlamlari sezilarsiz to'liqinsimon, deyarli yassi, olti burchakli uglerod atomlari qatlamidan tashkil topgan. Elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Olmosga nisbatan yumshoq (Moos shkalasi bo'yicha qattiqligi 1–2 oralig'ida). Zichligi $2,08\text{--}2,23\text{ g/sm}^3$ teng.

Grafit to'q kulrang tusli qattiq modda bo'lib, metallga o'xshab yaltiraydi, qo'l bilan ushlaganda xuddi yog'lik buyum kabi seziladi. Suyuqlanmaydi, havosiz joyda qizdirilganda barqaror. Kislotalarda erimaydi. Tabiiy grafit tarkibida 10–12% loy aralashmalari va temir oksidlari bo'ladi. Grafitning issiqlik o'tkazuvchanligi $278,4\text{--}2435\text{ Vt/(m}\cdot\text{K)}$ teng, bu ko'satkich grafit turiga, bazis tekisligi yo'nalishi va temperaturaga bog'liq bo'ladi. Grafitning issiqlik kengayish koeffitsienti bazis tekisligi yo'nalishi bo'yicha 700 K gacha manfiy (grafit qizdirilganda siqiladi), uning absolyut qiymati temperatura ko'tarilishi bilan kamayadi. 700 K dan yuqorida issiqlik kengayish koeffitsienti musbatga aylanadi.

U olmosning aksi, tabiatda katta-katta grafit uyumlari holida uchraydi. Sibir, Shri-Lanka va boshda joylarda grafitning katta konlari bor. Grafit so'zi «grafo» yozaman, degan so'zdan kelib chiqqan, chunki qadimgi zamonlardan boshlab grafit tuproq bilan aralash holda qalam tayyorlash uchun ishlatilib kelingan. U elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Nisbatan yumshoq va mo'rt.

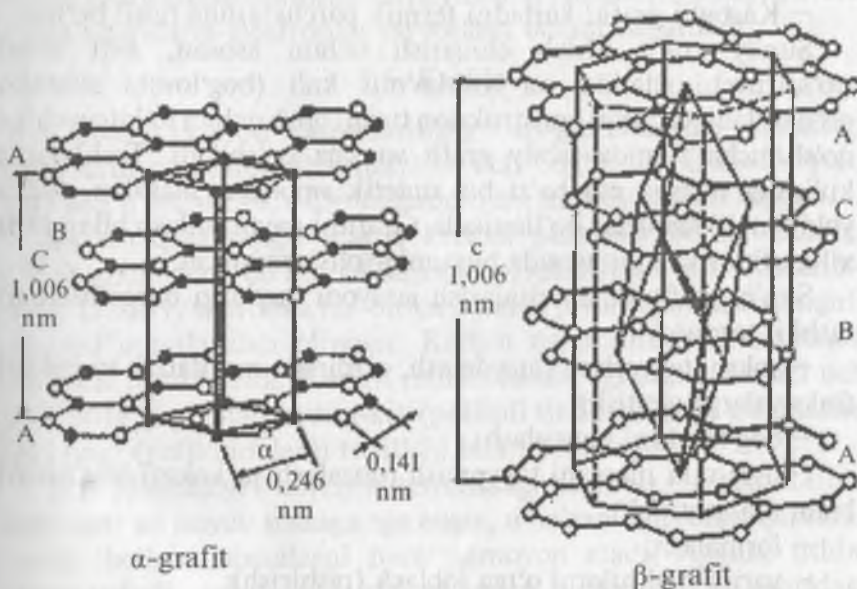
Grafitdan elektrodlar, metallarni suyuqlantirish uchun tigellar tayyorlanadi. Grafit surkov moylari, qora bo'yoqlar tayyorlashda ham ishlatiladi. Grafitni sun'iy yo'l bilan olish uchun koks va qumdan tayyorlangan bo'tqasimon aralashma elektr pechda 1–2 sutka davomida kuydiriladi.

Grafitning siqilishdagi mustahkamligi $\sigma=16\text{--}30\text{ MPa}$. Grafitning qator ajoyib xossalari bor: kislotalardosh, organik eritmalarda erimaydi, ishqalanish koeffitsienti past, elektr o'tkazuvchanligi yuqori, kesib yaxshi ishlanadi.

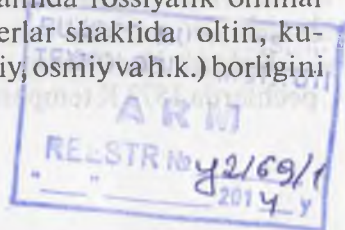
Grafit yuqori temperaturada havo bilan ta'sirlashadi, yonishi natijasida karbonat angidrid hosil bo'ladi. Grafit ikki xil modifikatsiyaga ega: α -graft (geksogonal) va β -graft (romboedrik).

Har bir uglerod atomi boshqa uchta bilan kovalent bog' orqali bog'langan. Ularning qatlamlarini joylashishi orqali ajratish mumkin. α -graftda har bir qatlamdagi yarim atom oltiburchakning ustki va pastki markazlarida joylashgan bo'ladi (...AVA VA VA... holida), β -graftda esa har bir to'rtinchi qatlam birinchini takrorlaydi.

β -graft toza holda uchramaydi, chunki u metastabil fazadir. Biroq tabiiy grafitlarda romboedrik fazalar 30% gacha bo'lishi mumkin. 2500–3300 K temperaturada romboedrik grafit geksagonal holatga o'tadi.



Ionli mass-spektrometriya usuli yordamida rossiyalik olimlar grafit tarkibida metallorganik nanoklasterlar shaklida oltin, kumush va platinoidlar (platina, palladiy, iridiy, osmiy va h.k.) borligini



aniqlashgan. Ushbu kashfiyot asosida grafitli ma'danlardan iltin va platinoidlar olish imkoniyatlari paydo bo'ldi.

Grafitni sun'iy ravishda ham, turli usullar bilan sintez qilish mumkin:

- Achesonov grafiti: koks va kulni 3073 K temperaturada qizdirish bilan olinadi;

- Rekristallangan grafit: koks, kul, tabiiy grafit va karbid hosil qiluvchi elementlar aralashmasiga termomexanik ishlov berish bilan olinadi;

- Pirografit: gazsimon uglevodorodlarni vakuumda 1673–1773 K piroliz qilish va hosil bo'lgan pirouglerodni 2773 – 3273 K, 50 MPa bosimda qizdirish bilan olinadi;

- Domenli grafit: katta massadagi cho'yanni asta-sekin sovitishda ajraladi;

- Karbidli grafit: karbidni termik parchalashda hosil bo'ladi.

Sun'iy grafit ishlab chiqarish uchun asosan, neft koksi (to'ldiruvchi sifatida) va toshko'mir kuli (bog'lovchi sifatida) qo'llaniladi. Grafitni konstruksion turini olish uchun to'ldiruvchiga qo'shimcha sifatida tabiiy grafit va saja qo'shiladi. Toshko'mir kulining o'rniga esa ba'zi bir sintetik smolalar, masalan, furan yoki fenolli smolalar qo'llaniladi. Grafitni qayta ishlash bilan turli xil grafitlar va ular asosida buyumlar olish mumkin.

Sun'iy grafit ishlab chiqarish jarayoni quyidagi bosqichlardan tashkil topgan:

- koksni tayyorlash (maydalash, qizdirish, maydalash va koksni fraksiyalarga ajratish);

- bog'lovchini tayyorlash;

- uglerodli massani tayyorlash (dozalash va koksni bog'lovchi bilan aralashtirish);

- formalash;

- yarim mahsulotni o'tga toblash (pishirish);

- yarim mahsulotni grafitlash;

- buyum o'lchovigacha yarim mahsulotga mexanik ishlov berish.

Koksni 30–40 mm kattalikda maydalanadi, so'ngra maxsus pechlarda 1573 K temperaturada qizdiriladi. Buning natijasida koks

termik stabillikka erishadi, uning tarkibidagi uchuvchan moddalar kamayadi, uning zichligi, elektro va issiqlik o'tkazuvchanligi ortadi. Pishirishdan so'ng koks kerakli o'lchamgacha maydalanadi. Koks poroshoklari dozalanadi va kul bilan aralashtirgichli jihozlarda 353–403 K haroratda aralashtiriladi.

Aralashtirgichli jihozlarga dastlab quruq komponentlar solinadi, so'ngra suyuq kul qo'shiladi. Aralashtirilgandan so'ng reaksiya massa presslash temperaturasiigacha bir tekisda sovutiladi (353–373 K). Yarim mahsulot presslanadi. Bunda, mendshtuk orqali massani siqish usuli yoki press formada presslash usulidan foydalanish mumkin.

Grafit asosida grafit-uglerodli materiallar olinadi, ulardan esa sirpanadigan elektr kontaktlar, suyuqlantirish tigellari, quyish qoliplari, podshipnik materiallari va hokazolar tayyorlanadi. Sun'iy grafit atom reaktorlarida neytronlar harakatini susaytiruvchi vosita sifatida va elektrodlar tayyorlash uchun ishlatiladi.

1.6. Karbin

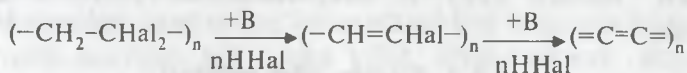
Karbin uglerod atomlarining sp-gibridlanish asosidagi uglerodning allotrop shaklidir. U uch bog'li $-C\equiv C-C\equiv C-$ yoki ikki bog'li $=C=C=C=C=$ uglerod qismlaridan tashkil topgan.

Karbin qora rangli mayda kristall poroshok bo'lib, zichligi 1,9–2 g/sm³ teng bo'lib, geksagonal panjara hosil qilib kristallanadi. U sun'iy sharoitda bir-biriga paralell joylashgan uzun zanjirli uglerod atomlaridan olingan. Karbin uglerodning chiziqsimon polimeri hisoblanadi. Karbin molekulasida uglerod atomlari uch yoki bitta bog' bilan ketma-ket (poliinli tuzilish), yoki muntazam ikki bog' (polikumulenli tuzilish) bilan bog'langan.

D.I. Mendeleyev davriy sistemasidagi hech bir element karbin kabi turli xil noyob xossaga ega emas, u ba'zan uglerodga qarama-qarshi bo'lgan xossalarni ham namoyon etadi. Aynan, ushbu sabab tufayli, uglerodning o'zi va uning birikmalari, u asosidagi materiallar fundamental tadqiqotlar obyekti sifatida, hamda turli sohalarda qo'llaniladi. Hozirgi zamon fan va texnikasida uglerodning ahamiyatini baholash qiyindir. Bundan 30 yil avval P. Uoker ta'kidlaganidek, yangi uglerodli materiallar yaratish

Ortiqcha olingan Cu^{2+} ionlari ishtirokida molekulyar og'irligi turlicha bo'lgan turli mis poliinlari va poliatsetilenidlari hosil bo'ladi. Ushbu bosqichda hosil bo'lgan mahsulotlarni FeCl_3 yoki $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ yordamida qo'shimcha oksidlash natijasida uzun zanjirli poliinlar olinadi. Hosil bo'lgan mahsulotlar qizdirilganda va urilganda portlamaydi, biroq tarkibida ko'p miqdorda mis bo'ladi. Ehtimol, kompleks hosil bo'lishi hisobiga misning oxirgi atomlari poliinlarni stabillashi mumkin. Mis va boshqa qo'shimchalardan tozalangan poliin tarkibida uglerod miqdori 90% ni tashkil qiladi.

Galogenli polimerlarni degidrogalogenlash. Karbin yoki uning fragmentlarini olishning qulay va sodda usullaridan biri galogenli polimerlarni degidrogalogenlash reaksiyasi hisoblanadi. Ushbu usulning xususiyati shundan iboratki, tegishli monomerlarni polimerlanishida uglerod zanjiri shakllanadi, karbin sintezidagi vazifa, galogenvodorodni to'liq ajralishi va chiziqli uglerod zanjirini saqlashdan iborat. Degidrogalogenlashni to'liq o'tkazish uchun uglerodning qo'shni atomida galogen atomlari va vodorod teng miqdorda bo'lishi lozim. Shuning uchun karbin olish uchun turli polivinilidengalogenidlar (bromidlar, xloridlar, fluoridlar) poli (1,2-dibrometilen), poli (1,1,2- va 1,2,3-trixlorbutadien)lar qulay monomerlar hisoblanadi, masalan:



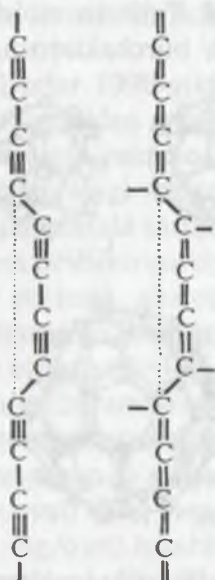
Degidrogalogenlash reaksiyasi aslida ishqor eritmaları (V-) ishtirokida etanolida qutbli erituvchilar qo'shish bilan olib boriladi. Tetragidrofuran qo'llanilganda sintez xona haroratida olib boriladi, bu esa oraliq mahsulotlar hosil bo'lishini oldini oladi. Buning natijasida karbinning faqat amorf fazali kumulen modifikatsiyasi hosil bo'ladi. Demak, avval amorf karbin sintez qilinadi, uni qattiq fazali qayta kristallash yo'li bilan kristall β -karbin olinadi.

Poliatsetilenni degidriqlash. Poliatsetilen bilan kaliy metallini 1073 K va 4 MPa bosim ostida o'zaro ta'sirlanishi natijasida kaliy gidrid va kaliyli uglerod matritsasi hosil bo'lishi bilan to'liq

degidrirlanish sodir bo'ladi. Mahsulotlardan kaliyni ajratish (kislotali ishlov berish) natijasida qalinligi 1 mkm va diametri ~1 mm bo'lgan geksagonal shaklidagi β -karbinning jigarrang plastinkali kristallari hosil bo'ladi.

Shuningdek, karbin gaz fazasidan turli kimyoviy cho'ktirish usullari bilan ham olinishi mumkin.

Plazmokimyoviy usul bilan karbin olish. Uglevodorodlarni (atsetilen, propan, geptan, benzol), uglerod tetraxlorid, atsetonni azot plazmasi oqimida termik parchalanishi bilan karbinli dispers uglerod kukunlari olinadi. Aromatik uglevodorodlarni selektiv oksidlashdan so'ng oq rangli monokristallar va oq yoki jigarrang polikristallar qoladi.



1.5-rasm. α - va β -karbin uglerod zanjirlarining zigzagsimon tuzilishi.

Karbinni uglegrafitli materiallardan olish. Pirolitik grafitli sterjenlarni 2700–3200 K temperaturada argon muhitida qizdirilganda 15–20 s o'tgandan so'ng sterjenlar uchida kumush rang oq quyqa hosil bo'ladi. Bu quyqa karbin kristallaridan iborat ekanligi elektron difraktsiya usuli bilan tasdiqlangan.

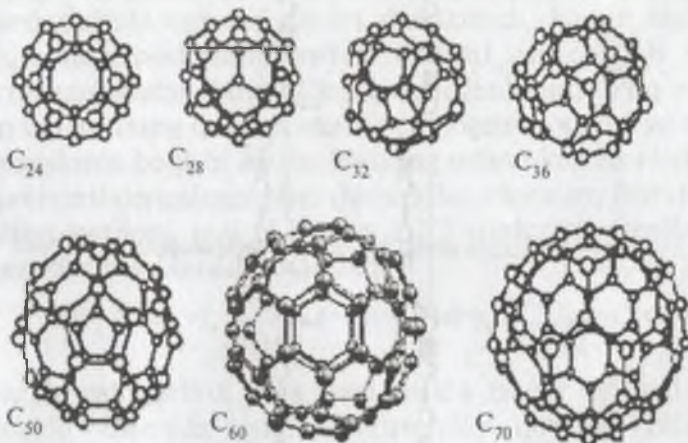
Hozirgi vaqtda karbin strukturasi qo'shbog' orqali zanjirga bog'langan uglerod atomlari (β -karbin) yoki navbatma-navbat takrorlanadigan bir va uch bog'li uglerod atomlaridan iborat zanjir (α -karbin) tashkil qiladi. Polimer zanjiri strukturasi quyidagicha ifodalash mumkin:

1.7. Fulleren

Ma'lumki, fullerenlar Kroto, Smolli va Kyorl tomonidan 1985-yilda kashf etildi va ular 1996-yilda kimyo bo'yicha Nobel mukofoti bilan taqdirlandilar.

Hozirgi vaqtda fullerenlarni olishning yagona usuli, ularni sun'iy yo'l bilan sintez qilish hisoblanadi.

Strukturaviy xossalari. Fulleren molekularida uglerod atomlari to'g'ri olti va besh burchaklarning cho'qqisida joylashgan



bo'lib, ulardan sfera yoki ellipsoid yuzasi tuzilgan. Fullerenlar oilasida eng simmetrik va deyarli to'liq o'rganilgan vakili — C_{60} hisoblanadi, undagi uglerod atomlari ikosaedrni tashkil qiladi, u esa futbol to'pini eslatuvchi 20 ta olti burchak va 12 ta besh burchakdan iboratdir. C_{60} fullerendagi har bir uglerod atomi ikkita olti va bitta besh burchakka taalluqli, unda C_{60} dagi barcha atomlar ekvivalentdir. Buni ^{13}C izotopni yadro magnit rezonans (YMR) spektrlari orqali tasdiqlandi. Spektrlar faqat bitta chiziqqa ega edi. Biroq C—C bog'larni barchasi

bir xil uzunlikka ega emas. Ikkita olti burchak uchun umumiy bo'lgan $C=C$ bog' uzunligi $1,39 \text{ \AA}$ ^{ga}, olti va beshburchak uchun umumiy bo'lgan $C-C$ bog' uzunligi $1,44 \text{ \AA}$ teng. Undan tashqari, birinchi turdagisi qo'sh bog'li, ikkinchisi esa bir bog'li, bu esa C_{60} fulleren kimyosiga mos keladi. Tarqalishi bo'yicha fullerenning keyingi vakili C_{70} hisoblanadi. U C_{60} ning ekvatorial sohasida 10 ta uglerod atomidan iborat belbog'i borligi bilan C_{60} dan farq qiladi. Buning natijasida C_{70} molekullari tizilganga o'xshaydi va o'zining shakliga ko'ra regbi o'yinidagi koptokni eslatadi. Yuqori fullerenlar orasida eng ko'p o'rganilganlaridan quyidagilarni ko'rsatish mumkin: C_n , $n=74, 76, 78, 80, 82$ va 84 .

Sintez. Birinchi fullerenlar qattiq grafit namunalariga lazer nurlari ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan grafit bug'laridan ajratilgan.

Keyingi muhim kashfiyotlar 1990-yilda V. Kretchmer, Lemb, D. Xaffmak va boshqalar tomonidan amalga oshirildi. Ular grafitli elektrodلarni gelyat atmosferasida past bosimda elektr yoyida yondirish bilan grammlar miqdoridagi fullerenlar olish usulini yaratishdi. Anodning eroziya jarayonida tarkibida bir qancha miqdorli fulleren bo'lgan saja kamera devorlariga yig'iladi. Izlanishlar orqali elektrodلar bog'lanishni optimal sharoitda (bosim, atmosfera tarkibi, toj, elektrodلar diametri) aniqlandi. Fullerenlar chiqimi anod materialiga nisbatan o'rtacha 3–12% ni tashkil qiladi. Bu esa fullerenlar tannarxini qimmatlashuviga olib keladi.

Dastlabki vaqtlarda eksperimentatorلarni urinishlariga qaramay fullerenlar olishning ancha arzon va samaraliroq usullarini topish imkoni bo'lmadi va «yoy» usuli uzoq vaqt mobaynida eng unumli (ishlab chiqarish quvvati $\sim 1\text{g/soat}$) hisoblandi.

Yoyda fullerenlar hosil bo'lishi mexanizm hozirgacha tushunarsizdir, chunki yoyni yonish sohasida boruvchi jarayonlar termodinamik jihatdan beqaror bo'lgani uchun nazariy ahamiyatga ega emas. Inkori qilib bo'lmaydigan dalillarga asosan, fullereni ayrim uglerod atomlaridan (yoki C_2 fragmentlardan) yig'ilishi aniqlangan. Buni isbotlash uchun anod elektrodلari sifatida ^{13}C yuqori darajada tozalangan grafitdan foydalanilgan, boshqa elektrod sifatida esa oddiy grafit ^{12}C qo'llanilgan. Fullerenlar

ekstraksiyasidan so'ng YMR — usuli orqali fulleren yuzasida ^{12}C va ^{13}C atomlari tartibsiz joylashganligi aniqlandi. Bu esa grafit materialini ayrim atomlar yoki atom darajasidagi qismdagi parchalanganligi va keyinchalik ularni fulleren molekulasiga yig'ilganligini ko'rsatadi.

Keyinchalik Mitsubisi firmasi uglevodorodlarni alangada kuydirish (yoqish) usuli yordamida fullerenlarni sanoatda ishlab chiqarish usulini yo'lga qo'ydi. Bunday usul bilan olingan fullerenlarning narxi taxminan 5 dollar/grammni tashkil qiladi (2005 y.).

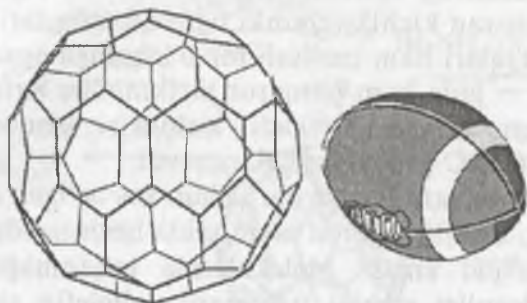
Shuni ta'kidlash lozimki, fullerenlar tannarxi balandligi nafaqat grafitni yoqishdagi kam chiqimlilik bo'lmasdan, balki uglerodli saja tarkibidan fullerenlarni ajratish, tozalash va taqsimlanishi hamdir. Bu ishlar quyidagicha amalga oshiriladi: grafitni yoqishda hosil bo'lgan sajani toluol yoki boshqa organik erituvchilar bilan aralashtiriladi (fullerenlarda samarali eritish xususiyatiga ega bo'lgani bilan), so'ngra aralashma filtrlanadi yoki sentrifugada cho'ktiriladi, qolgan eritma bug'latiladi. Erituvchi bug'langandan so'ng qora mayda kristall qoldiq — fullerenlar aralashmasi, ya'ni fulleritlar qoladi. Fullerit tarkibiga turli xil kristallar kiradi: C_{60} va C_{70} molekulalardan iborat mayda kristallar va $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ kristallari qattiq eritma hisoblanadi. Undan tashqari fulleritda doimo oz miqdorda yuqori fullerenlar (3% gacha) bo'ladi.

Fullerenlar aralashmasining induvidual molekulyar fraksiyalarga ajratish suyuqlik xromatografiyasi va yuqori bosimli suyuqlik xromatografiyasi yordamida amalga oshiriladi. Yuqori bosimli suyuqlik xromatografiyasi asosan, ajratilgan fullerenlarni tozalash uchun qo'llaniladi. Va nihoyat, oxirgi bosqich, qattiq fulleren namunasidan erituvchi qoldiqlarini chiqarish. Uni amalga oshirish uchun, namuna 423–523 K temperaturada dinamik vakuum sharoitida ($\sim 0,1$ torr) ushlab turiladi.

1.7.1. Fizik xossalari

Fulleritlar. Fulleren molekulalaridan tashkil topgan kondensirlangan sistemalarni fulleritlar deyiladi. Ular orasida eng ko'p o'rganilgani — C_{60} , eng kam o'rganilgani esa C_{70} kristall

sistemasidir. Yuqori fullerenlarning kristallarini o'rganish ancha qiyin, chunki ularni olish ancha murakkab.



Fulleren C_{70} – «regibol».

Fulleren C_{60} molekulasidagi uglerod atomlari δ -va π -bog'lar orqali bog'langan, biroq kristalldagi fullerenning ayrim molekulalari orasida kimyoviy bog' mavjud emas. Shuning uchun kondenslangan sistemadagi ayrim molekulalar o'z xususiyatiga ega (bu kristallning elektron strukturasi o'rganishda juda muhimdir). Kristallardagi molekulalar o'zaro Van-Der-Vals kuchlari orqali tortilib turadi. Xona temperaturasi C_{60} kristall burchaklari markazlashtirilgan kub panjara doimiy 1,415 nm (GSK) ko'rinishiga ega, lekin temperatura pasayishi bilan 1-tartibli fazaviy o'tish ($T_{kr} \sim 260$ K) sodir bo'ladi va C_{60} kristallari o'zining strukturasi o'zgartirib oddiy kub panjarasiga aylanadi (panjara doimiysi 1,411 nm) $T > T_{kr}$ temperaturada C_{60} molekulalari o'z muvozanat markazi atrofida tartibsiz harakatlana boshlaydi, kritik temperaturagacha pasayganda esa aylanish o'qi harakatlanmaydi. Aylanishlar 165 K temperaturada butunlay to'xtaydi.

Fullerenlarni elektron strukturasi tadqiq qilish natijalariga ko'ra, ularda π -elektron sistemalari mavjud ekanligi aniqlandi. Fullerenlar haqiqatdan ham notekis optik xossaga ega.

Kimyoviy xossalari. Fulleren uglerodning boshqa shakl o'zgarishlariga farqli o'laroq organik erituvchilarda eriydi (benzol, geksan, va h.k.) fulleren molekulasining strukturasi karboronga o'xshash.

Fullerenga xos bo'lgan yana bir xususiyat shundan iboratki, uning molekulasidagi diametri taxminan $5\text{\AA}$ bo'lgan ichki tekislikka ega. Molekulaning diametri $7,1\text{\AA}$ Ichki diametr, tabiiyki tashqiga nisbatan kichik, chunki uglerod atomlari va ularning elektron qobiqlari ham ma'lum bir o'lchamga egadir.

Fulleren — juda ham barqaror birikmadir. Kristall holatda u havo kislorodi bilan birikadi, kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli, 3600°C gacha suyuqlanmaydi.

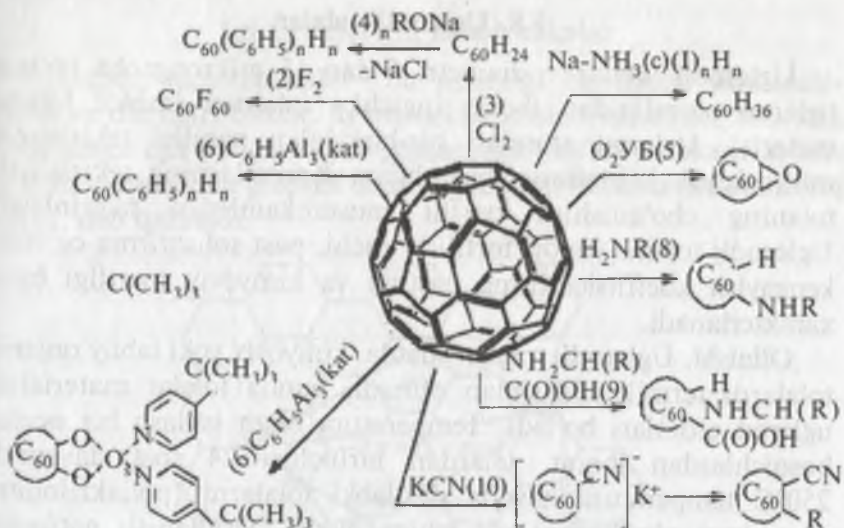
Fulleren aromatik birikmalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirishmaydi, chunki uglerod atomlarida hech qanday yon o'rinbosarlar mavjud emas. Molekulasida to'yinmagan bog'larni mavjud bo'lganligi sababli fullereni poliolefin sistemasi, deb qarash mumkin. U uchun qo'shbog'lar bo'yicha birikish reaksiyasi xosdir.

Fulleren elektronlarini akseptori hisoblanadi, unga kuchli qaytaruvchilar (ishqoriy metallar) ta'sir ettirilganda, oltitaga elektron qabul qilishi C_{60}^{-6} anioniga aylanishi mumkin. Undan tashqari, u nuklefillar va erkin radikallarni oson biriktira oladi.

Fullereni ichki tekisligiga metall atomini kiritish usuli amaliy jihatdan deyarli fullerenning o'zini olish usulidan farq qilmaydi. Reaksiya mahsulotlarida C_{60}La , C_{60}Y , C_{60}U tarkibli birikmalar borligi aniqlandi.

Fullerenning kimyoviy xossalari 1.6-rasmda ifodalangan. Fulleren $\text{C}_{60}\text{N}_{36}$ gacha (1-reaksiya) gidrirlanishi mumkin, olefinlarga o'xshab galogenlanadi (2,3-reaksiyalar). Galogenlash mahsulotlari nuklefin almashinish reaksiyalariga oson kirishadi (4-reaksiya). Ultrabinafsha nurlar ta'sirida kislorod bilan oksidlanganda fulleren oksidi hosil qiladi (5-reaksiya). Shuning uchun organik erituvchilardagi fulleren eritmalarini inert atmosferada saqlash tavsiya etiladi. Fulleren AlCl_3 ishtirokida arillash reaksiyasiga kirishadi (6-reaksiya). Rasmda ko'rsatilgan osmiy oksidi birikmasi, aslida, oksidlashga taalluqli bo'lib, u qo'sh bog'ni ochilishi hisobiga boradi (7-reaksiya). Shuningdek, qo'sh bog'larni ochilishi hisobiga aminlar (8-reaksiya), aminokislotalar (9-reaksiya) va sianidlar (10-

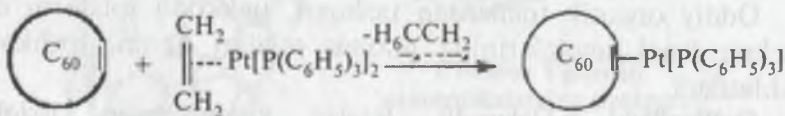
reaksiya) birikadi. Bir nechta aminoguruhli fulleren birikmasi suvda yaxshi eriydi.



1.6-rasm. Fullerenning kimyoviy xossalari.

Ishqoriy metallar bilan (masalan, seziy yoki rubidiy) qaytarilganda metall atomidan fullerenga elektron o'tadi.

Olefinlarga o'xshab, fulleren o'zgaruvchan metallar bilan R — komplekslar hosil qiladi. Misol uchun, u platina kompleksidan etilenni siqib chiqara oladi:



Bunday turdagi birikish mahsulotlari palladiy va iridiy bilan ham olingan.

Yuqorida biz uglerod karkasining tashqi qismida sodir bo'ladigan o'zgarishlarni ko'rib o'tdik. Biroq fulleren uchun yana bir imkoniyat mavjud bo'lib, unda uglerod sharining ichki tekisligidan foydalangan holda, birikmalar olish mumkin.

Shunday qilib, fulleren asosida yangi turdagi birikmalar olish imkoniyatlari paydo bo'lmoqda.

1.8. Uglerodli tolalar

Uglerodli tolalar — diametri 5 dan 15 mikrongacha bo'lgan uglerod atomlaridan iborat ingichka iplardan tashkil topgan material. Uglerod atomlari bir-biri bilan parallel tekislangan mikroskopik kristallarga birlashgan. Kristallarning tekislanishi tolaning cho'zilishiga qarshi mustahkamligini ta'minlaydi. Uglerodli tolalar yuqori tortilish kuchi, past solishtirma og'irlik, kengayish koeffitsientining pastligi va kimyoviy inertligi bilan xarakterlanadi.

Olinishi. Uglerodli tolalar odatda kimyoviy yoki tabiiy organik tolalarni termik ishlashdan olinadi, bunda tolalar materialida uglerod atomlari bo'ladi. Temperatura bilan ishlash bir nechta bosqichlardan iborat. Ulardan birinchisi 24 soat davomida 250°C temperatura havoda dastlabki tolalarni (poliakrilonitril va viskoz) oksidlashni o'z ichiga oladi. Oksidlanish natijasida zinasimon struktura hosil bo'ladi. Oksidlanishdan keyin tolani azotli yoki argonli muhitda 800°C dan 1500°C gacha qizdirish — karbonizatsiya bosqichi keladi. Karbonizatsiya natijasida grafitsimon struktura hosil bo'ladi. Termik ishlash jarayoni 1600°–3000°C temperaturada grafitizatsiya bilan tugallanadi, bu inert muhitda sodir bo'ladi. Grafitizatsiya natijasida toladagi uglerod miqdori 99% gacha yetadi.

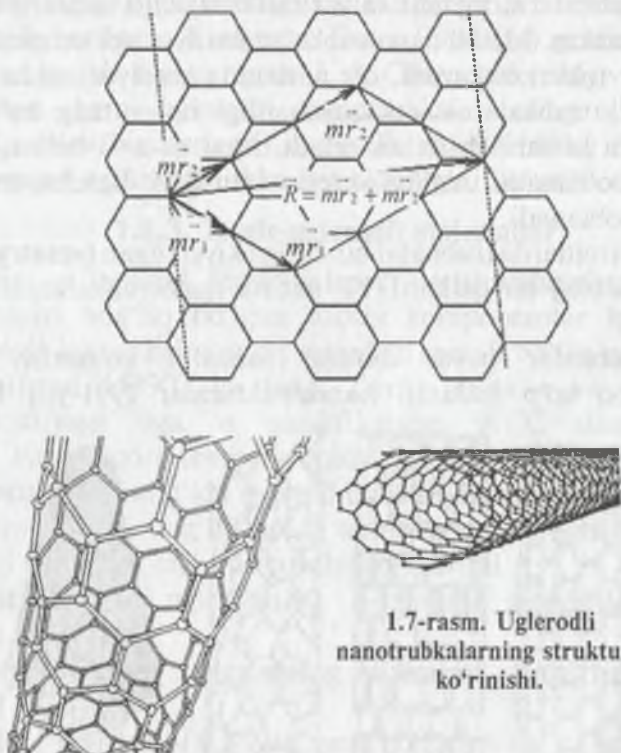
Oddiy organik tolalardan tashqari, uglerodli tolalarni olish uchun fenol smolalarining maxsus tolalari lignin, toshko'mir ishlatiladi.

Qo'llanilishi. Uglerodli tolalar kompozitsion issiqlikni himoyalovchi ugleplast ko'rinishdagi to'ldiruvchilar sifatida qo'llaniladi. Uglerod tolalarining eng katta bozori hozirgi vaqtda «Boeing» va «Aerobus» samolyotlaridagi birlamchi va ikkilamchi strukturalarni ishlab chiqarishdir. 2004–2006-yillarda uglerodli tolalarga bo'lgan ehtiyoj keskin ortib ketishi uni taqchilligiga olib keldi, natijada u qimmatlashib ketdi. Uglerod tolali materiallardan elektrodlar termoparalar, elektromagnit nurlarni yutuvchi elektronlar, elektr

va radiotexnika uchun mahsulotlar tayyorlanadi. Uglerodli tolalar asosida qattiq va egiluvchan elektr isitgichlar olinadi.

1.8.1. Uglerodli nanotrubkalar

Uglerodli nanotrubkalar bu uzunligi bir necha santimetr-gacha va diametri birdan to bir necha o'nlab nanometr silindrik strukturaga ega bo'lgan tekis geksagonal grafitli trubkaga aylantirilgan yarim sferik golovka bilan tugatilgan, fulleren molekulasini yarmi, deb qaraladi.



1.7-rasm. Uglerodli nanotrubkalarining struktura ko'rinishi.

1.8.2. Nanotrubkalarining sinflanishi

Nanotrubkalarining asosiy sinflanishi grafit tekisligining o'ralish usuli bilan aniqlanadi. O'ralish usuli ikkita son n va

m qiymatlar orqali aniqlaniladi. Nanotrubkalar olish uchun (n, m) grafit tekisligi punktir chiziq yo'nalishi bo'yicha ajratish va R-vektor yo'nalishi bo'yicha burish lozim.

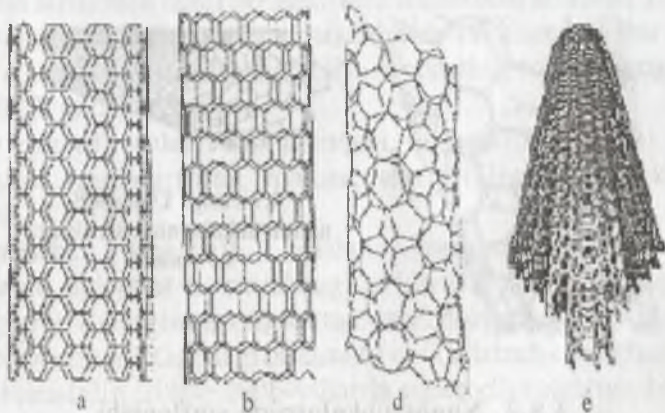
Parametrlari qiymati bo'yicha (n va m) nanotrubkalarni quyidagi sinflarga ajratish mumkin:

- to'g'ri (axiral) nanotrubkalar;
- «kreslo» yoki «tishsimon» (armchair) $n=m$;
- zigzagsimon (zigzag) $m=0$ yoki $n=0$;
- spiralsimon (xiral) nanotrubkalar.

Nanotrubkalarni metalli va yarimo'tkazgichli nanotrubkalarga ajratish mumkin. Metall nanotrubkalar absolyut nol temperaturada ham elektr tokini o'tkazadi, o'z navbatida absolyut nolda yarimo'tkazgichli trubkalarni o'tkazuvchanligi nolga teng bo'ladi va temperatura ko'tarilishi bilan ortadi. Agar $m-n=3$ bo'lsa, trubka metalli hisoblanadi. Aslida «kreslo» turidagi barcha trubkalar metalli hisoblanadi.

Real sharoitlarda trubkalar bir-biriga kiygizilgan («matryoshka» – russian dolls) bir qatlamli bir nechta nanotrubkalardan iborat (1.8-rasm).

Nanotrubkalar paydo bo'lish sanasini ko'rsatish ancha qiyin, biroq ko'p qatlamli nanostrukturalar 1991-yili Indjima



1.8-rasm. Turli xiralli bir qatlamli nanotrubkalar (a, b, d) va ko'p qatlamli nanotrubkalar (e).

tomonidan aniqlangan. Nanotrubkalar haqidagi ma'lumotlar 1974–1975-yillarda Endo va boshqalar tomonidan matbuotda chop etilgan. Olimlar tomonidan kondensatsiya usuli bilan diametri 100 Å dan kichik bo'lgan ingichka trubkalar olingan, lekin ularning strukturalari chuqurroq tadqiq qilinmagan. 1952-yili Rashushkevich va Lukyanovich tomonidan uglerod oksidini temir katalizatori ishtirokida taxminan 100 nm diametrli tola olinganligi va uni elektron-mikroskopik o'rganilganligi haqidagi maqolalar mavjud. Lekin ushbu tadqiqotlar davom ettirilmagan.

Uglerodning ushbu allotropik shakli bo'yicha bir qancha nazariy ishlar olib borilgan. Kimyogar Dons (Dedalus) grafitni o'ralgan trubkalari haqida fikr yuritgan. L.A. Chernozatonskiy va boshqalar tomonidan ham uglerodli nanotrubkalar olingan, 198-yilda M.Y. Kornilov bir qatlamli uglerodli nanotrubkalar borligini va ularni yuqori egiluvchanlikka ega ekanligini ko'satib o'tdi.

1.8.3. Temir-uglerodli materiallar

Temir va uglerod temir-uglerod qotishmalarining struktura va xossalari bog'liq bo'lgan asosiy komponentlar hisoblanadi. Toza temir kumushsimon oq rangdagi metall bo'lib, suyuqlanish temperaturasi 1539°C ga teng. Temir ikkita α va γ polimorf modifikatsiyaga ega. α modifikatsiya 911°C dan past va 1392°C dan yuqori temperaturada; γ – temir esa 911 – 1392°C temperaturalar oralig'ida mavjud bo'ladi. Temperatura va uglerod konsentratsiyasiga bog'liq holda temir-uglerodli qotishmalarining quyidagi struktura tashkil etuvchilari mavjud.

Ferrit (F) – uglerodning α -temirga singdirilgan qattiq eritmasi.

Austenit (A) – uglerodning γ -temirga singdirilgan qattiq eritmasi

Perlit (P) – tarkibi 0,8% uglerod bo'lgan ferrit va sementitning mexanik aralashmasi (evtektrod, ya'ni evtektikaga o'xshash, lekin qattiq fazadan tashkil topgan).

Ledeburit (L) – tarkibida 4,3% uglerod bo'lgan austenit va sementitning mexanik aralashmasi (evtektika). Ledeburit suyuq qotishmaning 1147°C temperaturada qotishidan hosil bo'ladi.

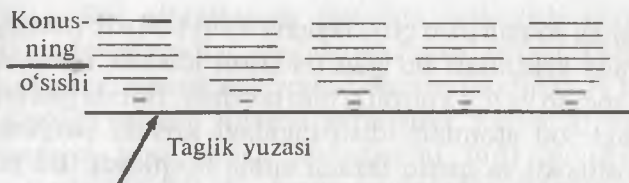
Uglerod metallurgiya sanoatida. Uglerod — metallmas. Lekin ba'zi xarakteristikalarini bilan elektr va issiqlik o'tkazuvchanligi bo'yicha grafit deyarli metallga o'xshaydi. Uglerod metallmas va metallurgiya uchun muhim elementlardan hisoblanadi. Oxirgi 10 yillikda bo'sh mikrokristalli grafitdan iborat strukturada tarqalgan grafitli po'lat olindi. Asosan bu po'latlar instrumentlar ishlab chiqarishga, shtamplar, porshenlar, tirsakli vallar olish uchun qo'llaniladi, chunki uning xossalari katta.

Uglerod faqat cho'yan ishlab chiqarishda emas, balki rangli metallar ishlab chiqarishda ham qaytaruvchi bo'lib ishlatiladi. Qaytaruvchi sifatida 97...98% uglerod bo'lgan koks chiqariladi. Daraxt ko'miri — qora, u asosan qora va rangli metallurgiyada qaytaruvchi sifatida ishlab chiqariladi.

1.9. Pirolitik uglerod

Pirouglerod — uglerodli moddalarni termostruksiya natijasida issiq yuzada hosil bo'ladi. Pirouglerodni hosil bo'lish jarayonini gaz fazasidan qattiq yuzaga kristallanishi deb qarash mumkin. Jarayonning elementar bosqichlari, bu yuzada murtaqlarni hosil bo'lishi (заподыш) va ularni ko'payishidir (o'sishidir). O'sish jarayonida uglerod atomlari gaz fazasidan murtaqlardagi uglerodlar bilan o'zaro ta'sirlashadi va zich massa hosil qiladi. Ushbu jarayon o'sish konusi orqali amalga oshadi, uning cho'qqisi podlojkada joylashadi, o'qi esa uning yuzasiga perpendekulyar yo'nalgan bo'ladi. Asta-sekin kengayib borib, konusning asosi podlojkaning hamma yuzasini to'ldiradi keyinchalik esa konuslar silindrga aylanadi (stolbasimon struktura ko'rinishli). Jarayon temperaturasi bog'liq holda bunday kristallitlar ichida uglerod atomlari qavati turbostratli yoki grafitimon struktura hosil qilishi mumkin (1.9-rasm).

Tadqiqotlarga asosan, gazsimon vodorod pirouglerod hosil bo'lishini birmuncha to'xtatadi, shuning uchun katta yuzaga cho'kishida pirauglerodning xossalari reaksiya massasidagi vodorod konsentratsiyasini ortishi hisobiga uning uzunligi bo'yicha o'zgarishi mumkin.



1.9-rasm. Taglik (подложка) yuzasida pirouglerod plyonkasining hosil bo'lishi.

Temperatura taxminan 1973 K ga yetganda ikki o'lchovli tartibli pirouglerod, 2073 K dan ortganda esa tartibli bir o'lchamli pirouglerod hosil bo'ladi. Kristallit o'lchovli murakkablar soni bilan aniqlanadi, u qancha katta bo'lsa temperatura shuncha baland bo'ladi, demak, yuqori temperaturada kristallitlar maydaroq bo'ladi. Ushbu temperaturalarda gazsimon uglerodni parchalanish jarayonida termodinamik barqaror vodorod va uglerod hosil bo'ladi.

Qattiq yuzada pirouglerod hosil bo'lishi gaz fazasi hajmida saja hosil bo'lishi bilan bir vaqtda boradi. Ushbu reaksiyalar parallel va bir-biriga raqobatli holda boradi. Aslida jarayon selektivligi gazdagi uglevodorod konsentratsiyasi orqali aniqlanadi.

Shunday konsentratsiya chegarasi ma'lumki ($\sim 3-5$ hajm %), undan yuqorida pirouglerod chiqimi kamayadi, saja miqdori esa ko'payadi. Pirouglerod paydo bo'lish yuzasini kichiklashishi, reagentni reaksiya hajmida bo'lish vaqtini uzayishi bilan ushbu konsentratsiya qiymati kamayadi.

Qo'shimcha ishlov berish orqali turbostratli past temperaturali pirouglerod strukturasi grafitsimon ko'rinishga keltirish mumkin. Pirouglerodni 2773 K va undan yuqori temperaturada qizdirish natijasida u pirografitga aylanadi.

Olmosni epitaksial sintez qilish. Atmosfera bosimiga yaqin sohada olmos fazasi termodinamik jihatdan grafit fazasiga nisbatan ancha beqarordir. Biroq termodinamik beqarorlik sharoitida olmosni gaz fazasidan sintez qilish orqali olish mumkin. Ushbu jarayon Ostvald bosqichlari qoidasi bo'yicha beqaror holatdan (gaz fazasidagi uglerod) bir qator oraliq o'zgarishlar orqali ancha barqaror (grafit) holatga o'tish orqali ro'y beradi. Shu bosqichlarning birortasida jarayon to'xtatilishi mumkin. Olmos

hosil bo'lishga yo'naltirish quyidagicha sodir bo'ladi. Buning uchun tagida olmos kristallari bo'lgan reaksion idishda uglevodorodlar (atsetilen, metan va h.k.) pirolizi olib boriladi. Bunda gaz fazasidagi ortiqcha uglerod atomlari idish tagidagi kristall panjara tomon yo'nala boshlaydi va qattiq fazada ajrala boshlaydi. Bu jarayonni moddaning epitaksial sintezi deb nomlanadi.

Metastabil faza sintezi jarayon sharoitiga rioya qilgan holda olib borilishi kerak. Agarda piroliz natijasida uglerodni ajralish tezligi juda yuqori bo'lsa, unda energetik tomondan ancha barqaror grafitni hosil bo'lishi kristall panjaraga yo'nalish harakatidan yuqori bo'ladi, olmosning yuzasi grafit qatlami bilan qoplanadi va olmos hosil bo'lishi to'xtaydi.

Shunday qilib, 10 taga yaqin olmos qatlamlarini olish mumkin. Grafitni vodorod ishtirokida «yo'qotish» yo'li bilan olmos hosil bo'lish jarayonini yana tiklash mumkin. Uglevodorod gazlari va vodorod bilan bir necha marta ishlov berish orqali olmos massasini amalda ikki marta ko'paytirish mumkin.

1.9.1. Kondensirlangan fazadan uglerod sintez qilish

Gaz fazasidan uglerod sintez qilishda nostrukturaviy sistemadan tartibli strukturaga shakllanish haqida aytib o'tilgan edi. Ammo yuqori temperaturali gaz fazali sintezda kristallarni shakllanish jarayonini kuzatish deyarli mumkin emas. Ushbu holat suyuq fazada uglerodli jismlarni sintez qilish misolida yaxshi o'rganilgan, chunki u ancha past temperaturada uzoq vaqt davomida boradi. Uglevodorod xomashyoli neftning yengil fraksiyalari asosida grafitsimon strukturalar hosil bo'lishi ehtimoldan holi emas, biroq amalda tarkibida yuqori uglerodli birikmalar bo'lgan neftni haydashdagi yoki ko'mir va neftni qayta ishlashdagi og'ir qoldiqlar ishlatiladi.

Mushohadalar umumiyligi buzilmasligi uchun, shunday xomashyoni tanlash lozim-ki, u asosan suyuq holatdagi to'yin-gan yengil uglevodorodlardan iborat bo'lsin. Neftning yengil fraksiyalari parafinli, naftenli va monosiklik aromatik uglevodorodlardan iborat bo'lib, ulardagi uglerod atomlari Sp^2 va Sp^3 gibridlangan holatda bo'ladi. Ushbu atomlarni grafit uchun

xos bo'lgan Sp^3 gibridlanish holatiga o'tkazish uchun yengil fraksiyali uglevodorodlar degidrosikllanishini o'tkazish kerak. Ushbu jarayon aromatik uglevodorodlar termodinamik barqarorlik sohada amalga oshadi. Agarda parafinlar, naftenlar va arenlarni erkin energiya hosil qilish nisbatlarini turli temperaturalarda ko'rilsa, unda $T < 400$ K temperaturalarda barqarorlik qatori quyidagicha boradi:

parafinlar $\rightarrow$ naftenlar $\rightarrow$ arenlar

$T > 600$ K da esa u qarama-qarshi holda o'zgaradi:

parafinlar $\leftarrow$ naftenlar $\leftarrow$ arenlar

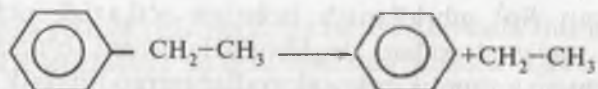
Tarkibida bir nechta aromatik halqa va umumiy delokallangan elektron sistemadan iborat yuqori kondensirlangan arenlar yuqori temperaturalar sohasida ancha barqaror bo'ladi. Bunday kondensirlangan aromatik uglevodorodlarni grifsimon tekisliklar murtaklari deb qarash mumkin. Alohida aromatik halqalardan yassi kondensirlangan molekulalar hosil bo'lish jarayonining o'zi gaz fazasidan uglerod sintez qilishga o'xshab radikal-zanjirli jarayondan iborat bo'lib, u oraliq uglevodorod radikalini hosil bo'lishi va uni kondensatsiyasi orqali sodir bo'ladi.

1.9.2. Qurumlardan uglerod sintez qilish

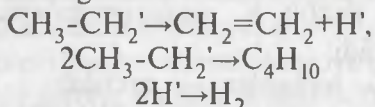
Real sharoitlarda ko'mir va neftni qayta ishlashda hosil bo'lgan kondensirlangan aromatik birikmalar yadrosidagi vodorod atomlari ko'pincha geteroatomli radikallarda alifatikka almashinadi. Bunda makromolekula naften sikllarining ancha qismiga ega bo'lishi mumkin. Shunga o'xshash birikmalarning murakkab aralashmasi neft va toshko'mir qurumlarini hosil qiladi, u esa suyuq fazadan uglerod olishda xomashyo bo'lib xizmat qiladi.

Qurumlardan uglerod sintez qilish jarayoni $350-360^\circ\text{C}$ dan yuqori temperaturada sodir bo'ladi, unda $C-C$ bog' bo'yicha molekulalarning noaromatik qismini termik destruksiya jarayonlari boshlanadi.

Ushbu reaksiyalar natijasida elektronlarni yuqori darajada delokalizatsiyalangan yengil uglevodorod radikallari va og'ir aromatik makroradikallar hosil bo'ladi:



Yengil radikallar beqaror bo'ladi va olefinlar hosil bo'lishi bilan stabillanadi yoki oligomerlanadi:



Yengil uglevodorodli birikmalar bug'lanish hisobiga reaksiya muhitidan chiqariladi. Og'ir makroradikallar vodorodni yo'qotish hisobiga yuqorida keltirilgan reaksiyalarga o'xshab kondensatsiyalanadi. Natijada tekisliklarning chiziqli o'lchamlari kattalashadi. Polimerning o'rtacha molekulyar massasi ortadi.

Vandervaals kuchlari bo'yicha makromolekulalar aniq bir o'lchamga erishgandan so'ng, ular saja kristallitlari va pirouglarodga o'xshab paketlarga yig'ila boshlaydi, lekin suyuq holatda bo'ladi.

Demak, ayni holatda so'z suyuq fazada ikki o'lchovli tartibli uglerod atomlari paydo bo'lishi haqida borayapti va moddalarning amorf va kristall holatining o'rtasidagi holatga o'tishi haqida bormoqda. Bunday holatni mezofaza (mezos — oraliq) deb nomlanadi. Mezofazali holatni suyuq kristall holat bilan taqqoslash mumkin. U dastlab polimerlar, shuningdek bir qator organik kristallarni suyuqlanish temperaturasini aniqlashda yuzaga kelgan.

Dastavval ma'lum bir temperaturaga yetganda kristall oquvchanlik holatiga o'tadi, biroq molekular joylashuvdagi tartib saqlangan holda termotropi suyuq kristall faza shakllana boshlaydi. U bir o'lchamli bo'lishi mumkin, bunda nematik suyuq kristallar yoki ikki o'lchamli smektik suyuq kristallar haqida so'z ketadi. Mezofaza, nematik kristallar guruhiga oid bo'ladi. Ko'pchilik hollarda mezofazada suyuqlanmaning barcha massasini tashkil qilmaydi, unga amorf faza saqlagan tartiblanmagan suyuqlik qism yo'ldosh bo'ladi. Bu esa qurum suyuqlanmasini polimerlar liotropi suyuq kristallariga yaqinlashtiradi, ular polimerlarni past molekulari erituvchilarda erishidan hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan metofaza murtagi tekis molekular paketi boshqa o'xshash zarrachalar bilan assotsiatsiyalanadi, bunda assotsiatsiya molekulararo

kuch bilan kimyoviy reaksiyalar orqali amalga oshiriladi. Ushbu reaksiyalar qatlamning kondensirlangan aromatik sistemasini kengayishiga olib keladi, yoki oriyentirlangan paketlar sistemasini hosil qilib, paketlarni o'zaro alifatik zanjir bilan bog'lanishi sodir bo'ladi.

Paketlar sistemasi eng qulay energetik sharsimon shaklni hosil qiladi. Bunda paketlar shunday holatda egiladiki, ularning burchaklari zarrachalarni sferik yuzasiga qulay holatni egallagan bo'ladi. Bunday zarracha amorf faza muhitida bo'lib, ancha yengil molekulali solvat qatlami bilan o'ralgan bo'ladi. Natijada kolloid sistema hosil bo'ladi, undagi dispers faza rolini murakkab strukturali solvatlangan mezofaza zarrachasi bajaradi, dispers muhit esa amorf qovushqoq suyuqlikdan hosil qilinadi. Buning natijasida boshlang'ich barqaror suyuq gomogen muhit metastabil geterogen holatga o'tadi. Demak, barcha metastabill kolloid sistemalar kabi u fazalar kontakti yuzasini kamaytirgan holda o'zining erkin energiyasini kamaytirishga harakat qiladi. Buning natijasida mezofazaning ayrim zarrachalarini koalesensiyasi va yiriklashishi ro'y beradi.

Ushbu jarayon ilgari keltirilgan makroradikallar kondensatsiya reaksiyasiga o'xshash holda sodir bo'ladi va amorf fazadagi uglerod atomlarini birikishi hisobiga tekisliklar hosil bo'ladi. Buning natijasida mezofaza zarrachalari ba'zan suyuq fazadagi uglerodning katta qismini o'z ichiga oladi, mezofaza hosil bo'lishi esa yiriklashadi va 1 mm diametrgacha yetishi mumkin.

Mezofaza xossalari anizotropiyasini qo'llash bilan mezofazani o'sishini kuzatish mumkin. U ham boshqa suyuq kristallar kabi optik anizotropiya borligini ko'rsatadi, shuning uchun uning zarrachalari qutblangan yorug'likda ko'rinadi, makromolekulaning yassi parallel qatlamli paketlari borligi uchun rentgenografiya usuli yordamida mezofaza zarrachalari tuzilishini o'rganish mumkin. Ma'lumotlarga ko'ra saja va pirouglarodning turbostratli kristallitlarida zarrachalar qatlami orasidagi masofa d 002 ekanligi aniqlangan.

Kondensatsiya reaksiyasi hisobiga makromolekulalarning yiriklashishi bilan barcha sistemaning qotish temperaturasi

ko'tariladi va taxminan 500°C ga yetganda reaksiya massasi suyuqlanmaydigan holatga o'tadi va keyingi koksga aylanish jarayoni uglerodsimon jismning qattiq fazasida ro'y beradi.

O'zining kimyosi va umumiy yo'nalishi bo'yicha uglerodli jismlar sintezining qattiq fazadagi jarayonlarini suyuq fazali termodestruksiya, kondensatsiya reaksiyalarining davomi va nad-molekulyar strukturalarining tartiblanishi deb qarash mumkin. Lekin agar uglerod-uglerod va uglerod-geteroatom kimyoviy bog'larining uzilishi va paydo bo'lishi bilan boradigan destruksiya va kondensatsiya reaksiyon massaning fazaviy holatiga ancha befarq bo'lsa, unda suyuq fazali sistemaga nisbatan qattiq jism strukturasining tartiblanishi juda qiyinchilik bilan boradi. Shuning uchun grafitsimon strukturali jismlarni hosil bo'lishi amalda avvalgi bosqichda tugallanadigan eng avval mezofazali jarayonlar bilan to'la aniqlaniladi.

Keng grafitsimon sohalarni shakllanish ehtimoli amalda mezofaza zarrachalari miqdori va o'lchami orqali aniqlanadi. Ular qancha ko'p va yirik bo'lsa, o'zaro orientirlangan kristallitlar sohasi shuncha keng bo'ladi.

Qurumlar tarkibida yengil uglevodorodlar miqdori ko'p bo'lmashligi kerak, chunki bunday aralashmani qizdirish natijasida uning qovushqoqligi juda kam bo'ladi va mezofaza zarrachalari barqaror bo'lmasdan oson harakatlanuvchi dispers faza bilan ta'sirlashuvi oqibatida oson parchalanadi.

Jarayonning temperatura sharoiti va mezofazaning mavjudlik vaqti mezofaza zarrachalari ichida izotop fazani maksimal miqdorda bo'lishini ta'minlaydi. Ko'rsatilgan sharoitlarga amal qilinganda koks anizotropik xossalarga va tegishli tuzilishga ega bo'ladi. Amalda, anizotropik kokslarni mikroskopik tadqiqi natijasida, ularni chiziqli cho'zilgan strukturaga, izotopli kokslarni esa sferik (globulalar) ko'rinishiga ega ekanligi aniqlangan.

Izotopli hamda anizotropik kokslar ikki o'lchamli tartiblangan kristallitlardan tashkil topgan bo'lib, ular kristallitlar bilan bog'langan yon zanjirga ulangan turbostrat uglerod va tartibsiz atomlardan (amorf uglerodniki) tuzilgan bo'ladi. Koks moddasi sezilarli miqdordagi geteroatomlardan tashkil topgan. Koksdagi

ikki xil shakldagi uglerodlar nisbati turlichadir. Izotopli kokslarda amorf uglerod miqdori ko'p, kristallitlar esa kamroq, anizotropli kristallitlar esa ancha ko'p va yirikroq bo'ladi. Demak ushbu farq miqdoriy bo'lib, sifat tavsifiga ega emas.

Temperaturani taxminan 723 dan 1273 K gacha ko'tarilishi bilan kokslarda geteroatomlarni va yon uglerod zanjirini uzilish jarayoni davom etadi, ularni yo'qotish hisobiga qattiq jismning hajmi va massasi kamayadi. Uning kichrayishi sodir bo'ladi, g'ovaklar hosil bo'lish jarayoni rivojlanadi. Agarda qizdirish tezligi juda yuqori bo'lsa, koksda hosil bo'lgan kuchlanish uning materialida yoriq hosil qilish buzilishi va buyumni zararlanishiga olib kelishi mumkin.

Geteroatomlarning yo'qolishi, undan keyin deyarli barcha vodorodlarni yo'qolishi taxminan 1073–1083 K va undan yuqori temperaturada tugallanadi. Ushbu sharoitda olingan material, asosan ugleroddan iborat bo'ladi va u karbonizlangan deyiladi. Ba'zan faqat shu materialni koks deyiladi, 773–873 K temperaturada olingan qattiq jismni yarimkoks deyiladi. Bunday iboralash asosan, qattiq yonilg'i qazilmalar texnologiyasida qo'llaniladi, bunda «yarim koks» iborasi esa yarimkokslash jarayonining qattiq mahsuloti uchun qo'llaniladi.

Temperaturani 1473 K dan yuqoriga ko'tarilishi natijasida koks moddasida uglerod atomlarining fazoviy qaytadan joylanishi boshlanadi, bu qattiq jism massasini yo'qolishiga deyarli bog'liq bo'lmaydi. Ya'ni, ayni holda gektagonlar qatlamiga kirmagan uglerod atomlarining siljishi haqida gapirish lozim. Ushbu siljishlar 1873–2073 K temperaturada ancha kuchayadi. Amorf uglerodning ayrim atomlari kristallit qatlamini hosil qiluvchi gektagonlarni hosil qiladi, shu bilan bir vaqtda kristallit qatlamlar ham o'zaro azimutal tartibli holatga keladi va bir-biriga yaqinlashadi.

Kristallitlar qatlamining hosil bo'lishi metallar kristallanishiga o'xshab ularning o'lchamlarini o'sishidan iboratgina bo'lib qolmasdan, balki kristallitlar panjarasidagi nuqsonlarni yo'qotishdan iborat hamdir. Shunday qilib, deyarli ideal kristall panjara strukturasiga o'xshash bo'lgan soha deyarli keng va o'zaro oriyentirlangan bo'lishi mumkin agarda dastlabki koks boshida

yirik kristallitlardan hosil bo'lgan rivojlangan tuzilishga va amorf fazali qism kam bo'lgan bo'lsa. Ushbu ko'rsatkichlarga javob beradigan kokslar 2073–2273 K haroratda grafit strukturasiga ega bo'ladi va grafitlangan deyiladi. Ko'ndalang bog'lari mustahkam mayda kristallitlardan hosil bo'lgan va amorf fazasi ko'p bo'lgan kokslar 3273 K ham uch o'lchamli strukturaga ega bo'la olmaydi. Bunday materiallarni grafitlanmagan deyiladi.

Rentgenostrukturaviy tadqiqotlar ma'lumotlariga asosan material namunasining umumiy grafitlanish darajasi γ ni baholash mumkin, ya'ni uchlamchi holatda bo'lgan uglerod atomlarining ulushini, shuningdek turbostrat r va grafitsimon l-r holatdagi kristallitlar maydoni ulushi orasidagi nisbatni.

$$\gamma = \frac{0,3440 - d_{002}}{0,3440 - 0,3354} \text{ va}$$

$$d_{002} = 0,3340 - 0,0066p(1-p) - 0,0064(1-p).$$

bu yerda, $0 \leq \gamma \leq 1$, $0 \leq r \leq 1$

d_{002} — material namunasidagi tekislik orasidagi o'rtacha masofa, nm;

0,3440 — turbostrat uglerodning tekislik orasidagi o'rtacha masofasi, nm;

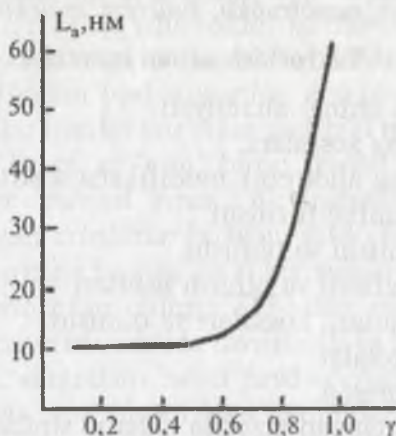
0,3354 — ideal grafit kristallining tekislik orasidagi o'rtacha masofasi, nm;

Grafitlanish darajasi va kristallitlar o'lchami orasidagi o'zaro bog'liqlikni grafik orqali ifodalash mumkin (1.10-rasm).

Rasmdan ko'rinib turibdiki, grafitlanish darajasi 0,5–0,6 ga yetguncha kristallitning o'lchami deyarli o'zgarmaydi, so'ngra kattalashishi tezlashadi. Bu degani, grafitlanish darajasi ko'tarilishi bilan dastlab, chiziqli o'lchamlari o'zgarmagan holda kristallitlarning ichidagi nuqsonlarni yo'qolishi sodir bo'ladi. Paketlarda grafitsimon struktura hosil bo'lgandan so'ng ular o'z o'lchamini dastlabkiga nisbatan bir tartibdan ko'p kengroq shakl hosil qilib birlasha boshlaydi.

Bunday holat yaxshi grafitlanadigan materiallar uchun xos bo'lib, ularning grafitlanishi uzluksiz takomillasnishi va

amorf fazaning amalda to'liq tugallanishi hisobiga grafitssimon struktura bo'laklarini kengayishi ro'y beradi. Grafitlanishning



1.10-rasm. Kristallitning o'rtacha diametrini grafitlanish darajasiga bog'liqligi.

bunday ko'rinishini gomogen deb nomlanadi. Qiyin grafitlanadigan jismlarda kristallitlarning o'lchami kichik bo'lgani uchun tartiblilikning o'zaro oriyentatsiyalanish sohalari o'zgartirib bo'lmaydi. Kristall panjaraning takomillanishi faqat turbostratli uglerod qismlari chegarasida chiziqli o'lchamlarni o'zgarmagan holatida sodir bo'ladi. Shunga mos holda, grafitlangan kristallitlar bilan birga amorf fazaning ma'lum bir qismi saqlanib qoladi, hattoki 3273 K temperaturada ham. Grafitlanishning bunday ko'rinishi geterogen nomi bilan ataladi.

Shunday qilib, 2000–3000°C temperatura oralig'ida grafitlanadigan va grafitlanmaydigan materiallar kristallitlari ichida qatlamlarning grafitssimon taxlanishi ro'y beradi, har bir material uchun amorf faza ulushi minimumgacha kamayadi. Karbonizatsiya holatiga o'xshab ularning strukturalaridagi farq miqdoriy xarakterga ega, ular orasidagi chegara buzilgan bo'ladi. Grafitlangan material, sun'iy grafit, o'zining fizik xossalari va strukturalari bo'yicha tabiiy namunalardan farq qilmaydi.

Tayanch soʻz va iboralar: uglerod, allotropiya, modifikatsiya olmos, grafit, karbin, fulleren, uglerodli tola, karbonizatsiya, kristall panjara, struktura, nanotrubka, fulleren, molekula.

Takrorlash uchun mavzular:

1. Uglerod va uning ahamiyati.
2. Uglerodning xossalari.
3. Uglerodning allotropik modifikatsiya strukturasini.
4. Olmos va uning tuzilishi.
5. Grafit: tuzilishi va olinishi.
6. Karbin: tuzilishi va olinish usullari.
7. Fulleren: turlari, xossalari va olinishi.
8. Uglerodli tolalar.
9. Pirolitik uglerod.
10. Kondensirlangan fazadan uglerod sintez qilish.
11. Qurumlardan uglerod sintez qilish.
12. Uglerodli nanotrubkalar.
13. Nanotrubkalarni sinflanishi.
14. Temir-uglerodli materiallar.

II bob. YONUUVCHI QATTIQ FOYDALI QAZILMALAR

Garchi aniq muddatini aytishning iloji bo'lmaganda, odamzod taxminan bundan o'n ming yillar oldin ko'mir bilan tanishgan va doimiy ravishda hayotda unga to'qnash kela boshlagan. Ko'mir qazib chiqarish juda qadimdan boshlanganligi arxeologik qazilmalarda aniqlangan. Odamlar toshko'mir bilan qadimgi madaniyat davrida tanish bo'lganligi fanga ma'lum, biroq undan foydalanilganligi to'g'risidagi faktlar mavjud emas. Keyinchalik Rimda undan foydalanishga bo'lgan urinishlar bo'lgan, biroq faqatgina Aristotel davriga kelib ko'mirning boshqa ba'zi bir xususiyatlarining tavsifi paydo bo'lgan, eramizdan oldingi 315-yilda esa uning shogirdi ko'mirni yoqilg'i materiali sifatida tasvirlaydi va uni «antraks» deb ataydi (keyinchalik «antratsit» nomi paydo bo'lgan).

Shuningdek, neft ham insoniyatga qadimdan ma'lum. Undan yondiruvchi suyuqlik sifatida foydalanganlar (vavilonliklar, vizantiyaliklar), jangavor yurishlar oldidan uni badanlariga surkab olganlar (hindular). XVIII asrdan boshlab ko'chalar va uylarni yoritish uchun kerosindan foydalana boshlaganlar. XIX asrda ichki yonish dvigateli kashf qilinishi bilan neft transportning har xil turlari uchun yoqilg'i manbaiga aylangan.

Hozirgi kunda neft dunyoning aksariyat mamlakatlarida asosiy yoqilg'i manbai hisoblanadi. Quruqlikdagi, suvdagi va havodagi transport vositalarining dvigatellari neftdan olingan yoqilg'ilarda ishlaydi, ular yordamida kosmik kemalar fazoga ko'tariladi, issiqlik elektrostansiyalarida elektr energiyasi ishlab chiqariladi.

Bizning sivilizatsiyamiz boshqa alohida olingan har qanday mahsulotga nisbatan neftga ko'proq bog'liq. Shu sababli neft yirik monopoliyalarning kuchli raqobat predmeti, ko'plab xalqaro kelishmovchiliklar va urushlarning asosiy sababchisi hisoblanadi.

O'tgan asrning elliginchi yillari Fors ko'rfazi vohasida boy neft konlarining ochilishi, dunyo bo'yicha neft qazib olish va uni qayta ishlash sur'atlarining o'sishi bilan mashhurdir. Neft dunyoning aksariyat mamlakatlarining yoqilg'i-energetika balansida yetakchi o'rinni egallaydi.

1973-yilda vujudga kelgan va neft narxining keskin ko'tarilishiga olib kelgan energetik inqiroz (krizis) insoniyatni neft zaxiralari cheklanganligini, ulardan tejamkorlik bilan, oqilona foydalanish zarurligini tushunib olishga majbur qilgan.

Neftdan ko'proq ratsional tarzda kimyoviy xomashyo sifatida foydalanish sur'atlari shiddat bilan o'smoqda. Shuni qayd qilish lozimki, hozirgi kunda kimyoviy maqsadlarda, xuddi benzinda bo'lgani kabi, neftning yengil qismidan foydalaniladi.

Neftga organik sintez xomashyosi sifatida bo'lgan qiziqish uning tarkibi va xususiyatlarini yanada chuqurroq o'rganishni, neftni qayta ishlashning amaldagi usullarini takomillashtirish va yangilarini ishlab chiqishni talab qiladi. Keyingi 30 yilda neftning va alohida olingan neft fraksiyalarining tarkibi bo'yicha katta ilmiy-amaliy material to'plangan. Yengil (benzin) fraksiyalari batafsil tadqiq qilingan, o'rta distillyatli va moy fraksiyalarining, shuningdek neft tarkibiga kiruvchi geteroatom va yuqori molekulyar birikmalarning uglevodorod tarkibi o'rganilgan.

Bularning barchasi neftni qayta ishlashning turli jarayonlarining termodinamik va kinetik asoslari bo'yicha nazariy tasavvurlarni sezilarli darajada chuqurlashtirish imkonini beradi va amaldagi jarayonlarni modifikatsiyalash hamda yangilarini yaratishga, neft mahsulotlarining sifatini oshirishga turtki bo'lib xizmat qiladi.

2.1. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning kelib chiqishi

Hozirgi zamonaviy dunyoqarashlariga ko'ra barcha yonuvchi foydali qazilmalar uzoq o'tmishda yerda yashagan o'simliklar, xususan hayvonlarning quyi va oliy shakllaridan kelib chiqqan. Bu biologik organizmlarning o'lik qoldiqlari suv yuzasi ostida havo bilan ta'minlanish chegaralanib qolganda, shart-sharoitlar va boshlang'ich biomassaning turiga bog'liq ravishda kerogen, neft, gaz yoki ko'mir hosil qilish bilan turli-tuman qayta shakllanishlarni boshdan kechirgan.

Hozirgi zamonaviy tasavvurlarga ko'ra, ko'mir o'lik o'simlik va hayvonot dunyosi qoldiqlari organik massasining biologik va geokimyoviy qayta shakllanishlarining mahsuli bo'lib hisoblanadi.

Ko'mir yotqiziqlari o'simliklar qoldiqlarining konsenratsiyalangan holda to'planishi bilan shartlanadi, ularda organik moddalarning chuqur qayta shakllanishlariga qaramasdan o'simliklarning yemirilmay qolgan formali elementlari: sporalarning va urug'lantirish changlarining po'stloqlari, o'simliklar yoki ularning to'qimalarining turli xil qismlarining izlari saqlangan. Boshlang'ich o'simlik materialining yonuvchi foydali qazilmaning u yoki bu turiga aylanish yo'llari bo'yicha turli xil qarashlar mavjud. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning tarkibi va xususiyatlari boshlang'ich o'simlik materialining xarakteriga, uning to'planish va metamorfizm omillari ta'siri ostida qayta shakllanish shart-sharoitlariga bog'liq bo'ladi.

Geokimyogarlar va neftkimyogarlarning ko'pchiligi neftning kelib chiqishining organik nazariyasini ilgari suradilar. Shuni qayd qilamizki, dunyo okeanida fitaplanktonlarning har yillik yangilanish hajmi taxminan 500 mlrd tonnani tashkil qiladi. Bundan tashqari, quruqlikdagi oliy o'simliklar issiq va nam iqlim sharoitlarida (toshko'mir davri, uchlamchi davr) katta miqdordagi organik materialni ishlab chiqaradi.

2.2. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarni hosil qilgan o'simliklarning tarkibi

Ma'lumki oqsillar (protein)lar, sellyuloza, po'stloq (vosk)lar, smolalar, yog'lar, mineral moddalar quyi va yuqori o'simlik moddalari tarkibida mavjud. Ularning miqdoriy nisbati ularning hosil bo'lishida ishtirok etuvchi o'simliklar va bakteriyalarning turiga bog'liq bo'ladi (2.1-jadval).

2.1-jadval

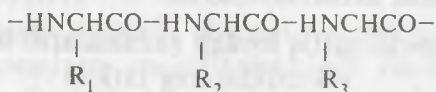
O'simliklar va bakteriyalarning ba'zi bir turlari va qismlari guruhii tarkibi

Nomlanishi	Quruq moddadagi miqdori, % larda				
	Oqsillar	Uglevodlar yig'indisi	Sellyuloza	Lipidlar	Lignin
Yog'och jinslar	2-10	60-75	50-60	1-3	20-30
Paprotniklar, xvoylar	10-15		40-50	3-5	20-30

Moxlar	15–20		30–40	7–10	8–12
O'tlari	5–10	70	50	8–10	35–40
Suv o'tlari	20–30	20–40	10–20	20–30	8–12
Po'stloq	2	70	55	10–15	10
Barglar	8	65	20	5–8	20
Changlar, sporalar	5	5	0	90	0
Bakteriyalar	30–50		0–20	28–57	0

2.1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, oliy o'simliklarning asosiy tarkibiy qismini, uglerod hosil qiluvchilarni sellyuloza tashkil qiladi, ahamiyati bo'yicha ikkinchi o'rinni esa ligninlar egallaydi. Quyi o'simliklar (suv o'simliklari) va, ayniqsa, bakteriyalar esa aksincha ko'proq lipidlar va oqsillardan tarkib topgan va ligninni umuman o'z tarkibiga olmaydi yoki juda kam miqdorda o'z ichiga oladi.

Oqsillar o'zida murakkab tabiiy polimerlarni taqdim qiladi. Oqsillarning ajralib turuvchi xususiyati shundan iboratki, ular o'zaro leptid bog'lanish bilan bog'langan aminokislotalarning qoldiqlaridan tarkib topgan:

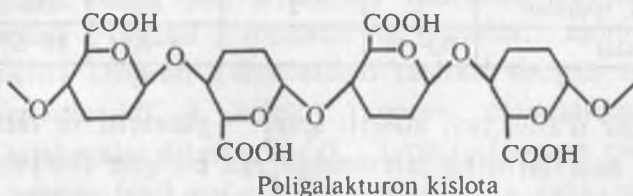
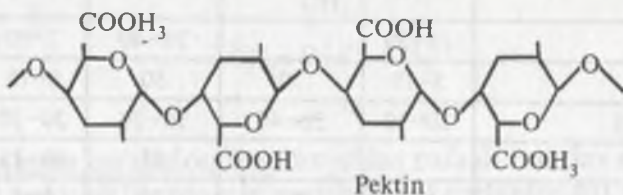
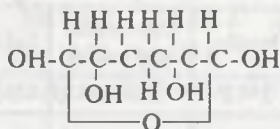


Oqsillarning molekulari polipeptid bog'lanishdan tashqari qo'shaloq bog'lanishlar hisobiga yoki kenglikda uch o'lchamli polimer hosil qilish bilan aminokislotalar qoldiqlarining funksional guruhlar ($R_1R_2R_3...$) hisobiga birikishi mumkin. Juda murakkab kimyoviy tuzilishga ega bo'lish bilan birgalikda, oqsillar o'lgan organizmlarda termodinamik beqaror bo'ladi va mikroorganizmlar faoliyati natijasida gidroliz yo'li bilan birinchi navbatda yemiriladi.

O'simliklarning **uglevodlari** oddiy saxarozalar (pentoza, geksoza) bilan ham, stereomuntazam va stereomuntazam bo'lmagan tuzilishli polimerlar bilan ham taqdim qilingan.

Stereomuntazam bo'lmagan tuzilishli polimerlarga gemit-sellyuloza kiradi, uning molekulari pentozalar va geksozalarning qoldiqlaridan tarkib topadi.

Sellyuloza stereomuntazam polisaxarid hisoblanadi, u d-glyukoza $C_6H_{12}O_6$ monosaxaridining 2000–8000 ta uglevod qoldirlari va pektinli moddalar: pektin, poligalakturon kislotasi va hokazolardan tarkib topadi.



Sellyuloza o'simlik hujayralariga zichlik va elastiklik beradi. Quyi o'simliklarda uning miqdori unchalik katta emas, oliy o'simliklarda esa uning miqdori 40–60% gacha yetadi. Pektin moddalar oliy o'simliklar tarkibiga ham, quyi o'simliklar tarkibiga ham, shu jumladan bakteriyalar tarkibiga ham kiradi. Polisaxaridlar aksariyat hollarda suvda va boshqa ko'plab erituvchilarda erimaydi. Ular suvda eruvchan shakarlarga aylanish bilan nisbatan oson gidrolizlanadi.

Sellyuloza tirik o'simliklarda bakterial yemirilishga barqarordir. O'lgan o'simliklarda u bakteriyalar tomonidan oson yemiriladi.

Lipidlar — biologik kelib chiqishli modda bo'lib, suvda erimaydi, biroq organik erituvchilarda eriydi. O'simliklarning lipidlari yog'lar, po'stloqlar, rang beruvchi moddalar va smolalar bilan taqdim qilinadi.

O'simliklar va bakteriyalarning ba'zi bir turlari va qismlarining guruhiiy tarkibi

Nomlanishi	Quruq moddadagi miqdori, % larda				
	Oqsillar	Uglevodlar yig'indisi	Sellyuloza	Lipidlar	Lignin
Yog'och jinslar	2–10	60–75	50–60	1–3	20–30
Paprotniklar, xvoylar	10–15		40–50	3–5	20–30
Moxlar	15–20		30–40	7–10	8–12
O'tlari	5–10	70	50	8–10	35–40
Suv o'tlari	20–30	20–40	10–20	20–30	8–12
Po'stloq	2	70	55	10–15	10
Barglar	8	65	20	5–8	20
Changlar, sporalar	5	5	0	90	0
Bakteriyalar	30–50		0–20	28–57	0

Yog'lar o'zida uch atomli spirt — glitserin va molekulada uglerod atomlarining juft soniga ega bo'lgan (ko'proq C_{16} — C_{18}) yog' kislotalarining murakkab efirlarini taqdim qiladi.

Yog'lar ishqorlar bilan oson sovunlanadi va glitserin hamda yog' kislotalarning tuzlarini hosil qiladi. O'simliklarda yog'lardan tashqari po'stloqlar (vosk) ham uchraydi.

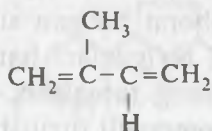
Po'stloqlar (vosk), xuddi yog'lar kabi yog' kislotalarining, biroq glitserinning emas balki birlamchi yog' spirtlarining murakkab efirlari hisoblanadi. Po'stloqlarning spirtlari ham, kislotalari ham molekulada uglerod atomlarining juft soniga (C_{16} — C_{36}) ega bo'ladi. Po'stloqlar himoyalash funksiyasini bajaradi, ular mevalar va barglarning yuzasini qoplab turadi.

Yog'lar va po'stloqlar biologik yemirilishlarga juda barqaror. Efirlarning sovunlanishida ham kimyoviy barqaror bo'lgan uglevodorodlar, kislotalar va ularning tuzlari hosil bo'ladi.

O'simliklarda tipik lipidlar — yog'lar va po'stloqlardan tashqari ko'plab lipidga o'xshash moddalar: rang beruvchilar,

terpenoidlar, steroidlar va hokazolarning organik eritmalarida eriydigan moddalar uchraydi.

Bu moddalarning ajralib turuvchi o'ziga xos xususiyati shundan iboratki, ularning molekularida izoprenoidli tuzilishlar mavjud bo'ladi. Ikkita qo'shaloq tutashuvchi bog'lanishlarga ega bo'lgan beshta uglerod atomidan tarkib topgan uglevodorod zanjiri izoprenoidli tuzilishning elementi bo'lib hisoblanadi:

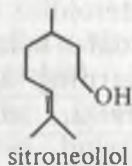
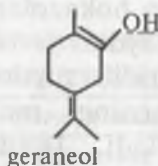
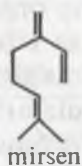


Tutashgan qo'shaloq bog'lanishlar tufayli bunday elementlar chiziqli yoki siklik (davriy ravishda takrorlanuvchi) tuzilishlar hosil qilish bilan polimerlanishi mumkin. Ikkita izopren zvenolardan tashkil topgan birikmalar monoterpenlar (C_{10}), uchta izopren zvenolardan tashkil topgan birikmalar seskviterpenlar (C_{15}), to'rtta izopren zvenolardan tashkil topgan birikmalar diterpenlar (C_{20}), oltita izopren zvenolardan tashkil topgan birikmalar triterpenlar (C_{30}), sakkizta izopren zvenolardan tashkil topgan birikmalar tetraterpenlar (C_{40}) deb ataladi.

O'simliklarning tabiiy smolalari, masalan kauchuk, gutta-politerpenlar bo'lib hisoblanadi. Ularga sporalarning membranalari tarkib topgan modda — sporopollenin ham kiradi.

Politerpenlar chiziqli va 1–5 halqadan iborat bo'lgan siklik uglevodorodlar ko'rinishida uchrashi mumkin. Terpenoidlar — kislorodli funksional guruhlarni o'z ichiga oladigan izoprenoid tuzilishli birikmalarga quyidagilar kiradi: gidroksilli, karbonilli, karboksilli va efirli birikmalar.

Monoterpenlar va ularning hosilalari o'simliklar va suv o'tlarida yetarlicha keng tarqalgan. Ularning kislorodni o'z ichiga oluvchi hosilalari — geraneol va sitroneollol spirtlari gullarga (atirgullarga) xushbo'y hid beradi.

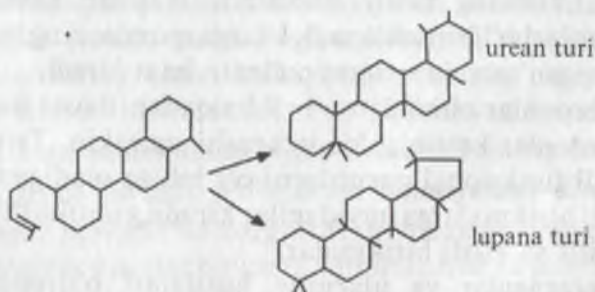


Diterpenlar (C_{20}) oliy o'simliklarda, ayniqsa, ularning smollarida keng tarqalgan. Diterpenlarning aksariyati molekulada ikkita yoki uchta halqadan iborat bo'lgan siklik tuzilishga ega, biroq chiziqli tuzilishga ega bo'lganlari ham uchraydi. To'yinmagan spirt — fitol ayniqsa keng tarqalgan. Fitol xlorofill molekulasi tarkibiga kiradi. U izoprenoidli tuzilishga ega.



Spirt — manool va xvoyli o'simliklarda uchraydigan (abies-sosna) abietin kislotasi bi- va trisiklik diterpenoidlarga misol bo'la oladi.

Triterpenlar va steroidlar polisiklik izoprenoid birikmalar bo'lib, oltita izopren tuzilish birliklarini o'z ichiga oladi. Triterpenoidlar, odatda, penta-siklik birikmalar bo'lib, oliy o'simliklarda keng uchraydi. Steroidlar to'rtta kondensatlangan halqaga ega bo'ladi va ko'proq quyi o'simliklar va hayvonlar uchun xarakterlidir.

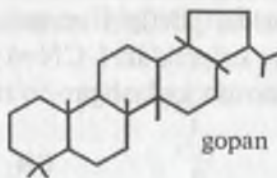


Skvalen ($C_{30}H_{50}$) triterpenlarning biokimyoviy avlodi bo'lib hisoblanadi. Bu chiziqli tuzilishga ega bo'lgan polito'yinmagan

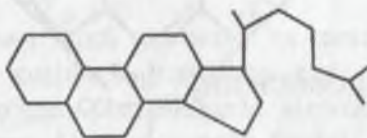
uglevodorod bo'lib, o'simliklar va hayvonlarning to'qimalarida uchraydi.

Polimerlanish yo'li bilan u quyidagi sxema bo'yicha pentasiklik triterpenlar qatorini hosil qiladi:

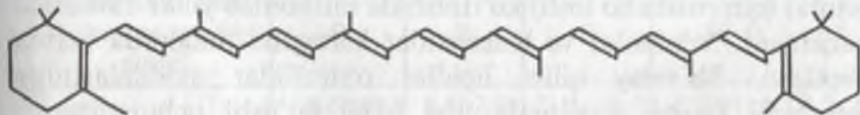
Faqatgina olti a'zoli halqalarga ega bo'lgan olti halqali triterpenlar oliy o'simliklar uchun xarakterlidir. Quyi o'simliklar ko'pincha gopan tipidagi triterpenlarni o'z ichiga oladi.



O'simliklar va hayvonlarning oliy va quyi formalarida to'rt halqali siklik birikmalar – steroidlar juda keng tarqalgan. Ular go'yoki triterpenlarning demetillanishi natijasida hosil bo'lgan va molekulada 27–29 ta C atomlariga ega bo'ladi. Xolesterin bunday birikmalarning tipik vakili bo'lib hisoblanadi:



Sakkizta izopren zvenolaridan tarkib topgan karatinoid pigmentlari **tetraterpenlarning** (C_{40}) vakillari bo'lib hisoblanadi. Ular yetarlicha turli-tuman bo'lib, o'zining nomlanishi ko'proq keng tarqalgan, xususan sabzida ko'p uchraydigan karotin pigmentidan olgan (lotincha – karota).



Bu tipning kislorodni o'z ichiga oluvchi birikmalari ksantofillar deb ataladi.

Lignin	6–63	5,9–6,4	30–35	–	–
Pektinli moddalar	42,9–43,7	5,2–5,4	51,1–51,7	–	–
Smolalar	75–85	9–12	5–14	izlari	yo'q
Sellyuloza	44	6,2	49,4	–	–

Moddalarning yuqorida ko'rib chiqilgan turlari o'simliklar tarkibiga o'simliklar va ularning tarkibiy qismlarining tashkil topganlik darajasiga bog'liq ravishda turlicha nisbatda kiradi. Masalan, oliy o'simliklarda oqsillar va yog'lar mevalar va urug'larda, smolalar – tana va ildiz to'qimalarida, po'stloqlar – mevalar va barglarning yuza to'qimalarida, xlorofill – barglarda to'planadi. Bu farqlar 2.3-jadvalda keltirilgan.

2.3. Boshlang'ich o'simlik materialining dastlabki qayta shakllanisi

Boshlang'ich o'simlik materialining tarkibiga bog'liq ravishda ko'mir gumus, sapropelit, liptobiolit, gumus-sapropelit va sapropelit-gumus aralash turlarga bo'linadi. Gumus ko'mirlar hosil bo'lishi uchun tabiatda hukmronlik qiluvchi o'simliklarning davrdan davrga o'zgarishi oqibatida keng xilma-xillikda taqdim qilingan barcha yer usti o'simliklari boshlang'ich material bo'lib xizmat qiladi.

Liptobiolit ko'mirlar xuddi gumus ko'mirlar kabi, yer usti o'simliklaridan, faqat yer usti o'simliklarining tabiiy sharoitlarda ko'proq barqaror bo'lgan tarkibiy qismlari – po'stloq, smolaning suberenlashgan to'qimalaridan hosil bo'ladi. Sapropelit ko'mirlar uchun o'simlik va hayvon mikroorganizmlari – planktonlar, suv o'simliklarining to'plamlari (yashil, ko'k-yashil, bentos), shuningdek ko'milishi lozim bo'lgan to'plamlarni qayta ishlovchi mikroorganizmlar boshlang'ich material bo'lib hisoblanadi. Aralash ko'mirlar o'zida turli-tuman yer usti va suv o'simliklari hamda hayvonot olami vakillarining qayta shakllanish mahsulini taqdim qiladi.

Ko'mirlarning tarkibi va xususiyatlariga boshlang'ich material bilan bir qatorda fizikaviy-geografik sharoitlar ham o'z ta'sirini

o'tkazgan, ularda o'simlik materialining to'planishi sodir bo'lgan. Bu tushuncha ko'l, botqoqlik, dengiz, laguna turlariga bo'linadigan landshaft holatini va uning fizikaviy-kimyoviy (gidrokimyoviy) hamda mikrobiologik xususiyatlarini qamrab oladi (sho'rlanganlik, oquvchanlik, turg'unlik va hokazolar).

Havo kislorodining bo'lmazligi o'simlik materialining to'planishini ta'minlaydigan zaruriy shartlardan biri bo'lib hisoblanadi. O'simlik materialining parchalanishi va qayta shakllanishi havo va namlikning kelishiga, organik qoldiqlarning ko'pligi va mikroorganizmlar harakatining intensivligiga bog'liq ravishda yetarlicha turli-tuman bo'lishi mumkin.

G. Potone oliy o'simliklar yemirilishining uchta tipini taklif qiladi: ajralish, chirish va torflanish.

Ajralish havo kelishi erkin bo'lganda, ya'ni aerobik sharoitlarda tuproq yuzasida sodir bo'ladi. Ajralishda organik moddalar uglerod dioksidi va suvga aylanadi, faqatgina mineral qism qoladi. Bu jarayon ko'mir hosil bo'lishi uchun ahamiyatga ega emas.

Chirish havo oqimi yetarli bo'lmaganda qandaydir bir chuqurlikda sodir bo'ladigan jarayondir. Bunda o'simlik materialining kattagina qismi yo'qolib ketadi, qo'ng'ir rangga bo'yalgan zich qoldiq — chirindi qoladi.

Torflanish havo kelishi juda kam bo'lganda yoki umuman bo'lmaganda, ya'ni anaerobik sharoitlarda sodir bo'ladi. U o'simliklarning qoldiqlari to'lig'icha suvga bo'ktirilgan yoki cho'ktirilgan sharoitlarda sodir bo'lishi mumkin. O'simlik materialining asosiy massasi torfga aylanadi.

Havo kelishi bo'lmaganda suv o'simliklarining qayta shakllanish jarayonini **chirish-achish bilan yemirilish** deb atash qabul qilingan. Jarayon katta miqdorda oltingugurt-vodorod, metan, ammiak, sapropel deb ataluvchi ko'proq yoki kamroq zichlikdagi qoldiq hosil bo'lishi bilan kuzatiladi, bu qoldiq «chiriyotgan yopishqoq cho'kindi»ni bildiradi.

Shunday qilib, o'simlik qoldiqlaridan ko'mir hosil bo'lishida yemirilishning ikki turi: torflanish va chirish-achish bilan yemirilish ahamiyatga ega bo'ladi. Yemirilish va o'simlik qoldiqlarining torf yoki sapropelga aylanish jarayoni biokimyoviy

olamining tipi o'simlikning kimyoviy tarkibini ham, ularning o'zgarish yo'nalishini ham shartlaydi.

Barcha torflar torf hosil qiluvchi boshlang'ich o'simliklarning tarkibiga bog'liq ravishda uchta turga: **quyidagi, yuqoridagi** va **o'tuvchan** turga bo'linadi. O'simliklar tarkibidagi farqlar ularda o'simliklarning ma'lum bir hamjamiyatlari rivojlanishi mumkin bo'lgan sharoitlar, mineral oziqlanish xarakteri, suvlanganlik darajasi, muhitning kislotaliligi va hokazolarga bog'liq bo'ladi.

Quyi torf botqoqliklarining torf hosil qiluvchilari qattiq grunt suvlari bilan oziqlanadi.

Yuqoridagi torf botqoqliklarining o'simlik olami ko'proq atmosfera yog'ingarchiliklari (qor, yomg'ir), kamroq darajada — quyi botqoqliklardagiga nisbatan yumshoqroq bo'lgan grunt suvlari bilan oziqlanadi.

O'tuvchan torf botqoqliklari quyidagi va yuqoridagi torf botqoqliklari orasidagi oraliq holatni egallaydi.

O'simlik cho'kindilarining torfga aylanishi organik moddada uglerod miqdorining ortishi va kislorod miqdorining kamayishi bilan bog'lanadi. Bu tendensiya keyinchalik ham, torfdan chuqurlik va qirg'oqdan uzoqlikka bog'liq ravishda qo'ng'ir ko'mir yoki toshko'mirga o'tishda ham saqlanib qoladi.

Qirg'oqdagi o'simliklarning suv havzasining ichiga qarab siljishida ularning qirg'oq ostonalarida chuqurlikning xuddi o'sha maydonlari bo'ylab joylashadigan yangi qatlamlar hosil bo'ladi. Ketma-ket to'planish torfning bir xil o'simlik olamidan tarkib topgan to'g'ri qatlamlari hosil bo'lishini shartlaydi. Torf botqoqligining turi va torfning yemirilish darajasiga bog'liq ravishda uning organik massasining tarkibi bir xil bo'lmaydi.

Hayvonlar materiali bilan aralashgan o'simlik materialining to'planishidan torf hosil bo'lishi o'simliklar to'plamlaridagi tarkibiy qismlarni yemiruvchi mikroorganizmlarning intensiv faoliyati bilan bog'liq ekanligi yuqorida aytib o'tilgan edi. Biopolimerlar va ularga nisbatan soddaroq bo'lgan moddalarni o'zida taqdim qiladigan boshlang'ich materialning tarkibi va tuzilish xususiyatlarini bilgan holda boshlang'ich polimerlarning torf organik moddasining

hosil bo'lishida ishtirok etish hissasini aniqlash va ularning biokimyoviy barqarorligini baholash mumkin bo'ladi.

O'simlik materiali to'plamining eng intensiv (shiddatli) biokimyoviy va oksidlovchi qayta shakllanishlari ular yotqizilgandan keyin darhol, ya'ni 0,5 m chuqurlikda, torfning torfogen qatlami deb ataluvchi yuqori qismida sodir bo'ladi. Oksidlovchi holat o'simliklarning biologik barqaror bo'lmagan qismlarini CO₂ va N₂O gacha yemiradigan, bunda energiya va mikroorganizmlarning o'zlarining hujayralarining qurilishi uchun material ajratib chiqaradigan aerobik mikroorganizmlarning (bakteriyalar, zamburug'lar) faol tarzda faoliyati uchun qulay bo'lgan muhitni yaratadi.

Yog'och jinslardan tortib to' moxlar va yog'larga boy bo'lgan atlar (suv o'simliklari) ustuvor bo'lgan planktonlargacha bo'lgan turli-tuman o'simliklar organizmlari torf hosil bo'lishi uchun bosh material bo'lib xizmat qilgan. Katta miqdordagi o'simlik materialining to'planishi uzluksiz davom etgan va unga yemirilish jarayonlari hamrohlik qilgan. Bu jarayonlarning xarakteri va tezligi o'simlik materialining kimyoviy tabiati va ularning to'planishi sodir bo'ladigan sharoitlarga bog'liq ravishda o'zgargan.

Torf hosil bo'lish jarayonida biopolimerlarning barqarorligi torfning guruhii tarkibi bo'yicha baholanishi mumkin, bunga misol 2.4-jadvalda keltirilgan.

2.4-jadval

Belorussiya torflarining guruhii tarkibi ko'rsatkichlar

Torflarning guruhii tarkibi	Quyidagi torf	Yuqoridagi torf
Torfning yemirilish darajasi, %	30	40
Miqdori, organik moddaga % hisobida:		
bitumoidlar	3,01	14,23
pektin moddalar	1,76	2,54
gem va sellulozalar	26,60	11,53
gumin kislotalar	46,00	45,00
sellyuloza	6,49	7,70
Lignin	15,30	15,00

Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, torf tarkibida boshlang'ich o'simlik olamining birikmalari, ularning yemirilish mahsulotlari va ikkilamchi mikrobiologik va biokimyoviy sintez mahsulotlari birlashib ketgan bo'ladi. Torf hosil qiluvchi o'simliklarning umumiy biomassasidan oqsillar va uglevodlarning asosiy qismi to'liq g'oyib bo'ladi. O'simliklarning guruhii tarkibini torfning guruhii tarkibi bilan solishtirish bilan keyingisi uchun moddalarning yangi guruhi — gumin kislotalar paydo bo'lishini sezib olish qiyin emas. *O'simlik qoldiqlarining biologik yemirilishida gumin kislotalarining to'planishi torf hosil bo'lish jarayonining xarakterli xususiyatidir.*

Yuqoridagi torflar quyidagi torflardan bitumoidlarning yuqori miqdori bilan farq qiladi.

Torflarning bitumoidlari o'zida chig'anoqsimon yaltiroq siniqlarga ega bo'lgan o'tkir qo'ng'ir rangdan qariyb qora ranggacha bo'lgan moddani taqdim qiladi. Ulardan ba'zi birlari mo'rt bo'ladi va kukun holigacha maydalangan bo'lishi mumkin, boshqalari yopishqoq bo'ladi va maydalanishga tortilmaydi. Kimyoviy tarkibi bo'yicha bu po'stloqlar va smolalarning aralashmasi — ya'ni boshlang'ich o'simlik materialining lipoidli qismi bo'lib, biokimyoviy barqarorlikka va ushbu guruh birikmalarining ko'plab alomatlarini saqlab tura olish xususiyatiga ega.

Torf bitumoidlarining ajralib chiqishi va tarkibi erituvchining tabiatiga va torf hosil qiluvchilarning kimyoviy tarkibiga bog'liq bo'ladi.

Kimyoviy tarkibi bo'yicha **po'stloq** — bu ko'proq murakkab efirlar (80% dan oshiq sovunlanadigan moddalar) va ularga hamrohlik qiluvchi erkin kislotalar, spirtlar, uglevodorodlar, gidroks va kislotalardir. Kislotalar orasida 4 tadan 26 tagacha uglerod atomlari soniga ega bo'lgan normal qurilishli birikmalar ustuvorlik qiladi. Bunda C_{16} , C_{18} va C_{26} kislotalar ko'proq miqdorda mavjud bo'ladi. Gidrokislotalar $C_{29}H_{58}(OH)(COOH)$ tarkibiga javob beradi. Po'stloqlarning uglevodorodlari $C_{33}H_{68}$, $C_{35}H_{72}$ zanjiridagi uglerod atomlarining toq soniga ega bo'lgan birikmalar bilan taqdim qilingan. Po'stloqlar uchun yumshashning yuqori harorati 70 dan 82°C gacha xarakterlidir.

Torf bitumining smolalari oʻzida qora rangli, plastiklik va qaynashning ($31-37^{\circ}\text{C}$) va qotishning ($25-27^{\circ}\text{C}$) nisbatan past haroratiga ega boʻlgan mahsulotni taqdim qiladi. Oʻsimlik smolalarining barcha tarkib toptiruvchilari oʻzida uzoq geologik davrlar davomida yemirilmaydigan juda barqaror moddalarni taqdim qiladi.

Gumin kislotalar torfda bitumoidlar, suvda eriydigan uglevodlar va gemitsellyulozalar torfga erituvchilarda eritilgan ishqorlar (NaOH) bilan, ishlov berish yoʻli bilan ekstraksiyalangandan keyin ajraladi. Ishqor bilan ishlov berish natijasida gumin kislotalar natriyli tuzlar koʻrinishidagi eritmalarga oʻtadi, bunda eritma oʻtkir qoʻngʻir rangga kiradi. Ishqor eritmasi shoʻrlashtirilganda gumin kislotalar paxtasimon hajmli amorf choʻkindilar koʻrinishida ajraladi.

Torfning ishqorda erimaydigan qismi keyinchalik ligninot-sellyuloza majmuasini ajratish uchun konsentratsiyalangan kislotalar (H_2CO_4 , HCl) bilan ishlov berishga tortiladi. Bunda sellyuloza glyukozagacha gidrolizlanadi. Degidrolizlanadigan qism gumin deb ataladi: uning tarkibiga lignin va lipoidli tarkibiy qismlarning organik erituvchilarda erimaydigan va yuqori biokimyoviy barqarorlik bilan xarakterlanadigan qismlari kiradi.

Bunday birikmalarga oʻsimliklarning qoplovchi toʻqimalari (kutikulalar, suberin, sporopolenin va urugʻlantiruvchi changlar) kiradi.

2.5. Koʻmir hosil boʻlishining koʻmir bosqichi

Koʻmirlashish (yoki karbonlashish) bu torf hosil boʻlishi bosqichini bosib oʻtgan organik moddalarning harorat, bosim va vaqt taʼsiri ostida kimyoviy va fizikaviy oʻzgarishi jarayonidir. Torf yangidan hosil boʻlgan oʻsimlik materiali, mineral moddalar bilan qoplangandan keyin va torf unchalik chuqur boʻlmagan chuqurlikka choʻkkandan keyin koʻmir hosil boʻlishining ikkinchi asosiy bosqichi — torf va sapropelning koʻmirlarga aylanish bosqichi boshlanadi.

Geologik terminologiyada torf organik moddasining qoʻngʻir koʻmirlarga, sapropel organik moddasining sapropelit

ko'mirga aylanishi **diagenez**, qo'ng'ir ko'mirning toshko'mir va antratsitlarga aylanishi **metagenez** nomini olgan. **Katagenez** — yer qobig'ida past haroratlar (50°C gacha) va bosimlar (cho'kish chuqurligi 100 m gacha) sharoitlarida sodir bo'ladigan, diagenezdan keyin va metegenezdan oldin keladigan kimyoviy va fizikaviy-kimyoviy jarayonlarning genetik tiplaridan biridir.

Ma'lumki, torf bosqichida o'simlik materiali to'plamining o'zgarishlari gumin kislotalarining hosil bo'lishi bilan tugallanishi ko'proq biogen xarakterga ega bo'ladi. Diagenez bosqichida biokimyoviy faoliyat so'nadi, torfning qo'ng'ir ko'mirga aylanishi esa harorat va bosimning unchalik katta bo'lmagan ortishi ta'siri ostida sodir bo'ladi. Bu omillar ta'siri ostida cho'kindilarda namlikning o'zgarishi, zichlikning ortishi va g'ovaklikning qisqarishi bilan bog'liq bo'lgan zichlashish sodir bo'ladi. Organik moddada qayta shakllanishlar sodir bo'ladigan muhit aerobik muhitdan anaerobik muhitga aylanadi va organik moddada kislorod miqdorining asta-sekin kamayishi bilan bir qatorda uglerodning to'planishi ko'mirlashish jarayonining asosiy yo'nalishi bo'lib qoladi. Hosil bo'layotgan qo'ng'ir ko'mirlar tarkibida hali kattagina miqdorda gumin kislotalar va boshqa karbon kislotalar mavjud bo'ladi, ular bu ko'mirlarga yaqqol kislotalik xarakterini va ishqorning kuchsiz eritmalarida qisman yoki to'liq erish qobiliyatini beradi. Toshko'mir, qo'ng'ir ko'mirdan farqli o'laroq, bunday kislotalarni o'z tarkibiga olmaydi, va shu sababli ular suvli ishqorlarda erimaydigan neytral xarakterdagi moddalar bo'lib hisoblanadi.

Keyinchalik qo'ng'ir ko'mirlardan toshko'mirga o'tishdagi dekarboksillanish jarayonlari munosabati bilan organik moddaning gidrofilligi kamayadi. Tipik qo'ng'ir ko'mirlar toshko'mirga nisbatan ko'proq gigroskopikdir, toshko'mirda namlik miqdori 9% dan oshmaydi, vaholanki qo'ng'ir ko'mirlarda uning miqdori 20–25 va hattoki 50% gacha yetadi.

Quyida yonuvchi foydali qazilmalarda namlik miqdori bo'yicha ma'lumotlar keltiriladi (massaga nisbatan % hisobida, 2.5-jadval).

Yonuvchi foydali qazilmalarda namlik miqdori

Yoqilg'i turi	Nam materialdagi miqdori	Quruq-havo materialdagi miqdori
Torf	85–90	35–40
Qo'ng'ir ko'mir	30–50	10–20
Toshko'mir	4–15	2–10
Antratsi	5	1–2
Sapropel	80–90	0,5–3,0
Sapropelit ko'mir	3–4	0,5–3,0

Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, ko'mirlarda namlik miqdori ularning kimyoviy yetilganligiga, ya'ni ko'mirlashish darajasiga to'g'ridan to'g'ri bog'liq bo'ladi. Uglerod miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, namlik miqdori shunchalik kam bo'ladi; uglerod miqdori torfdan antratsitga mos ravishda 53–62% dan 93–97% gacha ortadi.

Qo'ng'ir ko'mirlar tushunchasi 59–75% uglerod, 4,5–6,0% vodorod va 20–30% kislorod miqdoriga ega bo'lgan foydali qazilmalarning keng gammasini qamrab oladi. Uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi 40 dan 67% gacha tebranadi. Qo'ng'ir ko'mirlarni ishchi namligining miqdori bo'yicha quyidagi guruhlarga ajratish qabul qilingan: B1 – 40% dan oshiq, B2 – 20 dan 30% gacha va B3 – 20% dan kam.

Tabiatda uchraydigan qo'ng'ir ko'mirlarni ikkita chekka turga – **tuproqli** va **zichligiga** ajratish qabul qilingan, ularning o'rtasida yetilganlikning katagenez bosqichi deb ataladigan turlicha darajasiga ega bo'lgan o'tuvchan ko'mirlar joylashadi. Tuproqli qo'ng'ir ko'mirlar tashqi ko'rinishi bo'yicha endigina ag'darilgan yerni eslatadi. Bu qo'ng'ir rangli, tuzilmasiz, qo'lda oson uqalanadigan, yuqori suv miqdoriga ega bo'lgan (tabiiy holatda 50% gacha) mayda donasimon moddadir. Zich qo'ng'ir ko'mirlar qora rangli bo'lib, faqat maydalanganda qo'ng'ir rangga kiradi. Ular yaltirashi bo'yicha ham farqlanadi: zich ko'mirlarning ba'zi bir turlari yaltiraydi, ba'zilari esa xira rangda bo'ladi.

«Qo'ng'ir ko'mir» atamasidan dastlab kam uglerodlangan tuproqli och jigarrang ko'mirlarni, «lignit» atamasidan to'q jigarrang zich ko'mirlarni belgilash uchun foydalanilgan.

Qo'ng'ir ko'mirlarning elementli va guruhviy tahlil bo'yicha umumiy xarakteristikasi 2.6-jadvalda keltirilgan.

2.6-jadval

Tuproqli va qo'ng'ir ko'mirlarning solishtirma ko'rsatkichlari

Basseyin, kon	Element tarkibi, % (mass.)				Chiqish, % (mass.)		
	S	H	N	O+S	Gumin kislotalar	Bitumoidlar	Qoldiq ko'mir
Tuproqli ko'mirlar							
Kansk-Achiisk Irsha (Borodinsk) ko'miri	70,10	5,0	0,9	24,00	33,0	1,0	66,0
Dnepr (Aleksandriysk) ko'miri	66,9S	5,52	0,66	26,84	67,1	14,7	18,2
Janubiy Ural (Xabarovsk) ko'miri	63,95	6,64	0,45	28,96	60,3	14,4	25,3
Zich ko'mirlar							
Chelyabinsk ko'miri	75,46	5,27		19,27	9,2	7,2	83,6
O'rta Osiyo ko'miri	76,50	3,70	4,60	20,80	—	—	60,8
Sho'rob ko'miri	78,90	3,20	1,0	16,90	32,0	2,1	65,9

2.6-jadvaldagi ma'lumotlarga ko'ra, tuproqli qo'ng'ir ko'mirlar zich ko'mirlardan bitumlar va gumin kislotalarning ko'proq chiqishi bilan farqlanadi. Zich qo'ng'ir ko'mirlar kimyoviy jihatdan ko'proq yetilgan bo'lib hisoblanadi, uglerodning oshirilgan miqdori bilan ajralib turadi. Qo'ng'ir ko'mirlardan zich ko'mirlarga o'tishda gumin kislotalarning miqdori kamayadi, qoldiq ko'mir miqdori mos ravishda ortadi. Toshko'mir bosqichida gumin kislotalar umuman bo'lmaydi, bu toshko'mirni qo'ng'ir ko'mirdan farqlashning bosh alomati bo'lib hisoblanadi.

Boshlang'ich organik materialdan gumusning nam singdiruvchi mahsulotlari orqali torf bosqichida va gumin kislotalarning guminlarga aylanish mahsulotlari orqali qo'ng'ir ko'mir bosqichi da asta-sekin toshko'mir hosil bo'ladi. Toshko'mir ko'mirlashishining yuqori darajasi bilan xarakterlanadi, ularda uglerod miqdori 78 dan 95% gacha, vodorod miqdori 5 dan 6% gacha, kislorod miqdori 3 dan 10% gacha tebranadi. Tashqi ko'rinishi bo'yicha bu kulrang-qora yoki qora rangli, xira yoki yaltiroq qattiq jism ko'rinishida hosil bo'ladi.

Shundan kelib chiqqan holda, toshko'mirlar tarkibi xususiyatlari bo'yicha ham turli-tumandir. Uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi bo'yicha toshko'mir xillari quyidagicha bo'ladi: D — uzun alangali; G — gazli; J — yog'li; K — koksli; OS — quruq-pishadigan; T — quruq; PA — yarim antratsitlar; A — antratsitlar.

Uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi toshko'mirlarning kimyoviy yetilganligiga, ularning ko'mirlashish darajasiga to'g'ridan to'g'ri bog'liq bo'ladi, bu 2.7-jadval ma'lumotlarida ko'rsatilgan. Ko'mirlarning markalarga bo'linishiga toshko'mirlarning ko'mirlashish bosqichlari sifatida qarash kerak emas. «Marka» va «Ko'mirlashish bosqichi» tushunchalari birbiridan ancha uzoqdir. Sanoat markalanishi qazib chiqarish va iste'molning asosiy turlariga nisbatan ko'mirning turli-tuman tiplarini tizimlashtirish maqsadida o'tkaziladi, shu sababli markirovkalash ko'mirning texnologik xususiyatlariga asoslanadi.

Qo'ng'ir ko'mirlardan toshko'mirlarning hosil bo'lishi geologlar tomonidan qo'ng'ir ko'mirlarning toshko'mirlarga qatlamning yer qobig'ining chuqurroq qatlamga cho'kishida harorat va bosimning ko'tarilishi bilan uzluksiz o'tishi sifatida ko'rib chiqiladi. Bu jarayon **metamorfizm** deb ataladi. Bitta markaga ko'pincha metamorfizm darajasi turlicha bo'lgan ko'mirlar kiritiladi, aksincha bo'lishi ham mumkin: turli markali ko'mirlar bitta metamorfizm bosqichiga ega bo'ladi. Bitta qatlamning yuqori va quyi qismidagi ko'mirlar bitta nuqtaning o'zida turli markalarga kiritilgan holatlar ham ma'lum.

Ko'mirlarning o'zgarish bosqichlari va ularni uchuvchan moddalar ajralib chiqishi, uglerod miqdori va sanoat markalarini aks ettirish qobiliyati bo'yicha taqqoslash

Bos-qich	R _{o'rt} %	Uchuvchan moddalar- ning o'rtacha ajralib chiqishi,%	Miqdori C _{o'rt} , %	Ko'mirlarning xarakteristikasi
Qo'ng'ir ko'mir bosqichi				
1	56	41	76	Tuproqli qo'ng'ir ko'mir
2	60			Zich, xira qo'ng'ir ko'mir
3	67			Yaltiroq qo'ng'ir ko'mir va uzun alangali toshko'mir
Toshko'mir bosqichi				
4	71	39	76	Uzun alangali toshko'mir
5	74			
6	77	36	83	Gazli toshko'mir
7	80			
8	83			
9	86	30	86	Yog'li toshko'mir
10	89			
11	92			
12	95	20	88	Koksli toshko'mir va koksli quruq toshko'mir
13	100			
14	102	15	89	Kuchsiz pishadigan va quruq toshko'mir
15	PO	12	90	
16	117			
Antratsit bosqichi				
17	125	7	91	Yarim antratsitlar va antratsitlar
18	135	1	92	—
19	145	—	—	—
20	155	7	93	—
21	165	—	—	—
22	170	—	—	—

Ko'mir hosil bo'lish jarayoni quyidagi bosqichlardan tarkib topgan bosqichli jarayon hisoblanadi:

1) torf bosqichi, uning uchun biokimyoviy jarayonlar asosiy bo'lib hisoblanadi;

2) qo'ng'ir ko'mir va qo'ng'ir ko'mirdan toshko'mirga o'tish bosqichi, ular unchalik yuqori bo'lmagan haroratlarda sodir bo'ladigan fizikaviy-kimyoviy jarayonlar bilan xarakterlanadi;

3) toshko'mir-antratsit bosqichi, bunda organik moddaning o'zgarishi yuqori bosim sharoitlarida haroratning ortishi bilan faollashadi.

2.8-jadvalda keltirilgan sxemani ko'rib chiqamiz, bunda ko'mirlarning qayta shakllanish bosqichlari keltiriladi. Toshko'mirlarning hosil bo'lishi diagenез-katagenез bosqichida va oraliq bosqich bo'lib hisoblanadigan metamorfizm bosqichi boshlangunga qadar boshlanadi deb qabul qiladigan bo'lsak, zich qo'ng'ir ko'mirlar va yosh toshko'mirlar orasida metagenез deb ataluvchi bosqich amal qiladi. U unchalik yuqori bo'lmagan bosim va harorat bilan xarakterlanadi. Cho'kish 200–300 m ni tashkil qiladi. Quruq ko'mirdan antratsitgacha ko'mir hosil bo'lishi 300°C gacha bo'lgan harorat va 30 MPa gacha bo'lgan bosimda, metaantratsitlargacha ko'mir hosil bo'lishi 450°C gacha bo'lgan harorat va 40 MPa dan oshiq bosimda sodir bo'ladi.

Yuqori harorat va bosim ta'siri ostida ko'mirlarda organik moddaning qayta qurilishi va uning kimyoviy tarkibining o'zgarishi sodir bo'ladi. Bunda ko'mirlarning fizikaviy va texnologik xususiyatlari ham o'zgaradi. Bu chegara ko'mirning ko'proq ahamiyatli bo'lgan qayta qurilishini aks ettirishi va ko'mirning fizikaviy va kimyoviy holatidagi ma'lum bir keskin o'zgarish bilan bog'langan bo'lishi lozim deb tasavvur qilish mumkin.

Ko'mirning molekulyar qayta shakllanish jarayonida quyidagi to'rtta bosqich ajratiladi:

1. Qo'ng'ir ko'mirlar bosqichigacha bo'lgan bosqich.
2. Qo'ng'ir ko'mirlar bosqichi — yog'li ko'mirlar bosqichi.
3. Yog'li ko'mirlar — yarim antratsitlar.
4. Yarim antratsitlar — antratsitlar.

Ko'mirning qayta shakllanish bosqichlari

Ko'mirlarning qayta shakllanish bosqichi		Qayta shakllanish natijalari
Gumifikatsiya	Torfogenez	Torf
Ko'mirlanish	Diagenez	Lignit
		Yumshoq tuproqli qo'ng'ir ko'mirlar B ₁
	Ertachi katagenez	Qattiq xira qo'ng'ir ko'mirlar B ₂
	Kechki katagenez	Qattiq yaltiroq qo'ng'ir ko'mirlar
	Ertachi metagenez	Toshko'mirlar D,G,J
		Toshko'mirlar JK, K, OC
	Kechki metagenez	Toshko'mirlar T
	Ertachi metamorfizm	Yarim antratsitlar PA
		Antratsitlar A
Grafitlanish	Kechki ultrametaformizm	Metaantratsitlar MA
		Grafit

Bu bosqichlardan birinchisi – polimerlanishgacha bo'lgan bosqichdir, ikkinchisida ko'mirning polimer tuzilishi sodir bo'ladi. Uchinchi bosqichda J ko'mirlardan boshlab OC-T ko'mirlargacha tuzilish birliklarining periferiyali (chekka) qismi ko'proq o'zgarishlarga tortiladi. Periferiya qismidan tashqari yadro qismi ham o'zgara boshlaydi. Ko'mirlardagi yakunlovchi o'zgarishlar to'rtinchi bosqichda boshlanadi va yadro qismidagi qayta shakllanishlar bilan belgilanadi.

Ko'mirlar metamorfizmi va undan oldin keladigan katagenez bosqichi orasidagi chegara to'g'risidagi masala ko'mirlarning bosqichli rivojlanishidagi chegaralarni aniqlashdagi eng qiyin masala bo'lib hisoblanadi.

Ko'mir to'g'risida, u aromatik yadro va alifatik hamda alisiklik periferiya qismlaridan tarkib topgan yuqori molekulyar mahsulot degan tasavvurga amal qilgan holda ko'mirning molekulyar tuzilishining chuqur qayta qurilishining boshlanishi gazli va yog'li

ko'mirlarning chegarasida joylashadi deb qabul qilish mumkin, bu chegara ko'mirning tuzilish birliklarining turli qismlariga: periferiya qismiga (gazli ko'mirlardan yog'li ko'mirlargacha) va yadro qismiga (yog'li ko'mirlardan boshlab) tegib o'tadigan ikkita prinsipial turlicha bo'lgan jarayonlarni ajratadi. Bu chegara ko'mir metagenezining yuqori chegarasi hisoblanadi.

Antratsitlar toshko'mirlar qatorini bevosita davom ettiriladi va ko'mirlashishning yuqori bosqichida joylashadi, ular eng yetilgan gumitlardir. Metamorfizm antratsitlarning grafitga aylanish bosqichini (alohida shart-sharoitlarda sodir bo'ladigan) ham o'z ichiga oladi. Yarim antratsitlar — quruq ko'mirlar va antratsitlar orasidagi o'tish formasidir. Kimyoviy jihatdan eng yetilgan antratsitlar superantratsitlar deb ataladi. Antratsitlarning element tarkibi (yonuvchi massaga nisbatan % hisobida): C — 93–96, H — 2,2–1,7, N — 1,4–1,6. S — 0,2–0,3, O — 1,0–1,5%; Namlik miqdori 2–4% (mass.) oralig'ida bo'ladi.

2.6. Ko'mirlar metamorfizmi

Metamorfizm nazariyasiga ko'ra metamorfizmning uchta turi amal qiladi:

1) kontaktli (tutashuvli) — ko'mir metamorfizmi darajasining ortishi uning juda katta issiqlik zaxiralariga ega bo'lgan magmatik jinslar bilan tutashuvida sodir bo'ladi (magma — erigan suyuq, qaynoq massa);

2) tektonik — ko'mirlarning yetilganlik darajasining ortishiga burmalar hosil qiluvchi jarayonlar hisobiga erishiladi;

3) regional — ko'mirlarning tuzilishi va xususiyatlarining o'zgarishi ularning chuqurlikka tushirilishi natijasida sodir bo'ladi. Bu holda yuqorida yotuvchi qatlam tomonidan oshirilgan bosim hosil bo'ladi va haroratning ko'tarilishi kuzatiladi (termik gradient — har 100 m chuqurlikka tushishda qatlamdagi harorat 3–5°C ga ko'tariladi).

Toshko'mir basseymlarining hosil bo'lishida regional metamorfizm ko'proq ahamiyatga ega bo'ladi. Ko'mirlar xususiyatlarining regional metamorfizm ta'siri ostida sodir bo'ladigan o'zgarishlari ko'mir qatlamlari cho'kkan maksimal

chuqurlik bilan bog'liq bo'ladi. Qatlam qanchalik pastda bo'lsa, ko'mir shunchalik metamorflashgan bo'ladi va aksincha. Qo'ng'ir ko'mirning toshko'mirga va toshko'mirlarning ba'zi bir markalarining boshqalariga o'tishi (uzun alangali ko'mirlardan antratsitlarga) yagona genetik qator sifatida taqdim qilinadi. Uni sxematik ko'rinishda quyidagi tarzda ifodalash mumkin:

Qo'ng'ir→Uzun alangali→Gazli→Yog'li→Koksli→Quruq pishadigan→Quruq→Yarim antratsit→Antratsit

Chuqurlik ortishi bilan ko'mirlar metamorfizmi darajasi-ning o'zgarishi Rur basseyni ko'mirlari uchun **Xilt qoidasi** deb ataladigan qoidada o'z aksini topgan, unga ko'ra **xuddi o'sha bitta basseynning o'zida qatlamdan qatlamga chuqurlashib borish bilan ko'mirlar tobora yetilgan bo'lib borishi lozim**. Ko'mir qatlami xususiyatlarining Xilt qoidasiga bo'ysunishi, shuningdek, Donbassda, Kuzbassda (Prokopyev ko'mir koni) va Qarag'anda basseynining bir qator rayonlarida aniqlangan. Shu bilan birgalikda Xilt qoidasidan chetlashishning bir qator holatlari ham uchraydi.

2.7. Yonuvchi slanetslar

Yonuvchi slanetslar yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning turlaridan biri bo'lib hisoblanadi, unda mineral tarkibiy qism, qoidaga ko'ra, organik moddadan ustuvorlik qiladi. Yonuvchi slanetslar bu organik-mineral jinslar bo'lib, ko'proq dengiz genezisidan kelib chiqqan konsentratsiyalangan sapropelit yoki gumusosapropelit organik moddani o'z ichiga oladi. Yonuvchi slanetslarning tarkibi va sifati to'planish muhiti va slanets hosil qiluvchi tarkibiy qismlarning qayta shakllanishining xususiyatlarini aks ettiradi.

Mamlakatdagi barcha yonuvchi slanetslar ikki guruhga bo'linadi:

- oltingugurtli, ularda oltingugurt miqdori 28% ni tashkil qiladi;
- kam oltingugurtli, ularda oltingugurt miqdori 2% gacha bo'ladi.

Volgabo'yi slanetslari — Volga daryosining o'rta va quyi oqimlaridagi slanetslar birinchi guruh vakillari hisoblanadi. Kam oltingugurtli slanetslar Estoniya chegarasiga tutash bo'lgan Chud ko'li (Gdov shahri) yaqinida joylashgan va sharqiy va shimoliy-sharqiy yo'nalishda, Estoniya hududida esa g'arbga qarab cho'zilgan (bu slanetslarga ular joylashgan joy — Kukruzedan kelib chiqqan holda **kukersitlar** nomi berilgan). Kukersit slanetslari va Volgabo'yi slanetslari faqatgina tashqi ko'rinishi bilan emas, balki organik massaning tarkibi va mineral moddalarning miqdori bilan ham farq qiladi. Tashqi ko'rinishi bo'yicha slanetslar kukersitlarda och qo'ng'ir rangdan to'q qo'ng'ir ranggacha, Volgabo'yi slanetslarida to'q kulrangdan jigarrang va qora ranggacha bo'lgan loyli jinslarni o'zida taqdim qiladi.

Kukersitda **kerogen** deb ataluvchi organik modda miqdori o'rtacha 35% ni tashkil qiladi, eng yaxshi holatda esa 55% gacha yetadi. Volgabo'yi slanetslarida organik modda miqdori, qoidaga ko'ra 35% dan oshmaydi, ulardagi kul miqdori kukersitlarga nisbatan o'rtacha 60—65% dan yuqori bo'ladi. Yonuvchi slanetslarning organik moddasining asosini sapropel tabiati mikrotarkibiy qismlar — fitaplanktonning qayta shakllanish mahsulotlari tashkil qiladi va bu o'rinda ular sapropelit ko'mirlarga identik (bir xil) bo'ladi. O'z ibtidosini oliy o'simliklardan olgan mikrotarkibiy qismlarning ulushi unchalik katta emas (10% gacha), bunda vitrinit va liptinit guruhlari ustuvor bo'ladi. Mineral slanets hosil qiluvchi qism organik modda ustidan ustuvorlik qiladi va uning tarkibi turli-tumandir: bu loyli, alevro-loyli, karbonatli, loyli-karbonatli, kremniyli va kremniy-loyli materiallardir.

Kukersit va diktionem slanetslarning hosil bo'lishini qisqagina geologik davr ajratib turadi, ular hosil bo'lishning umumiy manbai — ko'k-yashil suv o'simliklariga ega (piano-bakteriyalar), biroq qayta shakllanganlik darajasi bo'yicha kuchli darajada farq qiladi. Diktionem slanetsning organik moddasi ularni yuqori ma'dan eltuvchanlikka olib boruvchi mikrobiologik jarayonlar bilan kuchli darajada o'zgargan. Kukersitlar va diktionem slanetslarning tarkibi 2.9-jadvaldagi ma'lumotlarda keltirilgan. Kukersit organik

Kukersit va diktionem slanetslarning tarkibi (%)

Ko'rsatkich	Kukersit	Diktionem slanets
Organik modda (kerogen)		
C	74–78	67–75
R	9,3–9,9	7,4–7,6
N	0,3–0,4	1,9–3,6
S	1,6–1,9	2,0–2,8
O	9–11	12–19
Mineral modda		
SiO ₂	19–27	60–64
Al ₂ O ₃	4–5	12–20
Fe ₂ O ₃	1,4–6,0	2,6–7,0
K ₂ O	2,1–2,7	6–8
Na ₂ O	0,2–0,3	0,2–2,0
MgO	1,5–5,0	0,7–1,7
CaO	30–37	0,7–1,3
SO ₂	27–31	0,3–0,9
R ₂ O ₅	—	3,2–7,0
FeS ₂	1,5–3,0	2,3–8,0
SO ₃	2,0–0,6	0,7–1,4

moddalarga boyroq, organik modda uning tarkibining yarmidan ko'prog'ini tashkil qiladi, mineral qism esa asosan karbonatlidir. Diktionem slanetslar 15–20% organik modda va alyumosilikat mineral qism bilan taqdim qilingan.

2.8. Sapropelitlar

Sapropelitlar o'zida bir jinsli va xira, ba'zan kam miqdorda zarrasimon, nihoyatda yuqori qattiqlikka ega bo'lgan hosil bo'lishlarni taqdim qiladi. Mineral moddalarning tarkibi va miqdoriga bog'liq ravishda sapropelitlarning rangi turli-tuman: qo'ng'ir, qo'ng'ir-yashil, kulrang, qora bo'lishi mumkin.

Torf bosqichi. Tabiatda botqoqlik va ko'llarning tubida uchraydigan sapropel o'zida suyuq emulsiyani hosil qiladi, uning tarkibida 30 dan 95% gacha suv bo'ladi. Bu turlicha yemirilish darajasiga ega bo'lgan mikroorganizmlar, hayvonlar va suv o'simliklari qoldiqlarining katta miqdorini o'z ichiga oladigan cho'kindi massadir. Torfdan farqli o'laroq, sapropel suvni juda tez yo'qotadi, quruq-havo holatida bor-yo'g'i 2–5% suvni saqlaydi va qattiq, ko'rinishi bo'yicha turli xil rangli xira gomogen materialga aylanadi.

Qo'ng'ir ko'mir bosqichi. Yetilganlikning bu bosqichida bogxedlar (sapropelitlarning eng toza turi) deb ataladigan sapropelitlar joylashadi. Ular suvdan yengil (agar mineral aralashmalarni o'z tarkibiga olmagan bo'lsa). Quruq-havo holatida bogxedlar yuqori qattqlik va yopishqoqlikka ega bo'ladi. Shu xususiyati tufayli ularga tokarlik stanogida ishlov berish juda oson va silliqlashdan keyin ular bir necha o'n yillar davomida o'zgarmasdan saqlanib turadigan yaltiroq yuzaga ega bo'ladi. Bogxedlarning boshqa turlarining plastikligi kamroq, qatlamli tuzilishga ega bo'ladi, ingichka plastinkalarga oson ajraladi. Ular uchun kul miqdorining ko'pligi xarakterlidir. Bunday bogxedlar qatlamli bogxedlar deb ataladi.

Zich va qatlamli bogxedlar uchun organik massadagi yuqori vodorod miqdori — 8,5% dan kam bo'lmagan va 11% gacha yetadigan vodorod miqdori xosdir. Bogxedlarning ikkinchi xarakterli alomati organik moddada kislorodning 5 dan 12% gacha bo'lgan unchalik yuqori bo'lmagan miqdoridir, vaholanki qo'ng'ir ko'mirlarda kislorod miqdori 15% dan kam bo'lmaydi. Bogxedlarning elementli tarkibi 2.10-jadvalda keltirilgan.

Toshko'mir bosqichi. Sapropelitlarning bu turiga geologik jihatdan ko'proq qadimiy bo'lgan paleozoy sapropelitlari kiradi, Poton'e taklifiga ko'ra ular **sapantrokonlar** deb nomlangan. Bu yerga kennellar deb ataluvchilar ham kiradi (inglizchada candle-coal). Kennellar gugurt cho'pidan oson yonadi va yorqin alanga chiqarib yonadi.

Shunday qilib, ikkinchi bobda keltirilgan ma'lumotlarga ko'ra, boshlang'ich o'simlik materialining tarkibiga bog'liq ravishda

Bogxedlarning elementli tarkibi

Bogxedlar	Miqdori, organik massaga nisbatan % hisobida				
	C	H	O	S	N
Budagov bogxedlari	74,84	9,74	10,69	0,64	1,09
Magadan bogxedlari	78,64	10,81	7,29	2,70	0,56
Charchik bogxedlari	81,32	10,32	6,41	0,98	0,97
Rur bogxedlari	81,66	9,80	6,04	1,20	1,30
Avstraliya bogxedlari	83,17	10,00	5,23	0,64	0,96

gumus ko'mirlar, sapropelit, liptobiolit, gumus-sapropelit va sapropelit-gumus aralash turlari hosil bo'lar ekan. Gumus ko'mirlar hosil bo'lishi uchun tabiatda hukmronlik qiluvchi o'simliklarning davrdan-davrga o'zgarishi oqibatida keng xilma-xillikda taqdim qilingan barcha yer usti o'simliklari boshlang'ich material bo'lib xizmat qiladi.

Liptobiolit ko'mirlar, xuddi gumus ko'mirlar kabi, yer usti o'simliklaridan, faqat yer usti o'simliklarining tabiiy sharoitlarda ko'proq barqaror bo'lgan tarkibiy qismlari — po'stloq, smolaning suberenlashgan to'qimalaridan hosil bo'ladi. Sapropelit ko'mirlar uchun o'simlik va hayvon mikroorganizmlari — planktonlar, suv o'simliklarining to'plamlari (yashil, ko'k-yashil, bentos), shuningdek ko'milishi lozim bo'lgan to'plamlarni qayta ishlovchi mikroorganizmlar boshlang'ich material bo'lib hisoblanadi. Aralash ko'mirlar o'zida turli-tuman yer usti va suv o'simliklari va hayvonot olami vakillarining qayta shakllanish mahsulotidan iborat ekan.

Tayanch so'z va iboralar: boshlang'ich o'simlik materiali, dastlabki qayta shakllanish, ko'mir gumus, sapropelit, liptobiolit, gumus-sapropelit, liptobiolit ko'mirlar, gumus ko'mir, yer usti o'simliklari, mikroorganizmlar, havo, ajralish, chirish, yemirilish, torf bosqichi, qo'ng'ir ko'mir bosqichi.

Takrorlash uchun mavzular:

1. Boshlang'ich o'simlik materiallarining dastlabki qayta shakllanishi.
2. Ko'mir hosil bo'lishining torf bosqichi.
3. Ko'mir hosil bo'lishining ko'mir bosqichi.
4. Ko'mirlar metamorfizmi.
5. Yonuvchi slanetslar.
6. Kukersit va diktionem slanetslarning tarkibi.
7. Sapropelitlar.
8. Qo'ng'ir ko'mir bosqichi.
9. Ko'mirning molekulyar qayta shakllanish jarayoni.
10. Torflar, kelib chiqishi va turlari.

3.1-jadvalning davomi

Umumiy uglerod	Ct	C ^g	C ^a	C ^d	—	—
Umumiy vodorod	Ht	H ^g	H ^a	H ^d	—	—
Azot	N	N ^g	N ^a	N ^d	N ^{dsf}	N ^o
Fosfor	R	P ^g	P ^a	P ^d	—	—
Mishiyak	As	As ^g	As ^a	As ^d	—	—
Xlor	Cl	Cl ^g	Cl ^a	Cl ^d	—	—

Qattiq yoqilg'ilarda namlik W simvoli bilan belgilanadi (nemischada Wasser — suv). Yoqilg'ining holatiga bog'liq ravishda tashqi va ichki namlik farqlanadi, ularning yig'indisi W ning indeksi bilan belgilanadigan umumiy namlikni tashkil qiladi. Tashqi namlik yoqilg'ilarni o'z ichiga olgan tog' jinslarining suv bilan to'yinganligiga, ko'mir qatlamining yotish sharoitlari va hokazolarga bog'liq bo'ladi. Ichki namlik ko'mirning tabiati va uning ko'mirlashish darajasiga bog'liq bo'ladi. Endigina qazib olingan ko'mir, laboratoriya xonasi sharoitlariga tushishi bilanoq, qurshab turuvchi havo muhitiga ko'mirda qolgan suv bug'larining qayishqoqligi va havoning nisbiy namligi o'rtasida tenglik o'rnatilgunga qadar namlik ajratib chiqaradi.

Tashqi namlik miqdori ishchi yoqilg'ini berilgan laboratoriya havosining nisbiy namligi sharoitlarida doimiy (o'zgarmas) massagacha ushlab turish yo'li bilan aniqlanadi. Bunda yo'qotilgan namlik tashqi namlik deb ataladi va W bilan belgilanadi, yoqilg'i esa quruq-havo yoqilg'i deb ataladi. Unda W_h bilan belgilanadigan ichki namlik qoladi. Keyingisi laboratoriya namligi yoki gigroskopik namlik deb ataladi. Yoqilg'idagi gigroskopik namlik miqdori havo-quruq ko'mir namunasini quritish shkafida 105°C haroratda doimiy massaga erishilgunga qadar quritish yo'li bilan aniqlanadi. Gigroskopik namlik chiqarib yuborilgandan keyin ko'mir absolyut (mutlaq) quruq holatda bo'ladi.

Kulni aniqlash. Qazib chiqarilayotgan ko'mirlarda har doim yongandan keyin A bilan belgilanadigan (nemischada Asche — kul) kul hosil qiladigan u yoki bu miqdordagi (2–40%) mineral

moddalar bo'ladi. Bu ko'mirni mufelda $850 \pm 25^\circ\text{C}$ haroratda qizdirilgandan keyin qoladigan qoldiqdir. Kul 95–97% alyuminiy, kremniy, temir, kalsiy, magniy, natriy, kaliy oksidlaridan tashkil topadi. Qolgan 3–5% fosfor, manganets, bariy, titan, surma va kuldagi ulushi o'n mingdan bir foyizgacha bo'lgan kamyob va nodir metallarning birikmalariga to'g'ri keladi.

Loyli minerallar mineral tarkibiy qismlarning eng katta guruhi hisoblanadi, ular ko'mirdagi mineral moddalar umumiy miqdorining 60–80% ni tashkil qiladi. Loyli minerallar – bu asosan alyuminiy va magniy silikatlar, shuningdek kremniy oksidini o'z ichiga oladigan mis, temir, kaliy, kalsiyning tabiiy birikmalaridir. Loyli jinslardan tashqari kalsiy, magniy, temir karbonatlari, pirit va markazit ko'rinishidagi sulfidlar, metallarning oksidlari va gidroksidlari ko'proq uchraydi.

Mineral aralashmalarining kelib chiqishiga muvofiq ular uchta guruhga klassifikatsiyalanadi:

- 1) birlamchi o'simliklarning mineral moddalari;
- 2) ko'mir hosil bo'lishining birinchi bosqichida hosil bo'lgan organik-mineral majmualar;
- 3) ko'mirlashish jarayonida ajralib chiqqan minerallar.

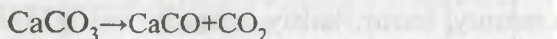
Hamma kullar ham ko'mirlarni boyitishga nisbatan bir xil qiymatli emas. Qatlamlarda tagqatlamlar ko'rinishida joylashgan mineral moddalar boyitish paytida ko'mir tarkibiga kiruvchi mineral moddalarga nisbatan anchagina oson chiqib ketadi. Mineral moddalarning ko'mirdagi miqdori va taqsimlanish xarakteriga to'planish shart-sharoitlari ta'sir ko'rsatadi.

Ko'mirlarda namlik va mineral tarkibiy qismlar aniqlangandan keyin yoqilg'ining qimmatli tarkib toptiruvchisi – uning organik massasi $G_{o.m.} (\%)$ ning miqdorini aniqlash qiyin emas:

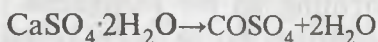
$$G_{o.m.} = 100 - (W^a + A^a)$$

Biroq yoqilg'ilarning organik massasini bunday aniqlash shartli bo'lib hisoblanadi, chunki aniqlanadigan kul miqdori amalda hech qachon mineral aralashmalarining miqdoriga mos kelmaydi. Ko'mirni havo atmosferasida qizdirishda mineral aralashmalar bir qator qayta shakllanishlarga tortiladi, masalan:

1) korbonatlar CO_2 ajralishi va metall oksidi hosil bo'lishi bilan yemiriladi:



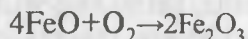
2) sulfatlar o'zining kristallashgan suvini yo'qotadi:



3) temir sulfidlari temir (III) oksidi hosil bo'lishi bilan oksidlanadi:



4) temir (II) oksidi temir (III) oksidiga o'tadi:



Ko'mirlarning tuzilish xususiyatlarini o'rganish uchun mineral tarkib toptiruvchilarni miqdoriy va sifat jihatidan baholashni ta'minlaydigan uslublar, masalan, silikatlar tahlili, emission tahlil, atom-adsorbsiyali va rentgen-fazali tahlillar va boshqalar qo'llaniladi.

Uchuvchan moddalar ajralib chiqishini aniqlash. Uchuvchan moddalar — bu yonuvchi qattiq foydali qazilmalarni standart sharoitlarda qizdirishda organik moddaning yemirilishidan ajralib chiqadigan bug' va gazsimon mahsulotlardir. Uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi K simvoli bilan belgilanadi (nemischada volatil — uchuvchi). Uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi ko'mirning muhim xarakteristikasi bo'lib hisoblanadi, u bo'yicha ko'mirlarning organik qismini tashkil qiluvchi tuzilmalarning termik barqarorligi baholanishi mumkin.

Oldindan 1123 K gacha qizdirilgan ko'mirni yopiq tigelda mufel pechiga kiritilganda ko'mirlarning organik moddalarining tigellarni tark etuvchi uchuvchan moddalar (bug' va gazlar) va tigelda qoladigan uchmaydigan qoldiq (koks) hosil bo'lishi bilan parchalanishi sodir bo'ladi. Uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi V^{daf} yonuvchi massaga nisbatan hisoblanganda, torflardan antratsitlar tomonga qarab pasayib boradi. Masalan torflarda u 70% gacha yetadi. Qo'ng'ir ko'mirlarda 45–55% ni, toshko'mirlarda 20–45% ni, antratsitlarda 2–8% ni tashkil qiladi. Shundan kelib chiqqan holda bir qator gumus ko'mirlarda

ularning organik massasining termik barqarorligi ko'mirlashish darajasining ortishi bilan ortadi. Sapropelit ko'mirlarda uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi organik massaga nisbatan 80–90% gacha yetadi, bunda ko'mirlashish darajasining ortishi bilan u pasaymaydi, aksincha bir qalar ortadi. 3.2-jadvalda har xil turdagi yonuvchi qattiq foydali qazilmalarni texnik tahlil qilishning o'rtacha ko'rsatkichlari keltirilgan.

3.2-jadval

Har xil turdagi yonuvchi qattiq foydali qazilmalarni texnik tahlil qilish

Yoqilg'i turi	Namlik miqdori W , %	Uchuvchan moddalar ajralib chiqishi, V_{daf} , %
Torf	12–45	70,0
Balxashit	2,5–2,1	80,0
Tuproqli qo'ng'ir ko'mirlar (Ukrainaniki)	12,2–25,4	58,0–67,0
Zich, xira qo'ng'ir ko'mirlar (Moskva viloyati)	4,5–7,7	45,0–55,0
Moskva viloyatidagi bogxedlar	4,5–7,7	68,0–86,0
Donetsk toshko'mirlari: D		8,7–0,9
K	2,6–0,4	10,0–44,0
T	0,2–0,6	
Antratsitlar	0,1–4,0	2,0–10,0

3.2. Elementli tahlil

Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning barcha turlari quyidagi asosiy elementlarni o'z ichiga oladigan birikmalardan tashkil topadi: C, H, O, N, S (3.2-jadval). Uglerod va vodorod miqdorini aniqlash uslubi ko'mir tortilmasini hosil bo'lgan kuydirish mahsulotlari CO_2 va H_2O ni maxsus yutish apparatlarida tutib qolish bilan kislorod oqimida kuydirishdan iborat, ular kuydirishdan oldin va kuydirishdan keyin tortib ko'riladi. Tutib qolingani H_2O va CO_2

ning miqdori bo'yicha ko'mirning tahlil qilinayotgan namunasidagi C va H miqdori hisoblab topiladi (% larda).

Ko'mirlarda azot miqdori, qoidaga ko'ra, unchalik katta emas va kamdan kam hollarda 3–4% ga yetadi, ko'pincha u 1% dan oshmaydi. Azot miqdorini aniqlashning standart uslubi (Keldal bo'yicha) konsentratsiyalangan oltingugurt kislotali ko'mir tortilmasini ko'mir to'liq oksidlangunga qadar qaynatish yo'li bilan azotni o'z ichiga oladigan birikmalarni ammoniy sulfatga aylantirishdan iborat. Bunda hosil bo'ladigan ammoniy sulfat ishqor yordamida parchalanadi, ajralib chiqadigan ammiak esa oltingugurt kislotasining titrlangan eritmasi bilan tutib qolinadi. Mazkur uslubdan hozirgi kunda ham jarayon shart-sharoitlarini optimallashtirish va qo'llaniladigan oksidlovchilarni takomillashtirishga yo'naltirilgan ko'p sonli modifikatsiyalarda foydalaniladi.

Ko'mirlarda oltingugurt miqdori foyizlarning ulushlaridan 10% gacha tebranadi. Ko'mirlarda oltingugurtning quyidagi formalari farqlanadi: sulfatli, piritli, organik va elementli oltingugurt. Oltingugurtning barcha formalarining yig'indi miqdori umumiy oltingugurt miqdori deb ataladi va shartli ravishda elementli oltingugurtga qayta hisoblanadi (ko'mir massasiga nisbatan % larda).

Ko'mirlardagi umumiy oltingugurt miqdori Eshk standart uslubi yordamida aniqlanadi. Uslubning mohiyati oltingugurtning barcha formalarini eritmalardan BaSO_4 cho'kindisi ko'rinishida ajraladigan sulfatli formaga o'tkazishdan iborat. Buning uchun ko'mir namunasi tiglda Eshk aralashmasi bilan eritiladi (bir qism suvsiz Na_2CO_3 natriy karbonatga ikki qism MgO magniy oksidi).

3.3. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning guruhiiy tarkibi

Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning guruhiiy tarkibini aniqlash ularni tadqiq qilishning an'anaviy uslubi bo'lib hisoblanadi. Guruhiiy tahlil torf va ko'mirlarni, quyidagi talablarga javob bera oladigan turli xil suyuqliklarda eruvchanligi bo'yicha tarkibiiy qismlarga ajratishga asoslanadi: har bir erituvchi faqatgina kimyoviiy tabiati bo'yicha bir-biriga yaqin bo'lgan modda-

larni ajratib chiqarishi lozim, har bir erituvchi tomonidan ajratib chiqarish e'tirozga o'rin qoldirmaydigan bo'lishi lozim. U guruh ham, bu guruh ham, boshlang'ich o'simlik materialining tarkibi, undagi o'z navbatida, ularning hosil bo'lish shart-sharoitlari bilan shartlanadigan o'zgarishlarning qanchalik chuqur ekanligining xarakteri bilan chambarchas bog'liq bo'lgan ma'lum bir xususiyatlar bilan xarakterlanadi. Guruhiy tahlil yonuvchi qattiq foydali qazilmalardan moddalarning quyidagi guruhlarini bosqichma-bosqich chiqarib olishdan iborat bo'ladi:

- lipidlar past haroratda qaynaydigan neytral organik erituvchilar (benzol, spirt, benzin, xloroform va ularning aralashmalari) bilan torf va ko'mirdan ekstraksiyalanadi;

- mono- va polisaxaridlar suv bilan chiqarib olinadi va lipidlar chiqarib yuborilgandan keyin 2% li HCl bilan gidrolizlanadi;

- gumin kislotalar NaOH ning 1% li eritmasi bilan ishlov berish orqali chiqarib olinadi.

Ko'mirlardan lipidlar, mono- hamda polisaxaridlar va gumin kislotalar chiqarib olingandan keyingi qoldiq konsentratsiyalangan kislotalar bilan gidrolitik ajratishga tortiladi, bu sellyulozaning glyukozagacha gidrolizlanishini ta'minlaydi, gidrolizlanmaydigan qoldiq lignin deb qabul qilinadi.

Ajratilgan guruhlarining har biri birikmalarni, o'z navbatida u yoki bu uslublarni: xromatografiya, gel-xromatografiya, selektiv erituvchilar jamlanmasi bilan ekstraksiyalashni qo'llash bilan yanada torroq fraksiyalarga ajralishga tortiladigan murakkab aralashmasini o'zida taqdim qiladi.

3.4. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning petrogradli tarkibi

Petroografiya (grekchada «petro» – tosh, «grafo» – tasvirlayman) tog' jinslarining tarkibini, ularning tuzilishi va joylashish shart-sharoitlarini o'rganish bilan shug'ullanadi. Hozirgi kunda petroografiya ko'mirlarning genezisi, ko'mirdagi organik moddalarning geologik omillar (faktorlar) ta'siri ostida o'zgarishi masalalarini ham ko'rib chiqadi.

Organik bo'lmagan jinslar minerallardan tarkib topganligi kabi, ko'mir ham mikrotarkibiy qismlar – **matserallardan** tarkib

topadi. Biroq kimyoviy tarkibining bir jinsliliği va kristall tuzilish bilan xarakterlanadigan minerallardan farqli o'laroq, matserallar kristall tuzilishga va kimyoviy tarkibning bir jinsliliğiga ega emas.

Ko'mirlar matseralining petrografik tahlili analitik texnikaning rivojlanishi bilan chambarchas bog'liq. Ko'mirlarni namuna mos ravishda tayyorlangandan keyin mikroskop ostida o'rganish petrologiyaning asosiy uslubi bo'lib qolmoqda. Petrologiyaning dastlabki yutuqlari o'tuvchi va qaytgan yorug'likdagi mikroskopiya bilan bog'liq. Miqdoriy flourestsent tahlil qilish matserallarning petrologik xarakteristikasining ko'proq zamonaviy uslubi bo'lib hisoblanadi. Bunda matserallar ultrabinafsha yorug'lik bilan nurlantiriladi, flouressensiya spektri matserallarning har biri uchun o'ziga xosdir.

Hatto qurollanmagan ko'z bilan qaraganda ham, ko'mirning bir jinsli emasligini ko'rish qiyin emas, bu toshko'mir konidagi ko'mir qatlamini tadqiq qilishda, ayniqsa, yaqqol ko'rinadi. Qalinligi bo'yicha qatlam bir-biridan yaltirashi bilan farq qiladigan tagqatlamlardan tashkil topadi.

Tashqi ko'rinish bo'yicha ko'mirlarning ikkita chekka tipi ajratiladi: yaltiroq va xira, ular orasida esa ikkita aralash formalar — yarim yaltiroq va yarim xira formalar joylashadi. Ko'mir kamdan kam hollarda boshdan oxirigacha bitta turdan tarkib topgan bo'ladi, u ko'pincha o'zida yaltiroq va xira tagqatlamlarning zich navbatlashishini taqdim qiladi, bunday ko'mirlar polosali (olaquroq) deb ataladi.

Yaltiroqliligiga bog'liq ravishda gumus ko'mirlarni to'rtta turga ajratish qabul qilingan:

ikkita yaltiroq tur — vigren va klaren;

ikkita xira tur — dyuren va fyuzen.

Ularni ko'mirlarning makroingradientlari yoki **litotiplar** deb atash qabul qilingan. «Litotip» atamasidan ko'mir qatlamlarining makroskopik (ya'ni qurollanmagan ko'z bilan) farqlash mumkin bo'lgan tagqatlamlarini belgilash uchun foydalaniladi.

Vigren (vitrus — shisha) o'zida juda kuchli yaltiroqlikka ega bo'lgan, mo'rt, ko'plab ingichka yoriqlar bilan qirqilgan linza-

simon qatlamlashish ko'rinishidagi qora qatlamlarni taqdim qiladi. Ko'mir qatlamini qazib chiqarishda mayda fraksiyalar orasida to'planadi.

Klaren (clarus — yorug') o'zida juda yupqa qatlamlarni (qalinligi 3 dan 10 mm gacha bo'lgan) taqdim qiladi. Ularning yaltiroqligi dyuren va vigren yaltiroqliligi o'rtasidagi oraliq holatni egallaydi.

Dyuren (durus — qattiq) o'zida qora yoki kulrangidagi xira zich qatlamlarni hosil qiladi (qalinligi 3–10 mm), yirik bo'laklarga oson ajraladi, sinish yuzasi g'adir-budur bo'ladi. Qalinligi 10 sm gacha bo'lgan dyuren qatlamlari ham uchraydi.

Fyuzen (fusus — cho'zilgan) o'zida qalinligi bir necha millimetr, uzunligi bir necha santimetr bo'lgan linzalar ko'rinishida qatlamga kirishlarni tashkil qiladi. Fyuzen linzalari odatda qatlamning ma'lum bir gorizontlarida to'planadi («olovli gorizontlar»). Fyuzenga, ayniqsa, boy bo'lgan qatlamlarda qalinligi 20 sm gacha va uzunligi bir necha metrgacha bo'lgan fyuzen qatlamlari uchraydi. Tashqi ko'rinishi bo'yicha fyuzen yog'och ko'mir bilan o'xshash bo'ladi. Qora yoki kulrang-qora rang, ipaksimon yaltiroqlik bilan ajralib turadi, tolali, yumshoq, titilgan bo'ladi.

Ko'mirning bir jinsli emasligi qurollanmagan ko'z bilan ham ko'rinadi, biroq uning tuzilishining detallari faqatgina mikroskop ostida ko'rinadi. Ko'mirni mikroskopda o'rganish o'tuvchi, qaytgan, qutblangan yoki ultrabinafsha yorug'likda o'tkaziladi.

O'tuvchi yorug'likda ko'mirlarni o'rganish uchun shliflar — ular orqali yorug'lik o'tishi mumkin bo'lgan 10–30 mkm qalinlikdagi ko'mir plastinkalari tayyorlanadi. Shaffof shliflarni tayyorlash juda qiyin va juda mehnattalab, chunki bu jarayon qo'lda amalga oshiriladi. Shu sababli ko'mirlarni mikroskopda o'rganish ko'pincha qaytgan yorug'likda amalga oshiriladi.

Ko'mirlarni qaytgan yorug'likda o'rganish uchun anshlif — ko'mir bo'lagi yoki maydalangan ko'mirni keyinchalik presslash yo'li bilan olinadigan anshlif-briketdan foydalaniladi, uning qalinligi 25 mm, yuzasi yaxshilab silliqlangan (yaltiroq shisha darajasigacha) bo'ladi. **Mikrolitotiplar** — mikrotarkibiy qismlarning bir xil bo'lmagan qattiqligi va ishqalanishga nisbatan

bir xil bo'lmagan qarshiligi oqibatida ko'mirning silliqlangan yuzasida mikrorelyef paydo bo'ladi. Bunda alohida mikrotarkibiy qismlar ularga tushayotgan yorug'likni turlicha darajada qaytaradi. Qaytaruvchanlik qobiliyati (R) o'zida ko'mirning yaltiroq yuzasidan qaytgan yorug'lik intensivligining mazkur yuzaga tushayotgan yorug'lik intensivligiga nisbatini taqdim qiladi.

Ko'mir litotiplarini mikroskop ostida ko'rib chiqish shuni ko'rsatadiki, ular rangi, formasi (shakli) va relyefi bo'yicha turli-tuman bo'lgan mikrotarkibiy qismlardan, ya'ni faqatgina mikroskop ostida farqlanadigan moddalar(matserallar)dan tarkib topgan. Mikrotarkibiy qismlar o'zida boshlang'ich materialning anatomik tuzilishini saqlab qolgan, forma elementlari nomini olgan o'simlik qoldiqlari va ularning o'simlikli kelib chiqishini aniqlash qiyin bo'lgan, kuchli darajada o'zgargan materialni (ko'mirning asosiy massasi 50–90%) hosil qiladi. Hozirgi kunda toshko'mirlarning petrografik tarkibini o'rganishda 5 ta guruh va 16 ta mikrotarkibiy qismlar farqlanadi (3.3-jadval).

3.3-jadval

Mikrotarkibiy qismlar nomenklaturasi

Guruh	Guruhning belgilanishi	Mikrotarkibiy qismlar
Vitrinit	Vt	Kollinit Gellinit
Semivitrinit	Sv	Semikollinit Semitellinit Makstinit
Inertinit	J	Semifyuzinit Makrinit Mikrinit Fyuzinit Sklerotinit
Liptinit	L	Sporinit Kutinit Rezinit
Mineral aralashmalar	ML	Loyli material Temir sulfidlari Karbonatlar Boshqalar

Mikrotarkibiy qismlarning qaytaruvchanlik qobiliyati va mikrorelyef mikrotarkibiy qismlarni guruhlariga birlashtirishning asosiy alomatlari bo'lib hisoblanadi, ular alohida mikrotarkibiy qismlarni o'zaro taqqoslash yo'li bilan aniqlanadi. Ko'mirlarning tarkibi va xususiyatlari bilan bog'liq bo'lgan amaliy masalalarni hal qilish uchun mikrotarkibiy qismlarning xususiyatlari turlicha

bo'lganligi sababli petrografik tarkibning miqdoriy ifodasiga ega bo'lish lozim. Ko'mirlarning xususiyatlari ulardagi mikrotarkibiy qismlarning miqdoriy nisbatiga bog'liq bo'ladi.

G'arbiy yevropalik ko'mir petrograflari matserallarni (mikrotarkibiy qismlarni) quyidagi uchta guruhga birlashtirishni taklif qiladilar:

- 1) vitrinit — tellinit, kollinit, vigrodetrinit;
- 2) ekzinit—sporinit, kutinit, retinit, alginit, liptodetrinit;
- 3) inertinit — mikrinit, makrinit, semifyuzinit, fyuzinit, sklerotinit, inertodetrinit.

Bunday soddalashtirilgan bo'linish umum tomonidan qabul qilingan. Har bir guruh yoki boshlang'ich kelib chiqishi bo'yicha (ekzinit), yoki konservatsiyalanish xarakteri bo'yicha (vitrinit va inertinit) birlashadigan bir qator matserallarni o'z ichiga oladi. Fyuzinit yoki inertinit guruhiga (kuchsiz reaksiyaga kirishish qobiliyati), ularning o'lchami, botanik tabiati va hujayralar tuzilishining saqlanganlik alomatlaridan qat'i nazar, oliy o'simliklarning to'qimalarining qoldiqlaridan hosil bo'lgan barcha qora rangli mikrotarkibiy qismlar yoki matserallar kiritiladi.

Ekzinit (yoki liptinit) guruhiga: barcha mumkin bo'lgan barqaror o'simlik qoldiqlari (forma elementlari) birlashtirilgan. Ular kelib chiqishi bo'yicha turlichadir, biroq shu jihati bilan o'xshashki, o'simliklar hayot paytida ularning barchasi himoyalovchi rolini o'tagan. Ularga sporalarning po'stloqlari, urug'lantirish changlari, kutikulalar, qobiq to'qimalari, smola tanalari kiradi. O'tuvchi yorug'likda bu tarkibiy qismlarning rangi pushti qizil rangdan qo'ng'ir qizil ranglargacha o'zgaradi, biroq ularning yaqqol ko'zga tashlanishi faqatgina koks ko'mirlari bosqichigacha saqlanadi.

Vitrinit guruhining mikrotarkibiy qismlari ko'pgina ko'mirlarning asosiy tarkib toptiruvchilari bo'lib hisoblanadi. Miqdoriy nisbat bo'yicha bu mikrotarkibiy qismlar har qanday geologik basseyinning va har qanday geologik davrning ko'mir qatlamlarida uchraydigan eng ko'p tarqalgan guruhi hisoblanadi va shundan kelib chiqqan holda ko'mirlardan foydalanishning yo'nalishini belgilab beradigan muhim guruh bo'lib hisoblanadi.

3.5. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning tasnifi

Tabiatda uchraydigan yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning turli-tumanligi ularni tizimlashtirish zarurligini shartlaydi, bunda ular ko'proq umumiy va xarakterli bo'lgan alomatlar bo'yicha klassifikatsiyalanadi. Qattiq yoqilg'ilar kimyosining vazifalaridan biri har tomonlama qamrab oladigan klassifikatsiyani yaratishdan iborat. Yoqilg'ilarning zamonaviy klassifikatsiyasiga nisbatan qo'yiladigan talablar juda yuqori va turli-tumandir. Yoqilg'ilarning klassifikatsiyasi iste'molchi hech bir qiyinchiliksiz xususiyatlari bo'yicha ko'proq to'g'ri keladigan u yoki bu yoqilg'i turini tanlashiga imkon beradigan ko'proq xarakterli alomatlariga asoslangan bo'lishi lozim. Odatda fizikaviy-kimyoviy xarakteristikalar majmuasi (kelib chiqishi, fizik xususiyatlari, texnik va elementli tarkibi, kimyoviy reaktivlar va erituvchilar bilan ishlov berish natijalari, termik ishlov berishga nisbatan munosabati va hokazolar) tanlanadi.

Nemis paleobotanigi Potonye tomonidan taklif qilingan, mineralogik klassifikatsiya deb ataluvchi klassifikatsiya qattiq yoqilg'ilarning dastlabki umumiy genetik klassifikatsiyalaridan biri bo'lib hisoblanadi. Mazkur klassifikatsiyaga ko'ra, tirik organizmlar yoki ularning tarkibiy qismlari tomonidan hosil qilingan barcha qazib chiqariladigan minerallar biolitlar deb ataladi (yunonchada bios — hayot va litos — tosh). Potonye biolitlarni ikkita katta guruhga: **akaustobiolitlar**, ya'ni yonmaydigan materiallar, ularga korallar, bo'r, kizelgur va boshqalar kiradi va **kaustobiolitlar** — yonuvchi materiallarga ajratadi.

Tirik organizmlardan akustobiolitlar hosil bo'lishida ularning faqatgina organik bo'lmagan qismlari saqlangan (skeletlar, chig'anoqlar va boshqalar), organik tarkibiy qismlar esa gazsimon va suvda oson eriydigan moddalarga aylanish bilan butunlay yo'q bo'lib ketgan. Kaustobiolitlar hosil bo'lishida o'simliklarning organik tarkibiy qismlari yo'qolib ketmagan, ko'proq yoki kamroq darajada o'zgargan ko'rinishlarda saqlanib qolgan.

Kelib chiqishi va boshlang'ich materialning kimyoviy tarkibiga bog'liq ravishda Potonye kaustobiolitlarni quyidagi uchta tag-guruhlarga ajratadi:

— sapropelitlar — chiriyotgan cho'kindidan kelib chiqqan va turg'un suv basseynlarida (havzalarida) joylashgan eng sodda o'simliklar va hayvonlar organizmlari tomonidan hosil qilingan;

— gunitlar, ularning onalik moddasi botqoqliklar va yer ustidagi ko'p hujayrali o'simliklar hisoblanadigan, uglevodlarga boy materiallar tomonidan hosil qilingan. Torf, qo'ng'ir ko'mirlar, toshko'mirlar va antratsitlar — gunitlarning, ya'ni gumus ko'mirlarning tipik vakillari bo'lib hisoblanadi;

— liptobiolitlar (yunonchada liptos — qoldiq) — po'stloqlar, smolalar va o'simliklarning ularga o'xshagan eng barqaror qismlaridan kelib chiqqan. Yantar ularning tipik vakili bo'lib hisoblanadi.

Genetik klassifikatsiyalash kelib chiqishning ko'proq umumiy bo'lgan tamoyiliga (prinsipiga) asoslanadi, uni barcha yonuvchi foydali qazilmalarga nisbatan qo'llash mumkin. Bu klassifikatsiya ularning barcha turlari, ko'rinishlari va o'tish formalarini qamrab oladi. Shu sababli Potonye klassifikatsiyasi umumiy chizgilarda hozirgi kungacha ham o'z ahamiyatini yo'qotmagan.

Y.A. Jemchujnikov ko'mirlarni ikkita guruhga ajratish va ulardan har birini yana ikkita sinfga ajratish bilan o'zining genetik klassifikatsiyasini taklif qiladi (3.4-jadval). Keyinchalik Y.A. Jemchujnikov klassifikatsiyasi A.I. Ginzburg tomonidan to'ldirilgan, u klassifikatsiyaga boshlang'ich onalik moddasining qayta shakllanish shart-sharoitlarini kiritgan.

Y.A. Jemchujnikov sapropelit hosil bo'lishlar asosan quyi o'simliklardan (planktonlar, suv o'simliklari) kelib chiqadi deb hisoblaydi. Oliy o'simliklarning qoldiqlari (asosan torf) avvalambor o'simlik moddalarining ikkita turidan: lignin-sellyuloza to'qimalari va barqaror kutinizatsiyalangan elementlardan tashkil topadi.

**Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning Y.A. Jemchujnikov
bo'yicha klassifikatsiyasi**

Boshlang'ich material bo'yicha	Boshlang'ich materialning to'planishi va yemirilishining natijalari bo'yicha
I guruh (gumolitlar) – oliy o'simliklardan kelib chiqadi	I sinf (gumitlar) – litninosellyulozali, kutinli elementlar va smolalar
	II sinf (liptobiolitlar) – faqatgina kutinli elementlar va smolalar
II guruh (sapropelitlar) – quyi o'simliklar va hayvon planktonidan kelib chiqadi	III sinf (sapropelitlarning o'zlari) – suv o'simliklari va planktonlarning qoldiqlari saqlanadi
	IV sinf (saprokollitlar) – suv o'simliklari saqlanmaydi, strukturasis massaga aylanadi

Y.A. Jemchujnikov sapropelitlarni bitta guruhning o'zida ikkita klassga ajratadi: bular ularda hujayralarning formalari va planktonlarning butun boshli koloniyalari saqlangan sapropelitlarning o'zlari va saprokollitlardir (yunonchada colla – yelim), ularda forma elementlari bo'lmaydi va barcha kaustobiolit strukturasis (tuzilishsiz) massaga aylangan.

Oliy o'simliklardan olingan barcha qattiq yoqilg'ilarni Jemchujnikov gumolitlarning umumiy guruhiga birlashtiradi, ular ham o'z navbatida ikkita klassga: gumin kislotalar va gumin moddalardan tashqari kutinli elementlar va smolani o'z ichiga oladigan gumitlar va faqatgina kutinli elementlar va smola tanalaridan tarkib topgan liptobiolitlarga bo'linadi.

Gumitlar va liptobiolitlarni gumolitlarning umumiy guruhiga birlashtirish bu o'rinda ular ajratilgan Potonye klassifikatsiyasiga nisbatan anchagina muvaffaqiyatli chiqqan. Shunday qilib, Jemchujinovning hisoblashicha, o'simlikning (oliy o'simlikning) bitta tipidan tabiatda ko'mirlashish jarayoni sodir bo'ladigan turli-tuman shart-sharoitlarga bog'liq ravishda gumitlar ham, liptobiolitlar ham hosil bo'lishi mumkin.

G.J. Stadnikov o'zi ishlab chiqqan kelib chiqish va yonuvchi foydali qazilmalarning kimyoviy tabiati to'g'risidagi nazariyaga asosan tabiiy

klassifikatsiyani taklif qiladi (3.5-jadval). Mazkur klassifikatsiyaga ko'ra, barcha yonuvchi qattiq foydali qazilmalar boshlang'ich o'simlik materialiga bog'liq ravishda to'rtta klassga bo'linadi:

I – o'simliklarning yog'laridan hosil bo'lgan sapropelitlar;

II – oliy darajada tashkil topgan o'simliklarning qoldiqlaridan tashkil topgan sof gumus ko'mirlar;

III – yog'larga boy bo'lgan mikroo'simliklar ustuvor bo'lgan aralash materialdan hosil bo'lgan sapropelit-gumus aralash ko'mirlar;

IV – oliy darajada tashkil topgan o'simliklarning qoldiqlari ustuvor bo'lgan aralash materialdan hosil bo'lgan gumus-sapropelit aralash ko'mirlar.

3.5-jadval

**Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning G.J. Stadnikov
bo'yicha klassifikatsiyasi**

Qayta shakllanish bosqichlari	I sinf – sapropelit ko'mirlar	II sinf – gumus ko'mirlar	III sinf – sapropelit-gumus ko'mirlar	IV sinf – gumus-sapropelit ko'mirlar
Torf	Sapropelit torflari	Gumus torflari	Botqoqlik sapropelit	Botqoqlik torflari
Qo'ng'ir ko'mir	Bogxedlar	Gumus qo'ng'ir ko'mirlar	Bogxedlarga o'xshash zich qo'ng'ir ko'mirlar ko'mirlar (yaltiroq)	Titilgan yoki zich qo'ng'ir ko'mirlar (xira)
	Kennellar-sapropelitlar	Gumus kennellar	Sapropelit-gumus	
Toshko'mir	Bogxedlar (qo'ng'ir ko'mir bosqichidagi bogxedlarga nisbatan ko'proq yetilgan) pishadi		Toshko'mirlar (qora, yaltiroq) pishadi	Toshko'mirlar (qora, III klass toshko'mirlariga nisbatan kamroq yaltiraydi), pishmaydi yoki yomon pishadi

O'z navbatida, har bir klass uglerodlanish darajasi bo'yicha (kimyoviy yoshi bo'yicha) uchta tagklassga bo'linadi (A,B va V bosqichlari): torf, qo'ng'ir ko'mir va toshko'mir. Bunday bo'linish alohida tagklasslarning kimyoviy tabiatini mufassalroq xarakterlaydigan va ularning mumkin bo'lgan qo'llanilish sohalariga yaqqolroq ko'rsatmalar beradigan bir qator boshqa ma'lumotlar bilan to'ldiriladi. G.J. Stadnikov klassifikatsiyasi yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning kelib chiqishi va kimyoviy tabiati to'g'risidagi zamonaviy bilimlarni to'laroq aks ettiradi.

Aronov va Nesterenko avvaldan ko'rib chiqilgan genetik klassifikatsiyalarga asoslangan umumiy sistematikani yaratganlar, mazkur sistematika tabiatda uchraydigan qattiq yoqilg'ilarning juda keng turli-tuman tiplarini qamrab oladi. Ular Potonye va Jemchujnikov klassifikatsiyasining ijobiy tomonlarini hisobga olganlar va G.J. Stadnikov tomonidan taklif qilingan kimyoviy yetilganlikni ifodalash bosqichlaridan foydalanganlar (3.6-jadval).

Hozirgi kungacha yaratilgan, ma'lum bir yutuqlar va kamchiliklarga ega bo'lgan genetik klassifikatsiyalar, qo'yilgan vazifani, umuman olganda, hal qilmaydi. Klassifikatsiyalarni baholash har xil nuqtayi nazardan turib amalga oshirilishi mumkin. Birinchi navbatda klassifikatsiyada ko'mirlarni qamrab olish kengligini, aynan esa klassifikatsiya berilgan basseyn (havza) ko'mirlari uchun yoki bitta mamlakatdagi barcha ko'mirlar uchun yoki butun dunyodagi turli-tuman ko'mirlar uchun mo'ljallanganligini bilish muhimdir. Klassifikatsiya zaruriy xarakteristikalarini olishning murakkabligi nuqtayi nazaridan ham baholanishi mumkin. Xarakteristikalarining murakkabligi ko'pincha klassifikatsiyalarni amalda qo'llab bo'lmaydigan qilib qo'yadi.

Ilmiy jihatdan to'g'ri klassifikatsiyalash faqatgina geologik va kimyoviy xususiyatlarni hisobga olish bilan yaratilishi mumkin, bunday geologik ma'lumotlar bo'yicha ko'mirlarning xususiyatlarini oldindan ko'ra bilish, kimyoviy xarakteristikalar bo'yicha esa berilgan kon hosil bo'lgan geologik shart-sharoitlarni aniqlash mumkin bo'ladi. Bundan tashqari laboratoriyalarda gumin moddalarni sintezlash, ko'mir konlarining vujudga kelishiga olib keluvchi jarayonlarning tabiatini ochib berish uchun mikrobiologik

va biokimyoviy tadqiqotlar o'tkazish zarur bo'ladi. Faqatgina shu shartlarda geokimyoviy asosdagi keng qamrovli yagona ilmiy klassifikatsiyani yaratish mumkin bo'ladi.

3.6-jadval

Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning Aronov va Nesterenko bo'yicha tasnifi

Ko'mirlarni sinfi	Kimyoviy yetilganlik bosqichlari			
	Torf bosqichi	Qo'ng'ir ko'mir bosqichi	Toshko'mir bosqichi	Antratsit bosqichi
I. Gunitlar (asosan oliy o'simliklardan)	Torf	Loyli zich qo'ng'ir ko'mirlar (yaltiroq, xira, polosali), lignitlar	Toshko'mirlar bir jinsli (yaltiroq) bir jinsli bo'lmagan (yarim yaltiroq, xira), chiziqli	Antratsitlar
II. Liptobiolitlar (oliy o'simliklar po'stloqlari va smolalaridan)	Fixtelit (po'stloqli)	Piropissit (po'stloqli)	Rabdopissit (smolali)	
	Kopallar (smolali)	Yantar (smolali)	Tkibul smolali ko'miri	
			Toshko'mirlarda smola konkratsiyasi	
III. Oliy o'simliklarning boshqa shaklli elementlaridan	Fimmenit (changli)	Moskva viloyati qo'ng'ir ko'miri (sporali)	Irkutsk kutukuliti	
		Tasmannt (sporali)	Liptobiolitlar Kizelovskiy (Lisivenskiy) toshko'mirlari orasida (sporali)	
		Moskva viloyati «qog'oz» ko'miri (kutikulali)	Kennelar	
		Barzas bargsimon ko'miri (kutikulali)	Lopinit (qo-biqli)	

3.6-jadvalning davomi

IV. Sapro- pelitlar (quyi o'simliklar va hayvon planktoni- dan) sapro- pelitlarning o'zlari (tuzilmaviy)	Sapropel	Bogxedlar	Lyugau ko'miri	—
	Balxashit	Torbanit	Kennellar	
	Kurongit	Maratunit Kasyanit Cheremxit	Bogxed- lar Donetsk ko'mirlari orasida	
Saprokollit- lar (struktu- rasiz)	Saprokollar	Xaxarey ko'miri Matagan ko'miri		
V. Yonuvchi o'ta qat- tiq foydali qazilmalar		Barzas ko'miri		
		Gagatlar yonuvchi slanetslar		

IV bob. NEFT

4.1. Neftning kelib chiqishi to'g'risidagi zamonaviy tasavvurlar

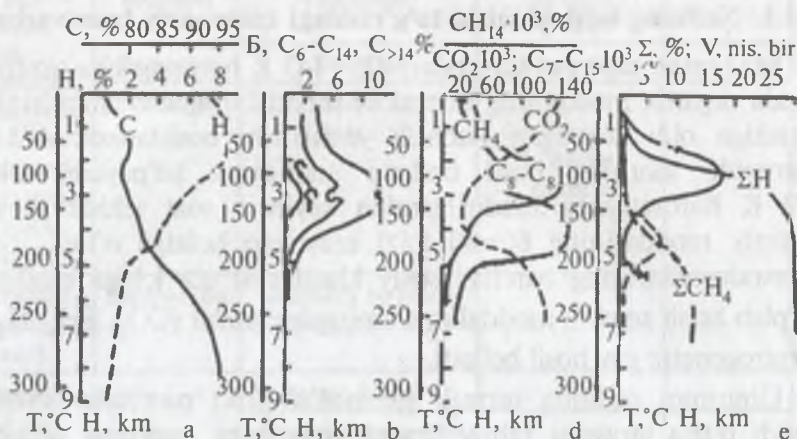
Ma'lumki, sapropel slanetslari 423–443 K haroratgacha qizdirilganda organik moddaning ekstraktiv moddalar ajralib chiqishining ortishiga olib keladigan kuchsiz yemirilishi boshlanadi; 473 K haroratda ularning hosil bo'lishi anchagina ko'payadi, 643–673 K haroratgacha qizdirilgandan keyin 1 soat ichida slanets organik moddasining 60–80 foizi eruvchan holatga o'tadi. Neft uglevodorodlarining barcha asosiy klasslarini o'z ichiga oladigan ko'plab asfalt smolali moddalar, shuningdek gazlar (CO_2 , SH_4 , H_2S) va pirogenetik suv hosil bo'ladi.

Umuman olganda termik (termokatalitik) parchalanishning xuddi o'sha jarayoni tabiiy sharoitlarda ham, sapropel organik moddasini o'z ichiga oladigan cho'kindilar ular ustida to'planadigan yosh cho'kindilar tomonidan cho'ktirilganda ham sodir bo'ladi. Faqat tabiiy sharoitlarda u juda sekin, million yilda 50–100 m dan 300 m gacha cho'kish tezligi bilan sodir bo'ladi.

Hosil bo'ladigan neft yotqiziqlari asosiy qismining tarqalishi va 423–433 K gacha bo'lgan harorat bilan tavsiflanadigan 2–3 km chuqurlikka cho'kish 10 million yildan 60 million yilgacha bo'lgan vaqt davomida sodir bo'ladi. Sapropel organik moddasi termik qayta shakllanishining bunday sekin tabiiy «texnologik» jarayonini tasavvur qilish juda qiyin, bunda haroratning 1°C ga ko'tarilishi 60–400 ming yil davomida sodir bo'ladi, biroq o'tkazilgan tadqiqotlar shuni tasdiqlaydiki, to'plangan cho'kindilarning qalin qatlami bilan to'lgan botiqlarda, tabiiy sharoitlarda bu jarayon juda keng ko'lamda amalga oshadi.

Detalli geologik-geokimyoviy tadqiqotlar bu jarayonning ketma-ket sodir bo'ladigan bosqichlarini kuzatib borish imkonini beradi (4.1-rasm). Cho'kishning boshlang'ich bosqichida (haroratning 323–343 K gacha ortishi bilan 1,5–2 km gacha cho'kish) kerogenda uglerod va vodorod miqdori ortadi, bunday ortish organik modda molekulyar tuzilishining kislorodni o'z ichiga

olgan periferik funksional guruhlarining ajralib ketishi hisobiga kislorodning yo'qotilishi oqibatida sodir bo'ladi.



4.1-rasm. Cho'kish chuqurligi (H) va haroratning (T) ortishida cho'kindi jinslar organik moddasining qayta shakllanishi (a–d) va neft va gazning generatsiyalanishi (e):

S – organik moddadaagi uglerod; H – vodorod, B – bitumoid miqdori; ΣH – neft generatsiyasi; ΣCH_4 – metan generatsiyasi; V_H – neft generatsiyasining tezligi; V_M – metan generatsiyasining tezligi.

Yuqori molekulyar neft uglevodorodlarida bituminoz moddalarining konsentratsiyasi deyarli oshmaydi. Organik moddada past haroratda qaynaydigan uglevodorodlar hali mavjud bo'lmaydi. Organik modda gaz fazasining tarkibida metan va uning gomologlarining unchalik katta bo'lmagan miqdorida ushbu bosqichda hosil bo'ladigan uglerod dioksidining ustuvorligi qayd qilinadi.

Bu bosqichda organik moddaning molekulyar strukturasi (tuzilishi) sezilarli destruksiyani (tuzilish o'zgarishini) hali boshdan kechirmaydi, faol ravishda neft hosil bo'lishi jarayonning har qanday davomiyligida, hatto 400–600 mln yilgacha ham sodir bo'lmaydi. 323–343 K gacha bo'lgan haroratda (ehtimolki, hatto 363 K gacha bo'lgan haroratda ham) organik modda molekulyar strukturasi (tuzilishi)ning destruksiyalanish reaksiyasining faollashish ostonasiga hali erishilmagan bo'ladi va har qancha uzoq davom etadigan geologik davr ham harorat yetishmasligini

kompensatsiyalay (qoplay) olmaydi. Yanada chuqurroq bo'lgan maydonda (harorat 363, 373, 423 K gacha bo'lgan 2,5–3 km chuqurlikda) sapropelit organik moddasining termik qayta shakllanishi jarayonining yo'nalishi tubdan o'zgaradi. Uglerod miqdori arzimagan darajada o'zgarganda ham, kerogenda vodorod miqdori sezilarli darajada kamayadi, xloroformli bitumoidning, jumladan yuqori molekulyar neft uglevodorodlarining ($C_{15}-C_{45}$) konsentratsiyasi tezkorlik bilan va sezilarli darajada oshadi va maksimumga erishadi; benzin fraksiyasining past haroratda qaynaydigan uglevodorodlari (C_6-C_{14}) hosil bo'ladi va maksimal konsentratsiyaga erishadi. Organik modda gaz fazasining tarkibida metan gomologlarining (C_2-C_5) konsentratsiyasi maksimumga erishadi; CH_4 miqdori hozircha unchalik sezilarli bo'lmaydi.

Bitumoidning ustuvor bo'lgan qismi va neft uglevodorodlarining geologik ma'noda tezkorlik bilan hosil bo'lishining bu jarayoni N.B. Vassoyevich tomonidan neft hosil bo'lishining bosh fazasi (rus. GFN) deb atalgan. Harorat 423–443 K gacha bo'lgan maydonda neft hosil bo'lishining bosh fazasi hatto 10–20 mln yoshdagi «yosh» cho'kindilarda ham, boz ustiga, anchagina qadimgi cho'kindilarda ham to'liq amalga oshishga ulgurgan. Ko'rinib turibdiki, tabiiy sharoitlarda kerogenning molekulyar strukturasining bitumoid va neft uglevodorodlarining hosil bo'lishi bilan destruksiyanishining yetarlicha faol bo'lgan jarayoni geologik vaqt o'lchamida laboratoriya sharoitlariga nisbatan anchagina past haroratlarda aftidan bir necha millionlab yillarga teng bo'lgan vaqt davomida amalga oshadi.

Infraqizil spektrometriya ma'lumotlariga ko'ra, kerogenning molekulyar strukturasini destruksiyanishdan keyin katta miqdordagi lipidli tarkibiy qismlarning, avval karbon kislotalar, ketonlar va aldegidlar funksiyalariga ega bo'lgan qismlarning, so'ngra esa CH_2 guruhli uzun zanjirli strukturalarning yo'qolishi bilan xarakterlanadi. Kerogenning qoldiq qismining xushbo'ylashishi (aromatlanishi) va polikondensatlanishining sodir bo'lishi kuchayadi, u elementli tarkibi va molekulyar tuzilish bo'yicha o'zining «sapropel» qiyofasini yo'qotadi va endi vodorod miqdori bo'yicha «kambag'al» bo'lgan gumus organik moddadan deyarli farq qilmaydi.

Neft hosil bo'lishining bosh fazasida (GFN) hosil bo'lgan katta miqdordagi eruvchan bituminoz tarkibiy qismlar (kerogenning boshlang'ich massasiga nisbatan 30% dan oshiq) 80–82% uglerod (C), 9,5–11% vodorod (H) miqdori bilan xarakterlanadi, ya'ni tarkibi bo'yicha sapropel slanetslarining (S-81–82,5%, N-9,1–9,5%) termik parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan bitumga yaqin bo'ladi. Hosil bo'lgan bitumning yarmidan ko'prog'i (60–80% gacha) smolalar va asfaltenlar bilan va ularda n-alkanlar ulushi 10–30% gacha, izoalkanlar va siklanlar ulushi 20–60% gacha va arenlar ulushi 20–50% gacha bo'lgan uglevodorodlar (20–40%) bilan taqdim qilinadi. Past haroratda qaynaydigan uglevodorodlar tarkibida kattagina ulush siklanlarga tegishli bo'ladi (siklopentanlar ustuvorlik qiladi), n-alkanlar va arenlarning ulushi unchalik katta emas. Chuqurlik va harorat ortishi bilan n-alkanlar, arenlar va siklogeksanlarning ulushi sezilarli darajada ortadi siklopentanlarning ulushi esa kamayadi. Yosh cho'kindilardan qadimiy cho'kindilarga qarab borishda bu maydonda alkanlar ulushining ortishi va siklanlar va arenlar ulushining kamayishi kuzatiladi. Alkanlar orasida ba'zan kattagina ulush (50% gacha) izoalkanlarga to'g'ri keladi.

Neft hosil bo'lishining bosh fazasida hosil bo'lgan asfalt-smolali moddalar va neft uglevodorodlarining aralashmasi elementli va guruhiy tarkibi bo'yicha A.F. Dobryanskiy tomonidan sapropel moddasining neftga aylanishining oraliq bosqichi sifatida ko'rib chiqilgan asfatlarga o'xshash bo'ladi. Neft hosil bo'lishining tabiiy ma'lumotlar bo'yicha qayd qilingan manzarasi go'yoki bunday qarashlarga to'liq javob bera oladi. Biroq neft hosil bo'lishi jarayonining keyinchalik davom etishi A.F. Dobryanskiy taxmin qilganidan ko'ra boshqacharoq rivojlanadi.

Qattiq kerogendan past haroratda qaynaydigan neft uglevodorodlari, shuningdek gazlarni (C_2 , $C_2 - C_5$, CO_2 , H_2S , N_2) ham o'z ichiga oladigan katta miqdodagi asfalt-smolali moddalar va neft uglevodorodlarining hosil bo'lishiga hajmning ko'p martaga ortishi hamrohlik qiladi. Yuqorida yotuvchi qatlamlarning bosimi ostida zichlashadigan loyli jinslarda buning oqibatida aralash, g'ovak, suvga to'yingan qumliklardagi normal gidrostatik bosimdan 20

–30 MPa ga ortiq bo'lgan anomal yuqori bosim vujudga keladi. Bosim kritik darajaga yetganda loyli jinslarning mikroyoriqlar hosil bo'lishi va suv bilan to'yingan qumliklarga neft hamda gaz uglevodorodlarini ajratib chiqarish bilan davriy ravishdagi flyuidli uzilishlari sodir bo'ladi, bunda ularning akkumulyatsiyalanishida neft to'planishlari ro'y beradi.

Kerogenda bituminoz moddalar va uglevodorodlar konsentratsiyasining tezkorlik bilan ortishi 2,5–3 km gacha bo'lgan chuqurlik maydonida ularning chuqurlik va harorat ortishi bilan eksponensial tarzda o'sadigan generatsiyalanish tezligi uglevodorodlarning loyli jinslardan emigratsiyalanish tezligidan ortiq bo'lishi oqibatida qayd qilinadi. Boshlang'ich lipid materiali konsentratsiyasining kamayishi bilan uglevodorodlarning generatsiyalanish tezligi sezilarli darajada pasayadi, ularning emigratsiyalanish tezligi esa uglevodorodlar hosil bo'lish tezligidan o'zgan holda ortadi, bu 2,5–3 km dan ortiq chuqurlikda bo'lgan organik moddada bitumoid va neft uglevodorodlari konsentratsiyasi ortishining avval to'xtashiga, keyin esa tezkorlik bilan pasayishiga olib keladi.

Bitumoid miqdorining tezkorlik bilan kamayishining boshqa bir sababi keyinchalik haroratning ortishi bilan uglevodorodlarning asosiy qismi emigratsion yo'l bilan yo'qotilgandan keyin smolalar va asfaltogenlarning fizikaviy xususiyatlari va faza holatining o'zgarishidir. Asfalt-smolali tarkibiy qismlarning kattagina qismi past haroratda qaynaydigan neft uglevodorodlari va gazlar hosil qilish bilan termik destruksiyanishni boshdan kechiradi va yana erimaydigan kerogen tarkibiga kirish bilan erimaydigan holatga o'tadi. Oz miqdorda qoladigan bitumoid asosan chuqurlik va harorat ortishi bilan ularda alkanlar va arenlar miqdori ortadigan, siklanlar miqdori esa kamayadigan uglevodorodlar bilan taqdim qilinadi.

Uglevodorodlarning loyli onalik neft jinslaridan ularga tutash bo'lgan g'ovak, suvga to'yingan qumli qatlamlarga emigratsiyalanishi paytida, hosil bo'lgan asfalt-smolali moddalar aralashmasi hamda neft va gaz uglevodorodlarining xromatografik ajralishi vujudga keladi. Hosil bo'lgan bituminoz moddalarni o'z ichiga

oladigan loyli qatlam o'zida tabiiy xromatografik kolonkani taqdim qiladi. U orqali qumlik tomonga qanchalik ko'p element o'tsa, uning rolini ko'proq harakatchan bo'lgan gaz va past haroratda qaynaydigan neft uglevodorodlari bajaradi, asfalt-smolali moddalar va neft uglevodorodlarining birlamchi aralashmasi tarkibiy qismlarning shunchalik to'liq ajralishi bilan xarakterlanadi. Qum kollektoriga neft uglevodorodlarining aralashmasi ajralib chiqadi, undagi smola va asfaltogenlar miqdori, xuddi odatdagi neftdagi kabi, 5–10% dan oshmaydi. Bu endi, mohiyati bo'yicha, haqiqiy neftdir.

Neft hosil bo'lishi bosh fazasining oxiriga kelib kerogenda bitumoid va uglevodorodlar konsentratsiyasining, bitumoidning xromatografik ajralishi bilan kuzatiladigan, S.G. Neruchev tomonidan aniqlangan sezilarli darajadagi kamayishi ulardan geologik o'tmishda kollektor qatlamlariga neft emigratsiyalangan onalik neft cho'kindilarining obyektiv diagnostik alomati bo'lib xizmat qiladi. Bu o'zgarishlarni miqdoriy tahlil qilish hosil bo'lgan va emigratsiyalangan neft massasini va uning qatlamlardagi mumkin bo'lgan zaxiralarini aniqlash imkonini beradi.

Sapropel organik moddasining termik qayta shakllanishi va neft uglevodorodlari emigratsiyasi jarayonlarining olingan eksperimental ma'lumotlar bo'yicha balans hisob-kitoblari neft hosil bo'lishining nazariy miqdoriy modelini yaratish imkonini bergan. Neft hosil bo'lishining bosh fazasi odatda 2–3 km chuqurlik diapazonida, 353–363 dan 423–433 K gacha bo'lgan haroratda neft uglevodorodlari generatsiyalanish tezligining maksimal bo'lishi bilan xarakterlanadi. Geotermik gradient past bo'lganda, chuqurlik ortishi bilan haroratning ortishi sekin bo'lganda neft hosil bo'lishining bosh fazasi yanada chuqurroq maydonda, taxminan 6–8 km chuqurlikda sodir bo'ladi. Hosil bo'ladigan bituminoz moddalar va neft uglevodorodlarining umumiy miqdori 30% dan oshiq bo'ladi, g'ovak kollektor qatlamlarga emigratsiyalangan neft miqdori esa sapropel organik massasining 20% gacha yetadi.

Loyli onalik neft jinslaridan suvga to'yingan g'ovak qatlamlarga ajralgan neftning sizib chiqishi qatlamlarning ko'proq ko'tarilgan

uchastkalarida (antiklinal strukturalarda) uning asta-sekin to'planishiga (yotqiziqlanishiga) olib keladi. Neft hosil bo'lishi va uning yotqiziqlarining shakllanish jarayoni shu bilan tugaydi. Onalik neft cho'kindilarining keyinchalik cho'kishida harorat ortishi bilan qoldiq kerogenda uglerod miqdorining sezilarli darajada ortishi (95–97% gacha), vodorod miqdorining kamayishi (0,5–1% gacha) kuzatiladi. Metamorflanayotgan kerogen massa-sining sezilarli darajada yo'qotilishi sodir bo'ladi. Empirik ma'lumotlarga ko'ra, 3–6 km chuqurlik maydonida (200–260°C gacha bo'lgan haroratda) organik modda tarkibida metanning neft uglevodorodlariga bo'lgan nisbati bir necha o'n martaga ortadi. Organik moddada CH_4 miqdorining tezkorlik bilan maksimumga qadar ortishi, so'ngra esa kamayishi qayd qilinadi. Nazariy balans hisob-kitoblariga ko'ra bu bosqichda metanning asosiy qismi — organik modda boshlang'ich massasining 12% gacha hosil bo'ladi, shu tufayli u gaz hosil bo'lishining bosh fazasi (rus. GFG) nomini olgan. Cho'kindi jinslarning ushbu chuqur maydonida katta miqdordagi metanning generatsiyalanishi neft yotqiziqlari miqdorining kamayishiga so'ngra esa chuqurlik ortishi bilan butunlay yo'qolishiga olib keladi, ular avval gazokondensatlar bilan, so'ngra esa quruq metan gazining yotqiziqlari bilan aralashib ketadi. Qoldiq sapropel organik modda bu maydonda oxir-oqibatda grafitning kristall uglerod panjarasini hosil qilish bilan intensiv metamorflanishni boshdan kechiradi.

Neft hosil bo'lishining bosh fazasining namoyon bo'lish maydoni 820–840 kg/m³ zichlikdagi neft, 25–30% atrofida 473 K gacha bo'lgan fraksiyalarning chiqishi, 25–40% alkanlar, 30–50% siklanlar va 10–30% arenlar miqdori bilan xarakterlanadi. Yosh cho'kindilardan qadimiy cho'kindilarga qarab borishda neftda yengil fraksiyalar chiqishining ortishi, siklanlar miqdorining kamayishi bilan alkanlar va arenlarning ulushi ortishi kuzatiladi.

Neftni o'z ichiga oladigan jinslar bilan birgalikda neft hosil bo'lishining bosh fazasi maydonidan pastga, yanada yuqoriroq harorat maydoniga cho'kish bilan neft yengillashib boradi, past haroratda qaynaydigan uglevodorodlar bilan birlashadi, uglevodorodlarda siklanlar konsentratsiyasining sezilarli darajada

kamayishi bilan alkanlarning va kamroq darajada arenlarning ulushi ortadi.

Yer yuzasiga yaqin kelib qolganda neft yengil fraksiyalarini yo'qotadi, og'irlashadi, oksidlanadi. Yotqiziqalarda rivojlanadigan oksidlanishning mikrobiologik jarayonlari neftning biddegredatsiyasini chaqiradi. Zichlikning sezilarli darajada ortishi, benzin fraksiyalari miqdorining kamligi, asfalt-smolali moddalar miqdorining yuqoriligi, n-alkanlarning deyarli to'liq yo'qolishi va siklanlarning ustuvor bo'lishi bunday gipergeren o'zgargan neftlarning alomatlari bo'lib hisoblanadi.

Turli xil yoqilg'i qazilmalari ko'mir neft va tabiiy gaz insoniyatga qadim zamondan ma'lum bo'lgan. Arxeologik izlanishlar shuni ko'rsatadiki, Efrat qirg'og'idan Asrilizgacha 6—4 ming yil avval ham neftdan foydalanishgan. Neft dorivorlar olishda ishlatilgan Vavilon minorasi, Buyuk Xitoy devori qurilishida ham g'ishtlarni mustahkamlash uchun neft va tuproqdan foydalanishgan. Shuningdek, neftdan yoqilg'i sifatida ham foydalanishgan. Kaspiy dengizining janubiy sohilida yashagan xalqlar xonadonlarni yoritishda foydalanishgan. Bu haqda qadimgi rim tarixchisi Plutarx ta'kidlagan. Neft to'g'risida yaqin va O'rta Sharq, O'rta Osiyo va G'arbiy Yevropa tarixchilari ham o'z qo'lyozmalarida yozib qoldirishgan. XVI—XVII asrlarda neftdan tibbiyotda bo'yoqlar tayyorlashda erituvchi sifatida, harbiy sohalarida granatalar tayyorlashda keng foydalanilgan.

Hozirgi iqtisodiy rivojlanish davrida neftning ahamiyati bebahodir. Neftni qayta ishlash mahsulotlari sanoatning barcha sohalarida, barcha sanoat turlarida, harbiy va uy joy inshootlari qurilishida, qishloq xo'jaligida energetikada ishlatiladi. Oxirgi o'n yilliklarda neft va gazdan turli kimyoviy materiallar: plasmassalar, sintetik tolalar, kauchuklar, lok-bo'yoqlar, yuvish vositalari, mineral o'g'itlar va boshqalar ishlab chiqarilmoqda. Shuning uchun neftni «qora oltin» deb, XX asrni esa neft va gaz asri deyiladi. Neft va gaz davlatning iqtisodiyotini va siyosatini belgilovchi omil bo'lib qolmoqda. Shuni ta'kidlash lozimki, yoqilg'i energetikasi kompleks salbiy ta'sir ko'rsatmoqda:

- havo, suv va yer mexanik chiqindilar (go'ng, kul) bilan ifloslanmoqda;
- kimyoviy, radiativ, ionizatsion, issiqlik, elektromagnit va boshqa turdagi ifloslanish;
- suv, yer, havo, kislorod sarfi oshib bormoqda;
- global, biosferaning effekti, biosferaning o'rtacha temperaturasi va planetaning katastrofasi.

Dunyo bo'yicha neft zaxirasi 139,5 mld tonna deb hisoblanadi. Hozirgi qazib olish hajmi bo'yicha neft zaxiralari 40,1 yilga yetadi. Neft zaxiralarining 66,4% yaqini O'rta Sharq mamlakatlaridadir. Bu regionlarda neft zaxiralarining ko'pligi va neft olinayotgan zaxiralarning unumdorligining yuqori ekanligi ham xarakterlidir. Bu regiondagi Saudiya Arabistonida dunyodagi butun neft zaxirasining chorak qismi to'plangan. Iroq, Eron, Quvayt, Abu-Dabi, arab davlatlari ham katta neft zaxiralariga egadir.

Dunyodagi neft zaxirasi bo'yicha Amerika kontinenti ikkinchi o'rinni egallaydi. Qazib olinayotgan neftning 15,3 foizini shu region beradi. Bu kontinentdagi Venesuela, Meksika, AQSH, Argentina va Braziliya davlatlari katta neft zaxiralariga ega. Afrika kontinenti dunyo bo'yicha qazib olinayotgan neftning 6,3 foizini beradi, shu jumladan Liviya — 2,9%, Nigeriya — 1,5% va Aljir — 0,9%.

Yaqin vaqtlargacha G'arbiy Yevropada neft va gaz yo'q deb, hisoblanar edi. Oxirgi uch o'n yillikda Shimoliy dengiz akvatoriyasida neft va tabiiy gaz konlari ochildi, xususan Buyuk Britaniya territoriyasida 0,5 mlrd tonna, Norvegiya territoriyasida 1,5 mlrd tonna.

Osiyo — Tinch okeani regionidan Xitoydan 2,35%, Indoneziyada 0,5%, Hindiston, Malayziya va Avstraliyada neft zaxiralari bor.

Sharqiy Yevropa davlatlaridan Rossiyada 4,76% neft zaxirasi bor. Hozirgi vaqtda dunyo bo'yicha sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan 25 mingdan ortiq neft konlari mavjud bo'lib, ulardan 29 tasi gigant hisoblanadi. Qazib olinayotgan neftning 30 mlrd tonna (22%)ini 4 ta gigant kon beradi. Ko'pgina gigant neft konlari O'rta Sharq va Lotin Amerika mamlakatlarida joylashgan.

Eng katta neft konlariga Gavar va Katta Burgan neft konlari kiradi. Saudiya Arabistonida joylashgan Gavar neft koni zaxirasi 10,2 mlrd tonna bo'lib, u 1948-yilda ochilgan. Konning uzunligi 225 km, kengligi 16–25 km chuqurligi 1550–1750 metrni tashkil etadi. Ishlab chiqarish hajmi 1500 t/sutkaga ega. Quvaytdagi katta Burgan neft koni boshlang'ich zaxirasi 9,9 mlrd tonnani tashkil etgan bo'lib 1938-yilda ochilgan. Bir sutkada 1500–2000 tonna neft olinadi.

Agar neft konlarining joylashuvini kuzatilsa, ularning ko'pchiligi dengizlar ostida ekanligi ma'lum bo'ladi. Dunyo bo'yicha uglevodorod konlarining yarmidan ortig'i dengizlar ostida joylashgan. Hozirda neft 5 okean ostida va Antarktidada borligi aniqlangan. Qazib olinayotgan butun neftning 1/3 qismi dengizlar ostidan olinayapti. Bu regionlarga Firs ko'rfazi, Marakaibo ko'li (Venesuela, Kolumbiya), Meksika ko'rfazi, Kaspiy va Shimoliy dengizi kiradi.

Neft qazib chiqarishning eng yuqori ko'rsatkichi 1979-yilga to'g'ri keladi va 3220 mln tonnani tashkil qiladi. Keyingi yillarda bu ko'rsatkich kamayib borgan va 1985-yildan o'zgarmay qolgan. Neft qazib chiqarishning kamayishiga va o'zgarmay qolishiga quyidagi sabablar ta'sir qilgan:

1. *Neft zaxirasining chegaralangani.* Neft qazib chiqarishning 1979-yilgi hajmi saqlansa, neft zaxirasi bir necha o'n yillikka yetadi.

2. *Neft zaxiralarining bir xil tarqalmaganligi.* Asosiy zaxiralar va qazib chiqarish Yaqin va O'rta Sharq (Saudiya Arabistoni, Eron, Iroq, Quvayt, Abu-Dabi va b.q), Shimoliy Afrika (Liviya, Aljir, Nigeriya, Misr va b.q), shuningdek, Lotin Amerikasi (Venesuela, Meksika, Braziliya, Argentina va b.q) kabi regionlarga to'g'ri keladi. OPEK (13 ta davlat) tuzilgunga qadar (1960-yil) neftni Xalqaro neft monopoliyalari arzon narxda sotib, neft olinayotgan davlatlar hisobiga juda katta boylik orttirganlar.

OPEK birlashmasi tuzilgandan so'ng, neftning narxi oshib bordi va uni qazib chiqarishni nazorat qila boshladi (1972-yilda 17 doll/t dan 1980-yilda 248 doll/t), biroq 1986-yilga kelib neftning narxi pasayib ketdi (60–70 doll/t). Bunga sabab OPEK

davlatlardagi o'zaro kelishmovchilik va kapitalistik davlatlarning qarshiligi bo'ldi, shuningdek neftni tejab ishlatish programmasi ishlab chiqildi va OPEK qarshi xalqaro energetika agentligi (1974-yil) tuzildi. OPEKning ta'sirini kamaytirish uchun 1985-yillarda AQSH, Angliya, Norvegiya va bir qancha davlatlar o'zlarining strategik zaxiralaridagi neftning jahon bozorida sota boshladilar. Bunga javoban OPEK neft qazib chiqarishni yanada kamaytiradi, natijada 1987-yilga kelib neftning narxi 131 doll/t ga ko'tarildi.

3. *Neft qazib chiqarishning qimmatlashishi.* Eski neft konlaridagi neft miqdorining kamayib borishi uni qazib olishni qiyinlashtiradi, ya'ni nasoslar yordamida olish mumkin bo'ladi, plastlardan suv bosimi ostida siqib chiqariladi yoki kimyoviy reagentlar bilan ta'sir ettirishga to'g'ri keladi. Shunda ham konlarda neftning yarmi qolib ketadi (dunyo bo'yicha konlardan neftni qazib olish koeffitsienti 30–35% ni tashkil qiladi). Yangi neft konlari tabiiy sharoiti qiyin regionlarda (Saxara, G'arbiy Sibir) yoki dengizlarning yanada chuqurroq joylarida ochilmoqda.

4. Atom va gidroenergetikani rivojlanishi, qayta tiklanuvchi energiya resurslaridan (quyosh, shamol, dengiz energiyasi, geo-termal suvlar, bioenergiya) foydalanish. Energiya tejamkor texnologiyalarni yaratish, anternativ yoqilg'ilar yaratish va boshqalar.

4.2. Neft uglevodorodlari asosiy sinflarining hosil bo'lishi

Neftda organik moddaning geokimyoviy tarixining turli bosqichlarida hosil bo'lgan uglevodorodlar mavjud bo'ladi. Organizmning tirik moddasida ularning biosintezi neft uglevodorodlari hosil bo'lishining birinchi manbasi bo'lib hisoblanadi. Boshlang'ich organik materialni cho'kindilarning diagenezi bosqichida bo'lib o'tadigan mikrobial qayta ishlash jarayoni neft uglevodorodlari hosil bo'lishining ikkinchi manbasi bo'lib hisoblanadi. Jarayonning yo'naltirilganligi biomolekulalarning cho'kindida fermentativ mikrobial yemirilishga nisbatan turlicha barqarorligi va muhitning geokimyoviy shart-sharoitlari bilan belgilanadi (Eh, pN). Organizmlarning o'lgan moddalarining biomolekulalari cho'kindida, ko'pincha uglevodorodlar hosil qilish bilan, mazkur sharoitdagi ko'proq barqaror bo'lgan birikmalarga

aylanadi. Uglevodorodlarga spirtlar va aldegidlar aylanishi mumkin, siklik terpenoidlarning siklanlar va arenlarga aylanishi ham sodir bo'lishi mumkin. Endi ma'lum bo'lishicha, asosan lipid tarkibiy qismlardan, neft hosil bo'lishi bosh fazasining namoyon bo'lish paytida 90–160°C haroratda uning termik (yoki termokatalitik) destruksiyaalanishidan organik modda hosil bo'lishi neft uglevodorodlari hosil bo'lishining uchinchi — asosiy manbai bo'lib hisoblanadi.

Neft uglevodorodlari tarkibiga quyidagi bir qator omillar ta'sir ko'rsatadi:

- cho'kindilarning boshlang'ich organik moddasining o'ziga xos xususiyatlari; cho'kindilarda organik moddaning qayta shakllanishidagi geokimyoviy shart-sharoitlar (Eh. rN);

- neft uchun boshlang'ich bo'lgan organik moddaning oshirilgan harorat maydonida katagenetik (termik) qayta shakllanish darajasi;

- yotqiziqlar hosil bo'lish jarayoni va ularning uzoq muddatli geologik davr davomida amal qilishida neftning ikkilamchi qayta o'zgarishlari (migratsiya jarayonida uglevodorodlarning fizikaviy differensiallanishi, oshirilgan haroratning uzoq muddatli ta'siri, yotqiziqdagi oksidlanish jarayonlari va boshqalar).

4.3. Neftning element va fraksiya tarkibi

Muayyan neft uglevodorodlarining tarkibi ko'plab sabablar ta'siri ostida shakllanadi, ulardan asosiysini aniqlash har doim ham oson kechavermaydi.

Neft va neft mahsulotlari juda ko'p komponentli uglevodorodlar va geteroatomli birikmalar qorishmasidan iborat, oddiy haydash yo'li bilan ma'lum fizik konstantali individual birikmalarni ajratib bo'lmaydi, xususan, ma'lum bosim ostida qaynash darajasiga ega emas. Asosan neft va neft mahsulotlarini alohida tarkib topuvchilar, murakkab bo'lmagan tarkibga, haydash orqali ajratiladi. Bunday komponentli aralashmalar fraksiya yoki distilantlar deb ataladi. Laboratoriya yoki sanoatda alohida neft fraksiyalar asta-sekinlik bilan qaynash darajasini oshirish orqali haydaladi. Xususan neft va uning fraksiyalari qaynash darajasi bilan emas balki,

qaynay boshlash darajasidan tugash darajasigacha xarakterlanadi. Yangi neft fraksiyalarini (texnik pasportini tuzishda) tarkibini aniqlashda rektifikatsiya kalonkalari (ARN-2 GOST 11011-85) bilan ta'minlangan haydash qurilmalarida tekshiriladi. Bu usul daraja bo'linishiga aniqlik kiritadi va natijalardan fraksiyalanish yoy chizig'ini haqiqiy qaynash darajasini (TK) temperaturada ko'rsatadi, fraksiya chiqishi massa foizi va darajagacha bo'lgan fraksiyalar atmosfera bosimida ajratiladi, undan yuqori qaynash haroratlari vakuum ostida termik parchalanishidan saqlanish uchun, qabul qilingan usul bo'yicha qaynash darajasi 300°C bo'lganlari ajratiladi.

Neft sifatini muhim ko'rsatkichi uning assortimenti va foydalanish darajasi olinadigan neft mahsulotlarining, kimyoviy tarkibi va fraksiyalarga bo'linishi qayta ishlash usulini aniqlaydi. Neft kimyoviy tarkibiga ko'ra uglevodorodlar sinflari turlicha: to'yinmagan (alkenlar), parafinli (alkanlar), naftenli (sikloalkan), aromatik (arenlar) va gibridli parafinli, naftenli, aromatik.

Alkanlar. Neftning yuqori molekulyar n-alkanlari uchun hosil bo'lishning uchta asosiy manbai bo'lishi mumkin: tirik organizmlarda sintezlanadigan n-alkanlar, tirik modda po'stoqlari tarkibiga kiruvchi yuqori molekulyar alifatik bir atomli spirtlar va oliy bir asosli eng chekka yog' kislotalari.

O'simlik yoki hayvon yog'larining sovunlanmaydigan fraksiyasi odatda foizning o'ndan bir ulushini tashkil qiladi va uglevodorodlar hamda spirtlardan tashkil topadi. Tuzilishi va kelib chiqishi bo'yicha bu uglevodorodlar, aftidan, ularga aralashmalar ko'rinishida hamrohlik qiladigan mos keluvchi yog' kislotalari bilan bog'lanadi. Ularning bir qismi k-alkanlarga, boshqa qismi esa izoprenoidlarga tegishli bo'ladi.

Tirik moddada uglerod atomlarining toq soniga ega bo'lgan n-alkanlar $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ juda keng tarqalgan. Biosintetik kelib chiqishli yuqori molekulyar n-alkanlarning bir qismi neft tomonidan cho'kindilarning boshlang'ich organik moddasidan bevosita meros qilib olingan. Boshlang'ich organik moddaga bog'liq ravishda ular ba'zi bir o'ziga xos xususiyatlarga ega bo'ladi. Xemosintezlovchi bakteriyalarda juft va toq uglerod atomlarining

taxminan bir xil soniga ega bo'lgan $C_{12}-C_{31}$ n-alkanlar, fotosintezlovchi bakteriyalarda $C_{14}-C_{29}$ n-alkanlar topilgan. Ko'k-yashil suv o'simliklarida $C_{15}-C_{20}$ n-alkanlar mavjud, bunda ularning 80% dan ko'prog'i C_{17} uglevodorodlar va undan ham ko'proq yuqori molekulyarlikka to'g'ri keladi, toqlik koeffitsienti 1–5 oralig'ida bo'ladi. Oliy o'simliklar uchun ko'proq yuqori molekulyar – toq uglevodorodlarning juft uglevodorodlarga massa nisbati 10 dan ortiq bo'lgan, C_{25} , C_{27} va C_{29} ustuvor bo'lgan $C_{23}-C_{35}$ n-alkanlar xarakterlidir. Uglevodorodlarning bu xususiyatlari ko'pincha dengiz planktonogen organik moddasidan yoki oliy yer usti o'simliklari katta rol o'ynagan kerogendan hosil bo'lganlik bilan bog'liq bo'lgan neftlarda ham namoyon bo'ladi. N-alkanlarning qandaydir bir miqdori cho'kindilarning diagenezi bosqichida yog' kislotalar, spirtlar va aldegidlarning fermentativ biokimyoviy qayta shakllanishida hosil bo'ladi. Biroq ularning katta miqdori oshirilgan haroratda ($100-150^{\circ}\text{C}$) neft hosil bo'lishining bosh fazasi namoyon bo'lishida, asosan, oliy bir asosli eng chekka yog' kislotalarining quyidagi sxema bo'yicha dekarboksillanishi oqibatida hosil bo'ladi:



Hosil bo'ladigan uglevodorod boshlang'ich kislotaga nisbatan bir atom kam uglerodni o'z ichiga oladi. Tirik moddada asosan «juft» yog' kislotalari (masalan, olein kislota $C_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, stearin kislota $C_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) keng tarqalganligi sababli, hosil bo'ladigan n-alkanlarda «toq» uglevodorodlar, mazkur holatda $C_{17}\text{H}_{36}$ ustuvorlik qiladi.

N-alkanlar hosil bo'lishining boshqa bir muhim mexanizmi oliy yog' kislotalarining uglerod zanjirining ikkilanishi va shundan keyin uglevodorodlarning tiklanishi bilan alifatik ketonlarga aylanishi bilan bog'langan. A.I. Bogomolov, masalan, quyidagi sxema bo'yicha stearon va palmitonning n-pentatriakontan ($C_{35}\text{H}_{72}$) va gentriakontanga $C_{31}\text{H}_{64}$) aylanishini katalizator sifatida loydan foydalanish bilan, tashqi vodorod manbasidan foydalanmasdan, faqatgina tizimdagi reaksiyaga kirishuvchi

moddalarda joylashgan vodorodni qayta taqsimlash reaksiyalari natijasida amalga oshirilgan.

473 K haroratda n-alkanlarning chiqishi taxminan 30% ni, gentrikontanning chiqishi 27% ni tashkil qilgan.

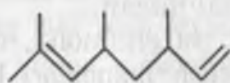
Spirtlar, to'yinmagan yog' kislotalar, va ehtimolki, amino-kislotalar ham n-alkanlarning hosil bo'lish manbalari bo'lishi mumkin.

Biosintetik uglevodorodlar shoxchalangan alkanlarning hosil bo'lish manbalaridan biri hisoblanadi, tirik moddada ular orasida uglerod atomining toq soni ustuvor bo'lgan 2-metilalkanlar $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ va 3-metilalkanlar $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ keng tarqalgan. Shoxchalangan alkanlarning katta miqdori neft hosil bo'lishining bosh fazasi namoyon bo'lishida lipidlarning intensiv termik destruksiyanishi natijasida hosil bo'ladi. Bu reaksiyalarda to'yingan uglevodorodlar ham, to'yinmagan uglevodorodlar ham hosil bo'ladi. Hosil bo'ladigan alkanlar, A.I. Bogomolovning fikriga ko'ra, alkanlarning shoxchalanishiga turtki beradigan bir qator qayta shakllanishlarning katalitik ta'sirini boshdan kechiradi. Ular, shuningdek, alkil radikallarining steroid tuzilishli uglevodorodlardan uzilib chiqishi oqibatida ham hosil bo'lishi mumkin.

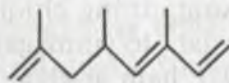
Neftlarga xos bo'lgan, metall guruhlarining muntazam almashinishiga ega bo'lgan $\text{C}_{10}-\text{C}_{40}$ uglevodorodlari, yoki izoprenoidli alkanlar (izoprenanlar) shoxchalangan alkanlarning o'ziga xos guruhi hisoblanadi. Tirik moddaning efir moylari tarkibida bo'lgan bevosita biosintetik izoprenoid uglevodorodlari, biroq asosan ularning izoprenoid tuzilishga ega bo'lgan kislorodli hosilalari: jinslarning organik moddasining molekulyar tuzilishiga kiradigan spirtlar, aldegidlar, ketonlar, murakkab efirlar, karbon kislotalar ularning ma'lum darajada hosil bo'lish manbasi bo'lib hisoblanadi.

Izoprenoidli tuzilish barcha terpen birikmalarning, jumladan, alifatik birikmalarning asosida yotadi. Ikkita izoprenoidli zvenodan tarkib topgan $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ tarkibli birikmalar terpenlar hisoblanadi; uchta zvenoning birlashishi seskvi-terpenlar uchun

xarakterlidir; diterpenlar to'rtta izoprenoidli zvenolardan qurilgan. Tirik moddada uchraydigan alifatik monoterpenlar asosan mirsen va otsimen bilan taqdim qilinadi.



Mirsen



Otsimen

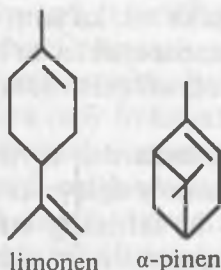
Biroq tabiatda monoterpenlarning kislorodni o'z ichiga oluvchi hosilalari, masalan, uning degidratlanishidan mos keluvchi izoprenoidli uglevodorod hosil bo'lishi mumkin bo'lgan geraniol spirti uchraydi. Diterpenlar tirik organizmlar uchun xarakterli bo'lgan ko'plab birikmalarni o'z ichiga oladi. Alifatik diterpenlarga neft uchun xarakterli bo'lgan fitan ($C_{20}H_{42}$) va pristav ($C_{19}H_{40}$) kabi izoalkanlar kiradi, ular barcha yashil o'simliklar xlorofillining tarkibiga kiradigan $C_2OH_{39}OH$ fitol spirtidan hosil bo'ladi.

Fitolning fitadien hosil qilish bilan degidratlanishi — izoalkanlar hosil bo'lishining birinchi bosqichi bo'lib hisoblanadi, deb taxmin qilinadi. So'ngra vodorodning disproporsionallashishi va dienning to'yinishida fitan hosil bo'lishi sodir bo'ladi. Bir paytning o'zida uglerod zanjirining destruksiyanishi va kam sonli uglerod atomlariga ega bo'lgan izoprenoidli uglevodorodlarning hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lgan boshqa reaksiyalar ham bo'lib o'tadi.

Sikloalkanlar. Sikloalkanlar (naftenlar) uglevodorodlarning tabiiy neftlar uchun nihoyatda xarakterli bo'lgan klassi bo'lib, neftda birinchi marta V.V. Markovnikov tomonidan topilgan. Neftda ularning miqdori 25% dan 75% gacha bo'ladi.

Tirik moddaning monosiklik limonen, α -pinen, kamfen, β -karotin tipidagi polisiklik uglevodorodlar kabi ba'zi bir biosintetik uglevodorodlari neftda sikloalkanlarning unchalik katta bo'lmagan darajadagi hosil bo'lish manbasi bo'lishi mumkin:

Biroq neftda sikloalkanlar hosil bo'lishining boshqa yanada muhimroq bo'lgan manbai organizmning tirik moddasida keng tarqalgan spirtlar, ketonlar va kislotalarning funksiyalariga ega bo'lgan turli-tuman siklik terpenlarning (monoterpenlar $C_{10}H_{16}$,

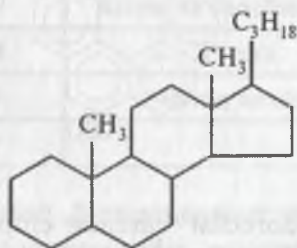


seskviterpenlar ($C_{15}H_{24}$, diterpenlar $C_{20}H_{32}$, triterpenlar $C_{30}H_{48}$, tetraterpenlar $C_{40}H_{64}$) kislorodni o'z ichiga oluvchi hosilalari hisoblanadi.

Ulardan sikloalkanlar hosil bo'lishi funksional kislorod guruhlarining yo'qolishi va vodorodning disproporsionallanish reaksiyalari natijasida sodir bo'lgan, bunda tirik moddada boshlang'ich terpenoidlarning molekulyar tuzilishining asosi deyarli to'liq saqlanib qolgan. Bu jarayonlar natijasida hosil bo'ladigan sikloalkanlar, masalan, steranlar va tonanlar to'g'risida neftning organik kelib chiqishidan guvohlik beruvchi «kimyoviy qazilmalar» yoki «biomarkerlar» ni ko'rib chiqish paytida gapirib o'tildi.

Xolesterinning siklik spirtidan masalan, xolestan uglevodorodi hosil bo'ladi:

Tirik moddada erkin ko'rinishda yoki yog' kislotalarning efirlari ko'rinishida mavjud bo'lgan steroidlardan boshqa siklanlar – sterinlar va triterpenlar (C_{27} – C_{25}) ham xuddi shunday sxema bo'yicha hosil bo'lgan.

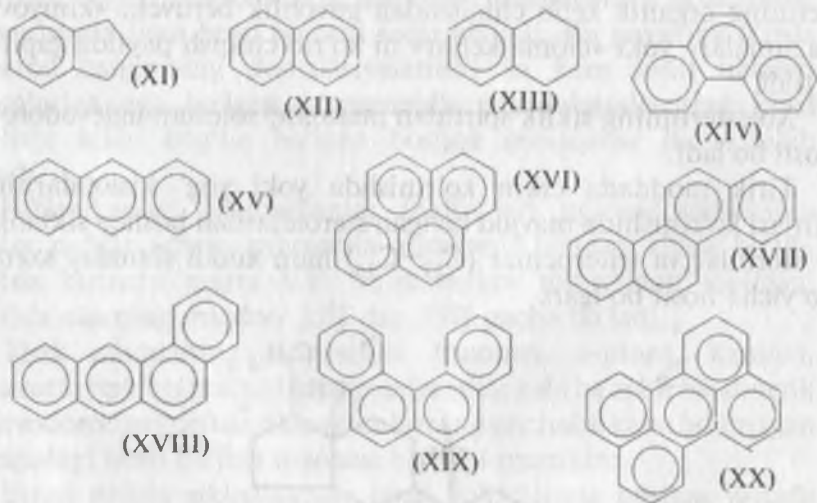


Sikloalkanlarning yana bir, ko'lami bo'yicha yanada kattaroq bo'lgan hosil bo'lish manbai chekka bo'lmagan yog' kislotalarning to'yingan yog' kislotalar hosil qilish bilan degidratatsion sikllanishi bilan bog'lanadi.

Hosil bo'lgan sikloalkanlardan keyingi qayta shakllanishlarda naftenli va naftenli-xushbo'y uglevodorodlar olinadi.

Sikloalkanlar hosil bo'lishining bunday mexanizmi bo'lishi mumkinligi A.I. Bogomolov tomonidan eksperimental tarzda, olein kislotasini alyumosilikatli katalizator bilan 200°C haroratgacha qizdirish bilan o'rganilgan. Bunda C_5 dan C_{40} gacha bo'lgan turli xil klasslardagi alifatik, alisiklik va aromatik (xushbo'y) uglevodorodlar olingan. Hosil bo'lgan sikloalkanlar orasida xuddi odatdagi tabiiy neftda bo'lgani kabi, besh va oltita a'zolariga ega bo'lgan halqali va ko'priq tipidagi izomerlar ustuvor bo'lgan. Shuningdek bi- va trisiklik sikloalkanlar ham topilgan.

Arenlar. Organizmlarning tirik moddasi uchun aromatik tuzilishlar xarakterli emas, neftda esa aromatik uglevodorodlar miqdori 10, 20 va ba'zan hatto 35% gacha yetadi.



Aromatik uglevodorodlar —arenlar empirik formulasi C_nH_{2n-2}
 Ka (bu yerda Ka-aren halqalar soni) arenlar soni asosan neft

tarkibida kam miqdorda bo'ladi (15–50%), alkan va sikloalkanga nisbatan benzin fraksiyalarida benzol gamologlari ko'rinishida uchraydi, Ka soni 4 va undan ortiq bo'lgan polisiklik arenlar hosilalari o'rta yoqilg'ida va moy fraksiyalarida bo'ladi.

Neftning fraksiyalar bo'yicha aromatik uglevodorodlarning taqsimlanishi har xil. Yengil neftlarda arenlar miqdori qaynash darajasi oshishi bilan kamayib boradi. O'rtacha zichlikdagi neftlarda aren fraksiyalarida bir xil taqsimlanadi. Og'ir neftlarga ularning qaynash darajasi oshishi bilan keskin o'sadi.

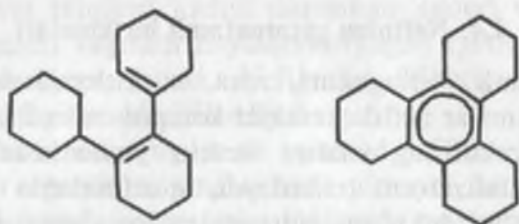
Neftning benzinli fraksiyalarida benzol gomoligi C_{6-9} identifikatsiyalangan ko'proq termodinamik barqaror katta sonli alkil o'rnini bosuvchi izomerlari taxminan $C_6; C_7; C_8; C_9 = 1:3:7:8$ ko'rinishida taqsimlangan. Aynan aren C_8 etilbenzolning nisbati ksilol (dimetilbenzol) yig'indisi 1:5 tashkil qiladi, aren C_9 propilbenzol, metiletilbenzol va trimetilbenzol nisbati quyidagicha 1:3:5. Benzinda aren C_{10} miqdori aniqlangan, shuningdek, oddiy gibrid uglevodorod-indan (XII). Neftning kerosin gazoyli fraksiyalarida inden-kondensirlangan benzol gomoligi C_{10} va yuqori, neftalin (XII), tetralin (XIII) va ular hosilasi. Moyli fraksiyalarda quyidagilar aniqlangan fenantren (XIV), antratsen (XV), piren (XVI), xrizen (XVII), benzfenantren (XIX), perilen (XX) va ularning hosilalari, shuningdek benzol va naften halqalarining har xil nisbatdagi gibrid uglevodorodlari.

Arenlarni molekulyar massasiga qarab taqsimlanishini ko'rsatish uchun quyidagilarni % hisobida aren massa yig'indisida ko'rsatilgan, turli neft turiga xos:

Benzol	67	Xrizen va benzfenantrenli	3
Naftalinli	18	Pirenli	2
Fenantrenli	8	Qattiq arenlar	1
Antratsen	1		

Aromatik uglevodorod komponentlari avtobenzinda (oktan soni yuqoriligi) uchun qimmatlidir, reaktiv va dizel yoqilg'ida

qayd qilingan, bunda ular arenli strukturalarning tabiiy neftlar uchun xarakterli bo'lgan barcha tiplari bilan taqdim qilingan. Chekka bo'lmagan yog' kislotalarining katalizator sifatida loy ishtiroki bilan qayta shakllanishlarida avval besh a'zoli va olti a'zoli eng chekka ketonlar va kondensatlanmagan naftenlar hosil bo'ladi. Eng chekka siklik ketonlarning keyingi qayta shakllanishi degidratsion kondensatlanish reaksiyasi bo'yicha, masalan, siklogeksan uchun quyidagi tarzda boradi:



Bunda dodekagidrotрифенилен — naftenli, aromatik strukturali gibrid uglevodorod hosil bo'ladi.

Shunday qilib, uchinchi bobda ko'rib chiqilgan materiallar shundan dalolat beradiki, tabiiy neft uglevodorodlarining barcha asosiy sinflarining hosil bo'lishi qisman tirik moddada uglevodorodlarning biosintezlanish jarayoni bilan, biroq asosan cho'kindi jinslar organik sapropel moddasining neft hosil bo'lishining bosh fazasi namoyon bo'lishining katagenez maydonida termik yoki termokatalitik qayta shakllanishi bilan shartlanadi.

Gibridli uglevodorodlar. Gibridli uglevodorod molekularida barcha turdagi struktura elementlari: mono va polisiklik arenlar, mono va polisiklik besh yoki olti a'zoli sikllar va alkanlarning normal va izo- tuzilishga ega bo'lgan vakillari mavjud bo'ladi. Ularni shartli ravishda 3 turga bo'lish mumkin: 1) alkan-siklanli, 2) alkan-arenli, 3) alkan-siklo-arenli. Mavjudligiga ko'ra, siklanalkil hosilasi va arenlarni 1-2-turiga kiritsa bo'ladi.

Oldin ta'kidlanganidek, benzin va kerosin fraksiyalarida oddiy siklan-aren uglevodorod indefikatsiyasi: undan, tetralin va ularning alkan hosilasidir. Kimyoviy guruhlari moyli neft

fraksiyalari shuni ko'rsatadiki, ularning tarkibida deyarli barchasi yuqori molekulyarli gibrid uglevodorodlardan iborat. Tozalangan tovar moylar birinchi tipga kiradi. Gibridli uglevodorodlarning mono-va biosiklik sikllari uzun alkan zanjirlaridan (50 dan 70% mass gacha) tashkil topgan. Gibrid uglevodorodlarining mono-yoki bitsiklik arenni uzun zanjirli alkan parafin va serezin tarkibiga kiradi. Gibrid uglevodorodlarining uchinchi tipi ko'proq neftning yuqori molekulyar uglevodorod qismida tarqalgan.

4.4. Neftning geteroatomli birikmalari

Geteroatomli (oltingugurt, azot va kislorod saqllovchi) va mineral birikmalar neftda keraksiz komponentlardir, olinayotgan neft mahsulotlarining sifatini keskin yomonlashtiradi, qayta ishlashni (katalizatorni zaharlaydi, qurilmalarda yemirilishni kuchaytiradi va h.k) va gidrogenizatsiya jarayoni bo'lishini shartlaydi.

Geteroatomli birikmalar va neft zichligi orasida qonuniy bog'liqlik bor, yuqori tarkibli och yengil neftda geterobirikmalar kam uchraydi, aksincha, og'ir neft fraksiyalari ularga boydir, fraksiyalar bo'yicha taqsimlashda ma'lum qonuniyat kuzatiladi. Geteroatomli birikmalar yuqori darajada qaynovchi fraksiya va qoldiqlarda konsentratsiyalanadi.

4.5. Oltingugurtli birikmalar

Neftdagi oltingugurtli birikmalar miqdori oltingugurtning umumiy miqdoriga qarab foiz hisobida aniqlanadi. Bunday analiz taxminiy bo'lib tarkibini, fraksiya bo'yicha taqsimlanishini va neftda oltingugurtli birikmalarning molekulyar stukturasini aniq ko'rsatib bermaydi. Past fraksiyalarda bu koeffitsient ancha past, yuqori molekulyar qoldiqlarida 15 barobargacha bo'lishi mumkin.

Oltingugurt neft va neft mahsulotlarida eng ko'p tarqalgan geteroelementdir. Neftdagi uning umumiy miqdori 5–6% oraliq'ida gohida 14% gacha bo'lishi mumkin. Oltingugurtning past miqdorli konlari quyidagicha: Ozeksuut (0,1), Suraxon (Baku $\approx 0,05\%$), Dossorsk (Emba $\approx 0,15\%$), Barislov (Ukraina $\approx 0,24\%$),

Uzen (Mangishlak $\approx 0,25\%$), Koturtepa (Turkmeniya $\approx 0,27\%$), Rehisik (Belorussiya $\approx 0,32\%$), va Saxalin ($0,33-0,5\%$). Ural-Povoljiya va Sibir neftlari oltingugurt birikmalariga boy, ularda oltingugurtning miqdori quyidagicha: Arlan neftida 3% gacha, Alban ($5-6\%$), Ebano-Panuaka (Meksika $5,4\%$), Rouzl Poynt (AQSH 14%).

Oltingugurtning fraksiyalar bo'yicha taqsimlanishi neftning tabiati va oltingugurt birikmalarining tipiga bog'liq. Qoidaga ko'ra ularning miqdori kichik darajadan yuqori darajada ortib boradi va neftni vakuum haydashda qolgan qoldiq — gudronda maksimal darajaga yetadi. Neftlarda oltingugurt birikmalari tipining quyidagilari klasifikatsiyalangan:

1. Elementar oltingugurt va vodorod sulfid — ular bevosita oltingugurtli organik birikmalar hosil qilmaydi, lekin oltingugurtli organik birikmalar distruksiya natijasida paydo bo'ladi.

2. Merkaptanlar — tiolar, xuddi oltingugurt kabi kislotali xususiyatga va kuchli korroziyali faollikga ega.

3. Alifatik sulfidlar (tioefirlar) — past haroratlarda neytral, kam termik barqaror va $130-160^{\circ}\text{C}$ yuqori haroratda vodorod sulfid va merkaptanlar hosil qiladi.

4. Mono- va polisiklik sulfidlar ko'proq termik barqaror.

Oltingugurt elementini tashkil qiluvchi va eritma holati ($0,1\%$ gacha) neftlarda (misol uchun Belizor), qoldiqlar bilan bog'liq. Ular kuchli karroziya faolligiga ega, rangli metallarga, xususan mis va uning quymalariga.

Vodorod sulfid (H_2S) — xom neftda ko'pincha uchramaydi. Tabiiy gaz, neftning gazokondensatlarida uncha ko'p bo'lmagan miqdorda uchraydi.

Merkaptanlar (tiollar) RSH tuzilishiga ega, R-uglevodorod o'rinbosarlari (alkan, siklan, aren, gibril)ning molekulyar massasi har xil. Individual alkilmerkaptanlar C_{1-6} qaynash temperaturasi atmosfera bosimida 140°C gacha, ular o'tkir noxush hidga ega, bu xususiyatidan shahar va qishloqlarning gaz ta'minotida gaz liniyalaridagi nosozliklardan ogohlantiruvchi sifatida foydalaniladi. Maishiy foydalanishda tabiiy gazda odorant sifatida etilmerkaptandan foydalaniladi.

Neftlar tiollar miqdoriga qarab, merkaptanli va merkaptansizga bo'linadi. Birinchi tipga Dolmatovski (0,46% RSH oltingugurt miqdori 3,33%) va Markovski (0,7% RSH oltingugurtning miqdori 0,96%) va boshqalar kiradi. Anamal yuqori konsentratsiyada merkaptanlar Kasbiy oldi pasttekisliklaridagi gazokondensat va neft tarkibida uchraydi. 40–200°C fraksiya Orenburg gazokondensatida merkaptanlar 1%, oltingugurt 1,24% ni tashkil qiladi. Quydagi qonuniyat aniqlangan neft va gazokondensatlarning bosh fraksiyalarda asosan merkaptanlar jamlangan. Merkaptanlarning miqdordagi dengiz neftida 10%, fraksiyalarda n.k -620–85% mass. tarkibini tashkil qiladi.

Elementar oltingugurt, vodorod sulfid va merkaptanlar agressiv oltingugurt birikmalari bo'lib, neft tarkibida istalmagan qismi hisoblanadi. Neft mahsulotlaridan ularning hammasini yo'qotish va tozalash kerak. Ulardan neft-kimyo sanoatida oltingugurt va oltingugurt kislotalari olinadi.

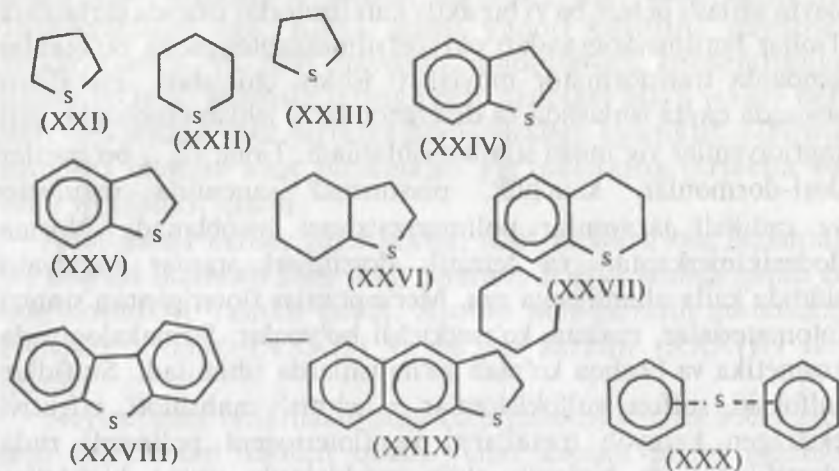
Oltingugurt birikmalari (tioefirlar) yoqilg'i neft fraksiyalarining asosiy qismidir. Neft sulfidlari 2 turga bo'linadi: dialkilsulfidlar (tioalkanlar) va siklik dialkilsulfidlar RSSR¹ (bu yerda R va R¹ — alkil radikallari). Tioalkanlar parafinli, siklik, naftenli va naften-aromatli bo'ladi. Tioalkanlar C₂₋₇ past qaynash temperaturasi (37–150°C) va neft haydalganda neft fraksiyalariga tushadi. Temperatura oshishi bilan neft fraksiyalarda tioalkanlar soni kamayadi, 300°C dan oshgan fraksiyalarda esa ular umuman bo'lmaydi. Ba'zi bir yengil va o'rta neft fraksiyalarida ko'p bo'lmagan miqdorda (neft fraksiyalarida oltingugurt yig'indisini 15% dan kamroq) disulfidlar RSSR aniqlangan. Qizdirish natijasida ulardan oltingugurt va merkaptanlar hosil bo'ladi.

Monosiklik sulfidlar besh yoki olti geterosiklik oltingugurt birikmalari (XXI–XXIII) ko'rinishida bo'ladi. Undan tashqari, neftning indifisirlangan polisiklik sulfidlar, tetra-pensiklik sulfidlar (XXIV–XXX) ham mavjud.

Rossiya neftining fraksiyalarida sulfidlarning guruh tarkibi 190–360°C.

O'rta fraksiyadagi neftlarda dialkilsulfidlar bilan taqqoslanganda tiosikliklar miqdori ko'proq. Qoidaga ko'ra, tiosikliklar

orasida monosiklik sulfidlar keng tarqalgan. Polisiklik sulfidlar neftni haydalganda moyli fraksiyalarga konsentrlangan neft qoldiqlari bilan birga tushadi.



4.1-jadval

Sulfidlarning %mass tarkibi	Arlan	Surgut	Samatlor
Sulfidlar miqdoriga ko'ra:			
dialkilsulfidlar	14,3	11,7	7,2
tiosiklanlar	85,7	88,3	92,8
Tiosiklan miqdoriga ko'ra:			
Monosiklik	63	72	63
Bisiklik	22	20	24
Trisiklik	11	6	10
tetrasiklik	4	2	3

Ma'lum (kerosinli) fraksiyalarda ba'zi bir neft sulfidlari, sulfonlar va sulfokislotalarga ajraladi. Bu orqali vodorod sulfid, oltingugurt elementi yoki oltingugurt kislotasi ishlab chiqariladi. So'nggi yillarda dunyoning ko'plab mamlakatlarida intensiv tarzda oltingugurt birikmalari, ko'p tonnali anologik neft xalq xo'jaligining qimmatli ahamiyatiga egadir. Merkaptanlar sanoatda katta o'ringa ega. Metilmerkaptanlar sanoatda metiltionin sifatida

ishlatiladi oqsil qo'shimchasi sifatida qushlar uchun yemakka qo'shiladi. Etilmerkaptanlar yoqilg'i gazi uchun odorantdir. Tiollar C_{1-4} agrokimyoviy sintezida oltingugurt moddalari neftni qayta ishlash uchun ba'zi bir aktiv katalizatorlar sifatida ishlatiladi. Tiollar butilmerkaptandan oktadetsilmerkaptangacha bo'lganlari sanoatda transformator moylarini ishlab chiqishda, metallarni sovuqda qayta ishlashda va detergentlarni ishlab chiqishda, turli ingridiyentlar yig'indisi sifatida ishlatiladi. Tiolar C_{8-16} bo'lganlari dori-dormonlar, kauchuk, plastmassa sanoatida regulyator va radikali jarayonlar polimerizatsiyasi hisoblanadi. Normal dodesiklmerkaptan va tetratik dotsilmerkaptanlar regulyator sifatida katta ahamiyatga ega. Merkaptanlar floterigentan sintezi, fotomaterialar, maxsus ko'rsatkichli bo'yoqlar, farmakalogiyada, kosmetika va boshqa ko'plab yo'nalishlarda ishlatiladi. Sulfidlar-sulfoksid, sulfon, sulfokislotalar — achitish mahsuloti, effektivli ekstragen kamyob metallarni va floteriogent polimerli ruda, plastifikator va biologik aktiv moddalarda sintez kiristallari komponenti sifatida ishlatiladi. Sulfidlar raketa yoqilg'isi, insiktit, fungitsit gerbitsit, plastifikator, kompleksifikatsiya va boshqa ishlab chiqishda ishlatiladi. So'nggi yillarda polimersulfidlarini ishlatilishi keskin ortdi. U termik stabilizator sifatida yaxshi xarakterlanadi, ular yuqori temperaturada mexanik xossalarini yaxshi saqlaydi, ajoyib kimyoviy barqarorlik, to'ldiruvchilar bilan yaxshi qorishadi. Qattiq qoplamali polisulfidlar metallarga yaxshi yopishadi va ularni karroziyadan saqlaydi, bu polisulfidning keng miqyosda ishlatilishi neft-kimyosanoati uchun muhimdir. Shuni ta'kidlash zarurki, bu polimerning uchdan bir qismini oltingugurt tashkil qiladi.

Tiofin va 2-metiltiofenning effektiv tashuvchisidan karbyurator dvigateli uchun antidetanator o'rnida siklopentadien-karbonil-marganets sifatida ishlatiladi. Hozirgi vaqtda bu antidetanator AQSH da keng qo'llaniladi, metillangan benzinning tarkibida 40% atrofida qo'rg'oshin bo'lmagan antidetanatorlar bor.

Neftda oltingugurtli birikmalarning katta resursi borligini hisobga olsak ularni ajratib olish va ratsional foydalanish xalq xo'jaligida dolzarb muammolardan biri hisoblanadi.

4.6. Azotli birikmalar

Barcha neftlarda ko'p bo'lmagan miqdorda (1% dan kam) azot birikmalar holda bo'ladi, ular asos va neytral xususiyatlarga ega. Katta qismi yuqori neftning qaynovchi fraksiyalarida va neft haydash qoldiqlarida konsentrlangan holda bo'ladi. Kuchsiz oltingugurt kislotasi bilan ishlov berib neft tarkibidan azot birikmalarini ajratish mumkin. Ularning miqdori hamma azot birikmalar yig'indisining o'rtacha 30–40% ni tashkil qiladi.

Azot asosli neftlar geterosiklik, azot atomlisi bog'lanishning bir bog'ini (kamdan kam ikki) umumiy bog'lar soniga qarab uch bog'lanishlarni tashkil qiladi. Asosan ular pirridin gomologlari (XXXI), xinolin (XXXII) va ba'zan akridin (XXXIII) hosil qiladi.

Neytral azot birikmalarining ko'p qismini (bazan 80%) azotli neft birikmalari tashkil qiladi. Ular asosan pirrol gomologi (XXXIV), benzopirrol-indola (XXXI) va karbazol (XXXVI) tashkil qiladi.

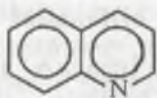
Neft fraksiyalarining neytral birikmalari soni temperatura ortishi bilan ortadi, asos birikmalarining soni kamayadi.

Kislotali ekstraktlarda gazoyl fraksiyalarida pirrolxinolin gomologlari (XXXVII) va karbozilxinolin (XXXVIII) biri asosiy funksiyaga ega bo'lgan ikkinchisi neytral bo'lgan 2 atom azotlar aniqlangan.

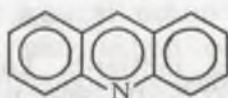
Nazariy qiziqishlar shuni aniqladiki, neft ginezisiga ko'ra aminokislotalar (karboksil va aminoguruh tarkibli, chiqindi metallar va o'simliklarda biosintez gormonida, vitaminlarda, pigment va boshqalarda uchraydi) parafinlar, gemogloblin tarkibiga kiruvchi xlorofill vitamin va boshqalar biologik jarayonlarda qatnashishi aniqlangan. Parafin molekulalarida 4 ta pirrol bog'larni tashkil qiladi va neft tarkibida metall komplekslari, ya'ni vanadiy va nikel birikmalari sifatida uchraydi. Aniqlanishicha ular katalik aktivlikka ega. Ular neft polyar ekstraksiyasidan oson ajraladi, misol uchun atsetonitril, piridin, dimetilformamid va shu kabi.



(XXXI)



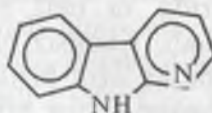
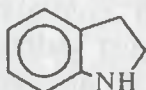
(XXXII)



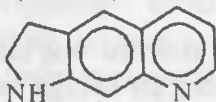
(XXXIII)



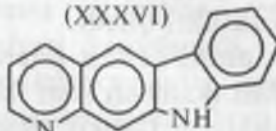
(XXXIV)



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

Asosli va neytral azotli birikmalar termik stabil va neft mahsulotlariga sezilarli ekspluatatsion ta'sirga ega. Azot asoslilar dizinfeksiyalovchi, karroziya ingibitori, yutiluvchi moy qo'shimchasi va bitum, antiokislitel va boshqalar sifatida ishlatiladi. Lekin neft mahsulotlarini qayta ishlash xususiyatlari katalizator faolligini kamaytiradi.

4.2-jadval

Azot birikmalarini ajratish

Fraksiya	N umumiy, % mass.	N umumiydan % mass	
		N asosli	N neytral
Neft	0,64	31	69
300..350°	0,04	100	0
350..400°	0,15	53	47
400..500°	0,49	33	67
>500°	1,03	34	66

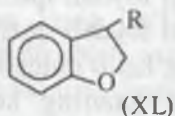
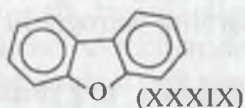
4.7. Kislorodli birikmalar

Neftdagi kislorodning asosiy qismi asfalt-smolasimon moddalar tarkibida bo'ladi va 10% atrofida kislotali (neft kislotalari va fenol) va neytral (murakkab efirlar, ketonlar) kislorodli birikmalarida bo'ladi. Ularning asosiy qismi yuqori darajada

qaynovchi fraksiyalarda jamlangan. Asosiy neft kislotalari (S_nH_mCOOH) siklopentan va siklogeksan karbon (naften) kislotalari va naftenoaromatik strukturali aralashmali kislotalar. Identifikatsiyalangan neftning fenollari fenol (S_6H_5OH), krezol ($CH_3C_6H_4OH$), ksilol ($(CH_3)_2C_6H_3OH$) va uning hosilalaridir.

Ayrim neftlarda benzin fraksiyalari atseton, metiletil, metilpropil, metilbutin va etilizopropilketon va boshqa ketonlarga ajratiladi.

Neftning o'rta va yuqori qaynovchi fraksiyalarida quyidagilar: fluorenon (XXXIX) tipdagi siklik ketonlar, murakkab efirlar (AOR, A-neft kislotsi qoldig'i) va yuqori molekulyar oddiy efirlar alifatik, shuningdek siklik strukturali, misol uchun benzofuran (XI) yuqori qaynovchi fraksiyalarda aniqlangan.



Neftning benzolli fraksiyalarida faqat normal va izo tuzilishli alifatik kislotalar kam miqdorda uchraydi. Qaynash darajasini oshishi bilan u fraksiyalarda qattiq yoyilgan tuzilmali alifatik kislotalar paydo bo'ladi, misol uchun, izopenoid tipdagi fraksiyalarning asosiy qismini tashkil etadi (90%). Baku, Grozniy, Emba, Saxalin va Borislav (uning miqdorida massaning 1,7% gacha) neftlari ularga boy. Neftda fenol miqdori juda kam miqdorda (massaning 0,1% gacha) bor.

Yaxshi yonuvchi xususiyatga ega neftning hamma kislorodli birikmalaridan, faqat naften kislotalari va uning tuzlaridan naftenlar sanoat ahamiyatiga ega. Shuning uchun neft distillyatlarini ishqoriy chiqitlardan tozalashda neft moylaridan to'qima-chilik sanoati uchun ishlab chiqariladigan yuvish vositalaridan foydalaniladi. Kerosin va yengil moy distillatlaridan ajratiladigan texnik neft kislotalari (asidol) smolalarini eritishda, kauchuk va anilin bo'yoqlarda, shpallarnishimdirishda, junlarni yumshatishda, rangli laklarni tayyorlashda qo'llaniladi. Naften kislotalarining natriy va kaliy tuzlaridan neft demulgatori sifatida foydalaniladi.

Kalsiy va alyuminiy naftenlari konsistentli moylovchilarning quyuglashtiruvchisidir, kalsiy va rux tuzlari motor moylarini dispergirlashtiruvchi qo'shimcha hisoblanadi.

Tayanch so'z va iboralar: *Yonuvchi qattiq foydali qazilmalar, texnik tahlil, elementli tahlil, guruhiiy tarkib, yonuvchi foydali qazilmalarning tasnifi, neft, tabiiy gaz, arenlar, termik kataliz, alkanlar sikloalkanlar, uglevodorodlar, organik modda, molekulyar struktura.*

Takrorlash uchun mavzular:

1. Yonuvchi foydali qazilmalar tarkibi.
2. Yonuvchi foydali qazilmalarning sinflanishi.
3. Texnik tahlil. Elementli tahlil.
4. Yonuvchi foydali qazilmalarning guruhiiy tarkibi.
5. Yonuvchi foydali qazilmalarning petrogradli tarkibi.
6. Neftning kelib chiqishi.
7. Neft va gazning kelib chiqishi to'g'risidagi zamonaviy tasavvurlar.
8. Neft uglevodorodlari asosiy sinflarining hosil bo'lishi.
9. Neftning yuqori molekulyar n-alkanlari.
10. Neftdagi sikloalkanlar va arenlar.
11. Neftning elementar va fraksiya tarkibi.
12. Neftning geteroatomli birikmalari.

V bob. NEFTNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Neftning ko'p ko'rsatkichlari sifati neft mahsulotlarining fizik-kimyoviy xossalari va bundan tashqari fraksiyaviy va kimyoviy tarkibi bilan tavsiflanadi. Neft mahsulotlarining ishlatilish xossalari ko'ra GOST bo'yicha ham klassifikatsiyalanadi. Neft va neft mahsulotlarining boshqa ko'rsatkichlari neftni qayta ishlashdagi laboratoriya tekshiruvlari va avtomatik boshqaruv jarayonlarida qo'llaniladi. Neft va fraksiyalarining fizik-kimyoviy xususiyatlari neft zavodlari qurilmalarining hisobi uchun zarurdir. Neft va neft mahsulotlarining asosiy fizikaviy xossalari bilan tanishib o'tamiz.

5.1. Neftning zichligi

Bu neft va neft mahsulotlarining keng qo'llaniladigan va muhim fizikaviy ko'rsatkichlaridan biridir. Neft sanoati rivojining dastlabki bosqichlarida u neft xomashyosining deyarli yagona sifat ko'rsatkichi edi. Zichlik ma'lum haroratda massa birligining suyuqlik hajmiga nisbati orqali aniqlanadi (kg/m^3 , g/m^3 , g/ml). Amaliyotda ko'pincha nisbiy zichlik — o'lchovsiz kattalik, ma'lum haroratda olingan haqiqiy neft mahsulotlari va distillangan suv zichligining nisbati qo'llaniladi. Suv va neft mahsulotlarini standart harorati sifatida AQSH va Angliyada $15,6^\circ\text{C}$ (60°F), va boshqa davlatlarda 4°C va 20°C (ρ_{4}^{20}) qabul qilingan. Neft xomashyosining zichligini istalgan haroratda aniqlash mumkin, P_4 so'ng bu qiymatni D.I. Mendeleyev formulasi orqali ρ_4^{20} hisoblab topiladi:

$$\rho_4^{20} = P_4^1 + a(t-20), \quad P_4^1 = 0,000903 - 0,00132 (\rho_4^{20} - 0,7)$$

Bu yerda, a — bir gradusga oshirilgan o'rtacha harorat koeffitsienti.

D.I. Mendeleyev formulasi bilan solishtirganda kichik oraliqdagi 0 dan 50°C gacha haroratda, nisbatan kam miqdordagi qattiq parafinli va aromatik uglevodorod tarkibli neft mahsulotlari uchun qo'llash mumkin.

Aksariyat hollarda neftning zichligi 0,81 dan 0,90 oralig'ida o'zgaradi, lekin ba'zi hollarda ko'rsatilgan ko'rsatkichdan og'irroq yoki yengilroq neftlar ham uchraydi. Neft fraksiyalarining og'irlashish davomiyligida uning zichligi ham ohista oshib boradi. Aynan, tor neft fraksiyalarining zichligi ularning kimyoviy xossasiga bog'liq va uglevodorod sinflarining miqdori bilan bog'liq holda quyidagi ketma-ketlikda oshib boradi:

alkanlar → sikloalkanlar → arenlar

Ba'zan bu formulalar, neftni qayta ishlashdagi muhandislik hisob-kitob ishlarida ham qo'llaniladi, bundan zichlik qiymatini ρ_{15}^{15} quyidagi formula bo'yicha qayta hisoblash mumkin.

$$\rho_{15}^{15} = 0,994 \rho_4^{20} + 0,0093$$

Hisob-kitob ishlari yuqori aniqlikda (xatolik 1% dan yuqori emas) bo'lishi uchun suyuq fazali uglevodorodlarni termik barqarorligi va neft fraksiyalarini keng diapazon temperaturada olib borish uchun quyidagi formula taklif etilgan:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} \tau \left(\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{\tau} \alpha_2 \tau + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 \rho_4^{20^1} \right),$$

Bu yerda, $\tau = T/293,16$

T va K; $\alpha_0 = -3,424$; $\alpha_1 = -0,127$; $\alpha_2 = -0,0681$; $\alpha_3 = -7,8042$; $\alpha_4 = -4,9641$.

5.2. Neft fraksiyalarining o'rtacha qaynash temperaturasi

Xohlagan neft fraksiyasi, xuddi neft kabi o'zi bilan murakkab ma'lum bir temperatura oralig'ida qaynovchi uglevodorodlar aralashmasidan iborat bo'ladi. Muhandislik hisob-kitob ishlarida neft fraksiyalarini o'rtacha qaynash temperaturasi tushunchasi ishlatiladi. Uning bir qancha variantlari mavjuddir, ko'proq ishlatiladigani bu o'rtacha molyar temperaturasi $t_{o'r.m}$, u quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$t_{o'r.m} = \sum_{i=1}^n x_i t_i,$$

Bu yerda, i — tarkib topuvchilari (komponentlar soni) 1 dan n gacha;

t_1 — tor fraksiyalar qaynash temperaturasi o'rtacha arifmetigi, °C da.

Xarakterlovchi faktor. Bu shartli parameter bo'lib, u o'zi bilan kimyoviy tabiatini ko'rsatuvchi, neft mahsulotlarining zichlik funktsiyasi va o'rtacha molyar qaynash temperaturasini namoyon etadi:

$$K = 1,216 \sqrt[3]{T_{o'r.m.} / \rho_{15}^{15}}$$

K ning o'rtacha ko'rsatkichlari quyidagilar:

Parafinli neft mahsulotlari	12,5–13,0
Neftenaromatik mahsulotlari	10–11
Aromatizatsiyalangan	10
Kreking mahsulotlari	10–11

Xarakterlovchi faktor hisob formulasi odatda tor neft fraksiyalarining molekulyar massasini hisoblash uchun qo'llaniladi.

5.3. Molyar massa

Aniqlanayotgan tajriba yoki emperik formula yordamida hisoblanadigan, neft mahsulotlari massasini o'rta hisobdagi molini namoyon etadi. Neft fraksiyalarining qaynash harorati oshishi bilan uning molyar massasi (M) ham oshib boradi. Bu qonuniyat B.P. Voinova formulasi asosida yotadi:

$$M = 60 + 0,3t_{o'r.m.} + 0,001t_{o'r.m.}^2$$

Yanada aniqroq ko'rsatkichlarni xarakterlovchi omillar hisobi olinganda, A.S. Eygenon — B.P. Voinova formulasidan foydalanish mumkin:

$$M = 7K - 21,5 + (0,76 - 0,04K)t_{o'r.m.} + (0,0003K - 0,00245)t_{o'r.m.}^2$$

Molyar massa va nisbiy zichlik orasidagi bog'liqlik Kreg formulasi yordamida ifodalanadi:

$$M = 44,29 \rho_{15}^{15} / (1,03 - \rho_{15}^{15})$$

Neft fraksiyalari aralashmalarining molyar massasi aditivlik qoidasidan kelib chiqib ularning tarkibi va molyar massasini bilgan holda hisoblanadi.

$$M = \sum M_i x_i \quad \text{yoki} \quad M = 1 / \sum (x_i M_i),$$

Bu yerda, x_1 va x_1 — neft fraksiyalarining tegishli molyar va massa qismi.

B.M. Voinova formulasi faqat uglerod atomlari soni 4 dan 15 tagacha bo'lgan normal alkanlarga qo'llanilishi mumkin. B.M. Voinova — A.S. Eygenon formulasi yanada universal, modomiki u xarakterlovchi kimyoviy fator K tabiatini saqlaydi, lekin kerakli darajada yuqori moslikka ega emas.

Istalgan neft fraksiyalari va uglevodorodlarning M ni hisoblash uchun ikkinchi bo'lib quyidagi formula taklif etilgan.

$$M = 3,9802 \tau_1 (\alpha_0 + \alpha_1/\tau + \alpha_2 \tau_1 + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 \rho_4^{20^2}),$$

Bu yerda, $\tau_1 = T_{qay}/100$; $\alpha_0 = 3,1612$; $\alpha_1 = 1,3014$; $\alpha_2 = -0,0287$; $\alpha_3 = -2,3986$; $\alpha_4 = 1,0844$.

5.4. To'yingan bug' bosimi

To'yingan bug' bosimi (TBB) — bu bug'larning harakatchan, ma'lum haroratda suyuqlik ustidagi muvozanat holatidagi bosimdir. To'yingan bug' bosimli kimyoviy toza moddalarning bosimi faqat temperaturaga bog'liq. Neft va neft fraksiyalari uchun to'yingan bug' bosimi faqat temperaturaga bog'liq emas, balki ularning qaynash harorati va zichligiga ham bo'g'liq. Tor neft fraksiyalari uchun aniqlik darajasini hisoblashga quyidagi formuladan $p_T = f(T, T_{qay})$ foydalansa bo'ladi.

Bunda turli formulalarga asoslanadi (Antuan, Koks, Maksvel, Bill, YuOP va boshqalar), ulardan odatda ko'proq ishlatiladigani Ashvart formulasi:

$$\text{Lg}(p_T - 3185) = 7,6715 - 2,68f(T)/f(T_0), (\text{Pa}),$$

bu yerda, $f(T) = [1250/(\sqrt{T} + 108000 - 307,6)] - 1$,

$f(T_0)$ analogik funksiya, faqat T_0 fraksiyalarni atmosfera bosimida o'rtacha qaynash temperaturasi, °C.

To'yingan bug' bosimi kimyoviy moddalarning asosiy fizik xossalardan biridir va fizik-kimyoviy fazoviy o'tishlarni va ular o'rtasidagi energetik molekulyar ta'sirlarni yanada aniqlaydi.

xarakterlaydi. To'yingan bug' bosimi kimyoviy texnologiyalarda massaviy issiqlik almashinish jarayonidagi muhandislik hisoblarida va neft mahsulotlarini ishlatilish xususiyatlarini aniqlashda keng qo'llaniladi. Avval taklif etilgan TBBni hisoblash formulalari va nomogrammlar yetarli darajada universallik va moslikka ega emas, chunki ularda uglevodorodlarning kimyoviy tabiatidagi ta'siri to'liqligicha hisobga olinmagan, formulaga faqat qaynash temperaturasi emas balki suyuqlik zichligini ham kirgazish kerak.

TBB uglevodorodlari va tor neft fraksiyalarini termik bog'liqligi uchun muallif tomonidan quyidagi formula taklif etilgan (xatolik 1% dan kamroq):

$$p_{\tau} = P_{qay}^0 \tau (\alpha_0 + \alpha_1/\tau + \alpha_2\tau_1 + \alpha_3\rho_4^{20} + \alpha_4\rho_4^{202} + \alpha_5 T_{qay}/273,16),$$

Bu yerda, P_{qay}^0 — TBB ning qaynayotgandagi harorati.

$$\tau = \frac{p}{T_{qay}}; \quad \alpha_0 = -2,8718; \quad \alpha_1 = -10,4113; \quad \alpha_2 = -2,5858; \quad \alpha_3 = -2,8981; \\ \alpha_4 = -2,081 \text{ va } \alpha_5 = -1,2406.$$

5.5. Standart bo'lmagan bosimda qaynash harorati

Informatsion kimyoviy texnologiyalarda kimyoviy moddalarni nostandart bosimda qaynash harorati texnologik jarayonlar hisobida qo'llaniladi, ular vakuumda yoki atmosferadan yuqori bosimda bajariladi va, odatda, tabulyatorlangan tajriba ma'lumotlar yoki nomogrammlar bilan bajariladi. Modomiki T_{qay}^n to'yingan bug' bosimi suyuqligi PT tashqi bosimining R bilan tengligi talabidan topiladi, kimyoviy moddalarning qaynash temperaturasi to'yingan bug' bosimiga bog'liq holda $RT=P$ sharti bilan aniqlanadi. Neft fraksiyalari va uglevodorodlarga muvofiq holda quyidagi ikkinchi universal formula, ya'ni T_{qay}^n hisobi uchun taklif etildi (xatolik 1.5% dan kamroq).

$$T_{qay}^n = P_{qay}^0 \pi (\alpha_0 + \alpha_1/\tau + \alpha_2\tau_1 + \alpha_3\rho_4^{20} + \alpha_4\rho_4^{202} + \alpha_5 T_{qay}/273,16),$$

Bu yerda, $\pi = P/R_{qay}$, T_{qay} — standart qaynash harorati;

$$^{\circ}K; \quad \alpha_0 = -0,0213; \quad \alpha_1 = -11,6338; \quad \alpha_2 = -1,63 \cdot 10^{-6}; \quad \alpha_3 = -0,013; \\ \alpha_4 = -9,29 \cdot 10^{-3} \text{ va } \alpha_5 = -8,45 \cdot 10^{-4}.$$

$$M = \sum M_i x_i \quad \text{yoki} \quad M = 1 / \sum (x_i M_i),$$

Bu yerda, x_1 va x_i – neft fraksiyalarining tegishli molyar va massa qismi.

B.M. Voinova formulasi faqat uglerod atomlari soni 4 dan 15 tagacha bo'lgan normal alkanlarga qo'llanilishi mumkin. B.M. Voinova – A.S. Eygenson formulasi yanada universal, modomiki u xarakterlovchi kimyoviy fator K tabiatini saqlaydi, lekin kerakli darajada yuqori moslikka ega emas.

Istalgan neft fraksiyalari va uglevodorodlarning M ni hisoblash uchun ikkinchi bo'lib quyidagi formula taklif etilgan.

$$M = 3,9802 \tau_1 (\alpha_0 + \alpha_1 / \tau + \alpha_2 \tau_1 + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 \rho_4^{202}),$$

Bu yerda, $\tau_1 = T_{qay} / 100$; $\alpha_0 = 3,1612$; $\alpha_1 = 1,3014$; $\alpha_2 = -0,0287$; $\alpha_3 = -2,3986$; $\alpha_4 = 1,0844$.

5.4. To'yingan bug' bosimi

To'yingan bug' bosimi (TBB) – bu bug'larning harakatchan, ma'lum haroratda suyuqlik ustidagi muvozanat holatidagi bosimdir. To'yingan bug' bosimli kimyoviy toza moddalarning bosimi faqat temperaturaga bog'liq. Neft va neft fraksiyalari uchun to'yingan bug' bosimi faqat temperaturaga bog'liq emas, balki ularning qaynash harorati va zichligiga ham bog'liq. Tor neft fraksiyalari uchun aniqlik darajasini hisoblashga quyidagi formuladan $p_T = f(T, T_{qay})$ foydalansa bo'ladi.

Bunda turli formulalarga asoslanadi (Antuan, Koks, Maksvel, Bill, YuOP va boshqalar), ulardan odatda ko'proq ishlatiladigani Ashvart formulasi:

$$\text{Lg}(p_T - 3185) = 7,6715 - 2,68 f(T) / f(T_0), (\text{Pa}),$$

bu yerda, $f(T) = [1250 / (\sqrt{T^2} + 108000 - 307,6)] - 1$,

$f(T_0)$ analogik funksiya, faqat T_0 fraksiyalarni atmosfera bosimida o'rtacha qaynash temperaturasi, °C.

To'yingan bug' bosimi kimyoviy moddalarning asosiy fizik xossalardan biridir va fizik-kimyoviy fazoviy o'tishlarni va ular o'rtasidagi energetik molekulyar ta'sirlarni yanada aniqroq

xarakterlaydi. To'yingan bug' bosimi kimyoviy texnologiyalarda massaviy issiqlik almashinish jarayonidagi muhandislik hisoblarida va neft mahsulotlarini ishlatilish xususiyatlarini aniqlashda keng qo'llaniladi. Avval taklif etilgan TBBni hisoblash formulalari va nomogrammlar yetarli darajada universallik va moslikka ega emas, chunki ularda uglevodorodlarning kimyoviy tabiatidagi ta'siri to'liqligicha hisobga olinmagan, formulaga faqat qaynash temperaturasi emas balki suyuqlik zichligini ham kirgazish kerak.

TBB uglevodorodlari va tor neft fraksiyalarini termik bog'liqligi uchun muallif tomonidan quyidagi formula taklif etilgan (xatolik 1% dan kamroq):

$$p_{\tau} = P_{qay}^0 \tau (\alpha_0 + \alpha_1/\tau + \alpha_2\tau_1 + \alpha_3\rho_4^{20} + \alpha_4\rho_4^{202} + \alpha_5 T_{qay}/273,16),$$

Bu yerda, P_{qay}^0 — TBB ning qaynayotgandagi harorati.

$$\tau = \frac{t}{T_{qay}}; \quad \alpha_0 = -2,8718; \quad \alpha_1 = -10,4113; \quad \alpha_2 = -2,5858; \quad \alpha_3 = -2,8981;$$

$$\alpha_4 = -2,081 \text{ va } \alpha_5 = -1,2406.$$

5.5. Standart bo'lmagan bosimda qaynash harorati

Informatsion kimyoviy texnologiyalarda kimyoviy moddalarni nostandart bosimda qaynash harorati texnologik jarayonlar hisobida qo'llaniladi, ular vakuumda yoki atmosferadan yuqori bosimda bajariladi va, odatda, tabulyatorlangan tajriba ma'lumotlar yoki nomogrammlar bilan bajariladi. Modomiki T_{qay}^n to'yingan bug' bosimi suyuqligi PT tashqi bosimining R bilan tengligi talabidan topiladi, kimyoviy moddalarning qaynash temperaturasi to'yingan bug' bosimiga bog'liq holda $RT=P$ sharti bilan aniqlanadi. Neft fraksiyalari va uglevodorodlarga muvofiq holda quyidagi ikkinchi universal formula, ya'ni T_{qay}^n hisobi uchun taklif etildi (xatolik 1.5% dan kamroq).

$$T_{qay}^n = P_{qay}^0 \pi (\alpha_0 + \alpha_1/\tau + \alpha_2\tau_1 + \alpha_3\rho_4^{20} + \alpha_4\rho_4^{202} + \alpha_5 T_{qay}/273,16),$$

Bu yerda, $\pi = P/R_{qay}$, T_{qay} — standart qaynash harorati;

$$^{\circ}K; \quad \alpha_0 = -0,0213; \quad \alpha_1 = -11,6338; \quad \alpha_2 = -1,63 \cdot 10^{-6}; \quad \alpha_3 = -0,013; \\ \alpha_4 = -9,29 \cdot 10^{-3} \text{ va } \alpha_5 = -8,45 \cdot 10^{-4}.$$

5.6. Kritik xususiyatlari

Kritik temperatura (T_{kr}), suyuq va gazsimon holatdagi moddalar orasidagi har xillik yo'qolish harorati — absolyut qaynash temperaturasi D.I. Mendeleyev taklifiga binoan nomlangan. T_{kr} dan yuqori haroratda moddalar qaynamaydigan va bug' hosil bo'lmaydigan yuqori kritik holatga o'tadi, qaysiki bug' hosil bo'lish issiqligi, ustki tortishuv kuchi va energetik malekulyar o'zaro ta'sir no'lga teng bo'ladi. Yuqori kritik holatda zichlikni o'ziga xos fluktuatsiyasi (moddani idish bo'ylab qavat-qavat joylashishi) yuzaga keladi, bu nur tarqalishi, ovoz tebranishlarining yo'qolishi va boshqa anomal ko'rinishlarni namoyon bo'lishiga olib keladi, bunga misol geliy singari yuqori o'tkazuvchanlik va yuqori oquvchanlikdir. Yuqori kritik holatdagi moddani barcha malekulalari izolyatsiyalangan ko'rinishda tushuntirish mumkin. Yuqori kritik holatda bo'lgan moddaga absorbsiya, adsorbsiya, ekstraksiya va rektifikatsiya qonuniyatlarini qo'llab bo'lmaydi. Ularni «dokritik» suyuqlikli aralashmalardan faqat gravitatsion cho'kmani bo'lish mumkin. Kritik bosim (R_{kr}), bu kimyoviy moddalarning to'yingan bug'larini kritik temperaturadagi bosimidir. Kritik hajm (V_{kr}), bu moddaning kritik temperaturasi va bosimi holatidagi nisbiy bosimidir.

Neft fraksiyalari va uglevodorodlarning kritik xossalarini aniqlash uchun quyidagi ikkinchi universal formula taklif etildi:

$$F_{kr} = \varphi t_0 (\alpha_0 + \alpha_1/t + \alpha_2 t_0 + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 \rho_4^{202}).$$

Quyidagi belgi koeffitsientlari:

F_{kr}	φ	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4
$F_{kr}K$	243,9287	-0,1666	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$-4,6 \cdot 10^{-3}$	1,8263	-0,9851
$T_{kr}(\text{bar})$	713,5239	-5,5857	-2,0536	-0,095	8,8093	-4,370
$P_{kr}(\text{sm}^3/\text{mol})$	65,7138	5,4758	-3,9938	-0,578	-5,9245	2,8085
Z_{kr}	0,7199	-0,6027	-2,0109	-0,0461	1,2654	-0,6977

Bu yerda, $\tau_0 = T_{qay} / 100$.

Berilgan xossalari quyidagicha hisoblanadi:

$$T_{pr}=T/T_{kr}, \quad P_{pr}=P/P_{kr}, \quad V_{kr}=V/V_{kr}.$$

Ular quyidagi bog'lanishlar bilan aloqador:

$$P_{kr} V_{kr} = Z_{kr} R T_{kr}.$$

Neft fraksiyalari va uglevodorodlar uchun:

$$Z_{kr}=0.26-0.27.$$

5.7. Fugitivligi

U ideal gaz holati tenglamalari hisobidan foydalanib real gaz va bug'larning o'tish holatini xarakterlaydi. Fugitivlik (F) to'yingan bug' bosimi qanday o'lchov birligida o'lchansa u ham xuddi shu o'lchov birligida o'lchanadi, va uni tenglamadagi real gazlar, bug'lar va suyuqliklar holat tenglamalari o'rniga almashtiriladi:

$$F=ZP,$$

Bu yerda, Z — fugitivlik koeffitsienti. Ideal gazlar uchun $z=1$, Z — bu temperatura va bosim funksiyasi qilib belgilanadi. Muhandislik hisob ishlarida fugitivlik Z koeffitsienti emperik tenglamalar va maxsus nomogrammlar yordamida aniqlanadi.

5.8. Qovushqoqlik

Qovushqoqlik, bu neft va neft mahsulotlarining muhim sifatlaridan biri hisoblanadi. U dvigatellarni ekspluatatsiya qilish shart-sharoitida neft mahsulotlarini harakatchanligini, mashina va mexanizmlardagi transportirovkadagi energiya sarfiga ta'sir etadi, filtrlash va aralashtirishdagi ta'sirini aniqlaydi. Qovushqoqlikning dinamik, kinematik va shartli turlari farqlanadi.

Neftni qayta ishlashda asosan kinematik qovushqoqlikdan foydalaniladi, miqdor jihatidan dinamik qovushqoqlik neft mahsulotlari zichligiga teng. V ning o'lchov birligi sm^2/s (stoks) yoki mm^2/s (santistoks).

Boshqa xususiyatlarga o'xshab neft va neft fraksiyalarining qovushqoqligi uning kimyoviy tarkibiga bog'liq va molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari orqali aniqlanadi. Neft fraksiyalarining qaynash harorati qancha yuqori bo'lsa uning

Kerosin	230 – 251
Moy	167 – 219

Past haroratda qaynovchi parafinli neft mahsulotlarining bug‘lanish issiqligini aniqlash uchun Kreg tenglamasidan foydalansa bo‘ladi:

$$L = (354,1 - 0,3768T_{o,r,m})/\rho_{15}^{15}$$

Entalpiyasi. Suyuq neft mahsulotlarining solishtirma entalpiyasi mahsulot bir qismini 0° haroratdan berilgan haroratgacha ko‘tarish uchun kerak bo‘ladigan issiqlik miqdoriga tengdir. Bug‘lar entalpiyasi (q'_T suyuqlik entalpiyasidan q'_T) bug‘larni haydash va bug‘lanish issiqligi boyicha katta. Suyuq va bug‘simon neft mahsulotlarini entalpiyasini (kJ/kg da) atmosfera bosimida bir qancha ko‘p ishlatiladigan tenglamalar yordamida hisoblaymiz:

Fortch va Uitmen tenglamasi:

$$q'_T = (0,001855T^2 + 0,4317T - 256,11)(2,1 - \rho_{15}^{15}),$$

Kreg tenglamasi:

$$q'_T = (0,0017T^2 + 0,762T - 334,25)/\sqrt{\rho_{15}^{15}},$$

Ueyra va Lyon tenglamasi:

$$q''_T = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99.$$

Neft fraksiyalarining termik bog‘liqligi uchun muallif tomonidan ikkinchi qulay va adekvat formula taklif etildi:

$$q'_T = (-334,25 + 0,762\tau + 0,0017\tau^2)/\sqrt{\rho_4^{20}},$$

bu yerda,

$$\tau = T/273.$$

$$q''_T = (31,15 + 79,09\tau^* + 79,46\tau^{*2})(3,1 - \rho_4^{20}),$$

bu yerda,

$$\tau^* = T/323.$$

Yonish issiqligi, bu oddiy sharoitda massa qismini butunlay yonishi natijasida yoqilg‘i ajralishiga ketadigan issiqlik miqdoridir. Yuqori (Q_y) va past (Q_p) yonish issiqliklari farqlanadi. Q_y suv

bug'larining to'liq kondensatsiyalanish issiqlik hajmi bo'yicha Q_p dan farqlidir.

Q_p hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi (kJ/kg da):

$$Q_p = 46423 + 3169 \rho_{15}^{15} - 8792 (\rho_{15}^{15})^2.$$

yoki D.I.Mendeleyev formulasi orqali :

$$Q_p = 339,1 + 1030H - 108,9(O-S) - 16,75W.$$

Bu yerda, H, O, C, W – yoqilg'idagi uglerodlarning foiz miqdori, vodorod, kislorod, oltingugurt va namlikni ifodalaydi.

5.10. Past haroratdagi xossalari

Neft mahsulotlarini past haroratdagi xossalarini xarakterlash uchun keyingi shartli ko'rsatkichlar kiritilgan: neft, dizel va qozon yoqilg'ilar uchun loyqalanish harorati, aromatik uglevodorodlar saqllovchi karbyurator va reaktiv yoqilg'ilari uchun kristallashish boshlangandagi harorat. Ularni aniqlash neft mahsuloti namunasini oddiy sharoit va standart qurilmalarda sovitish asosida yotadi. Loyqalanish hosil bo'lgandagi harorat loyqalanish temperaturasi deb belgilanadi. Yoqilg'ini loyqalanishining sababi bu muz kristallari va parafin uglevodorodlarining tushishidir. Sovish harorati deganda sovitilayotgan mahsulot harakatchanligini yo'qotgandagi harorati tushuniladi. Harakatchanligini yo'qotgach u neft mahsulotini qovushqoqligining ishiga yoki parafin va serezin kristallaridan kristal karkas hosil bo'lishiga olib keladi, uni ichida esa tutib turuvchi quyuqlashgan suyuq uglevodorodlar bo'ladi. Neft mahsuloti tarkibida parafin miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, uni sovitish harorati ham shuncha baland bo'ladi.

Kristallashish boshlangandagi haroratda yoqilg'ida qurolanmagan ko'zlar orqali aromatik uglevodorodlar kristallarini aniqlash mumkin, hammasidan oldin benzolni, u $5,5^{\circ}\text{C}$ da qattiqlasha boshlaydi. Bu kristallar, yoqilg'ini oquvchanligiga ta'sir qilmasada lekin dvigatellar ekspluatatsiyasi uchun xavfliligi, sababi ular yoqilg'i filtridan o'tib ketsa yoqilg'i yetkazish tizimini zararlaydi. Shuning uchun aviatsiya va reaktiv yoqilg'ilarni texnik

Kerosin	230 – 251
Moy	167 – 219

Past haroratda qaynovchi parafinli neft mahsulotlarining bug‘lanish issiqligini aniqlash uchun Kreg tenglamasidan foydalansa bo‘ladi:

$$L = (354,1 - 0,3768T_{o,r,m})/\rho_{15}^{15}$$

Entalpiyasi. Suyuq neft mahsulotlarining solishtirma entalpiyasi mahsulot bir qismini 0° haroratdan berilgan haroratgacha ko‘tarish uchun kerak bo‘ladigan issiqlik miqdoriga tengdir. Bug‘lar entalpiyasi (q_r^n suyuqlik entalpiyasidan q_r') bug‘larni haydash va bug‘lanish issiqligi boyicha katta. Suyuq va bug‘simon neft mahsulotlarini entalpiyasini (kJ/kg da) atmosfera bosimida bir qancha ko‘p ishlatiladigan tenglamalar yordamida hisoblaymiz:

Fortch va Uitmen tenglamasi:

$$q_r' = (0,001855T^2 + 0,4317T - 256,11)(2,1 - \rho_{15}^{15}),$$

Kreg tenglamasi:

$$q_r' = (0,0017T^2 + 0,762T - 334,25)/\sqrt{\rho_{15}^{15}},$$

Ueyra va Iyon tenglamasi:

$$q_r^n = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99.$$

Neft fraksiyalarining termik bog‘liqligi uchun muallif tomonidan ikkinchi qulay va adekvat formula taklif etildi:

$$q_r' = (-334,25 + 0,762\tau + 0,0017\tau^2)/\sqrt{\rho_4^{20}},$$

bu yerda,

$$\tau = T/273.$$

$$q_r^n = (31,15 + 79,09\tau^{*+79,46*2})(3,1 - \rho_4^{20}),$$

bu yerda,

$$\tau^{*} = T/323.$$

Yonish issiqligi, bu oddiy sharoitda massa qismini butunlay yonishi natijasida yoqilg‘i ajralishiga ketadigan issiqlik miqdoridir. Yuqori (Q_y) va past (Q_p) yonish issiqliklari farqlanadi. Q_y suv

bug'larining to'liq kondensatsiyalanish issiqlik hajmi bo'yicha Q_p dan farqlidir.

Q_p hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi (kJ/kg da):

$$Q_p = 46423 + 3169 \rho_{15}^{15} - 8792 (\rho_{15}^{15})^2.$$

yoki D.I.Mendeleyev formulasi orqali :

$$Q_p = 339,1 + 1030H - 108,9(O-S) - 16,75W.$$

Bu yerda, H,O,C,W – yoqilg'idagi uglerodlarning foiz miqdori, vodorod, kislorod, oltingugurt va namlikni ifodalaydi.

5.10. Past haroratdagi xossalari

Neft mahsulotlarini past haroratdagi xossalarini xarakterlash uchun keyingi shartli ko'rsatkichlar kiritilgan: neft,dizel va qozon yoqilg'ilar uchun loyqalanish harorati, aromatik uglevodorodlar saqllovchi karbyurator va reaktiv yoqilg'ilari uchun kristallashish boshlangandagi harorat. Ularni aniqlash neft mahsuloti namunasini oddiy sharoit va standart qurilmalarda sovitish asosida yotadi. Loyqalanish hosil bo'lgandagi harorat loyqalanish temperaturasi deb belgilanadi. Yoqilg'ini loyqalanishining sababi bu muz kristallari va parafin uglevodorodlarining tushishidir. Sovish harorati deganda sovitilayotgan mahsulot harakatchanligini yo'qotgandagi harorati tushuniladi. Harakatchanligini yo'qotgach u neft mahsulotini qovushqoqligining ishiga yoki parafin va serezin kristallaridan kristal karkas hosil bo'lishiga olib keladi, uni ichida esa tutib turuvchi quyuqlashgan suyuq uglevodorodlar bo'ladi. Neft mahsuloti tarkibida parafin miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, uni sovish harorati ham shuncha baland bo'ladi.

Kristallashish boshlangandagi haroratda yoqilg'ida qurolanmagan ko'zlar orqali aromatik uglevodorodlar kristallarini aniqlash mumkin, hammasidan oldin benzolni, u 5,5°C da qattiqlasha boshlaydi. Bu kristallar, yoqilg'ini oquvchanligiga ta'sir qilmasada lekin dvigatellar ekspluatatsiyasi uchun xavfliligi, sababi ular yoqilg'i filtridan o'tib ketsa yoqilg'i yetkazish tizimini zararlaydi. Shuning uchun aviatsiya va reaktiv yoqilg'ilarni texnik

shartlarini bajarish uchun ularni kristallasishi boshlanishi minus 60°C dan kam bo'lmagan holda normallashtiriladi.

5.11. Optik xossalari

Laboratoriya amaliyotida va ilmiy tekshirishlarda neft mahsulotlarining kimyoviy tarkibini aniqlashda kimyoviy analiz usullariga qo'shimcha sifatida ko'pincha optik xususiyat bo'lmish uning rangi, yorug'lik sinish ko'effitsienti, optik aktivligi, molekulyar refraksiya va dispersiyalardan foydalaniladi. Bu ko'rsatkichlar ba'zi bir neft mahsulotlari uchun GOSTga kirgizilgan. Bundan tashqari optik ko'rsatkichlar bo'yicha neft mahsulotlarini tozalash chuqurligini ko'rsa boladi, neftning kelib chiqish yoshini ham aniqlasa bo'ladi.

Neft uglevodorodlari rangsiz. Neft va neft mahsulotlarining u yoki bu rangi uning tarkibidagi asfalt-smolasimon moddalar va birqancha oksidlovchi mahsulotlar tufayli bo'ladi. Neft va neft mahsulotlari qanchalik og'ir bo'lsa ular shunchalik asfalt-smolasimon moddalar ko'p bo'ladi va shu bilan birga to'q rangda bo'ladi. Neft distillyatlarini chuqur tozalash natijasida rangsiz neft mahsulotlarini olish mumkin. Neft tabiiy sharoitda qalin tuproq, tog', yer osti migratsiyasi orqali rangga kiradi.

Sinish ko'rsatkichi (n_D) — neft va neft distillyatlarining uglevodorodlar tarkibini muhokama qilishga imkon beradi. Neft mahsulotining zichligi qanchalik katta bo'lsa uning sinish ko'rsatkichi ham shuncha katta bo'ladi. Sinish ko'rsatkichi siklik bog'lari alifatikka qaraganda ko'p. Sikloalkanlar arenlar va alkanlar orasidan joy olgan. Uglevodorodlarning gomologik qatorlarida zichlik va sinish ko'rsatkichlari chiziqli bog'lanishlar kuzatiladi. Sikloalkan fraksiyalari uchun qaynash temperaturasi yoki molyar massa va sinish ko'rsatkichi orasida bog'lanish bor.

Sinish ko'rsatkichidan tashqari quyidagilar yanada muhim darajada xarakterlanadi, masalan, solishtirma va molyar refraksiyalari:

$$R_1 = (n_D - 1)/\rho \quad (\text{Glatson} - \text{Dalni formulasi}),$$

$$R_2 = (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)\rho \quad (\text{Lorens formulasi}),$$

$$R_{1M} = R_1 M \text{ va } R_{2M} = R_2 M$$

Bu yerda, p — neft mahsuloti zichligidir.

Optik aktivlik, bu neft va neft mahsulotlarining yana bir muhim sifati hisoblanadi. Neft asosan polarizatsiya tekisligiga asosan o'ng tomonga aylangan bo'ladi lekin chapga aylanuvchan neftlar ham uchrab turadi, buni neft mahsuloti tarkibida tarqalgan moddalar orqali ham asoslasi bo'ladi.

Shunday qilib, ushbu bobda neftning fizik-kimyoviy xossalari: zichligi, neft fraksiyalarining o'rtacha qaynash temperaturasi, qovushqoqligi, issiqlik, past haroratli va optik xossalarini ifodalovchi ma'lumotlar bayon etildi.

Tayanch so'z va iboralar: *neft, zichlik, molekulyar massa, qovushqoqlik, fugitivlik, issiqlik xossalari, to'yingan bug', bosim, optik xossa, neft fraksiyalari, o'rtacha qaynash temperaturasi.*

Takrorlash uchun mavzular:

1. Neftning zichligi.
2. Neft fraksiyalarining o'rtacha qaynash temperaturasi.
3. Neftning molekulyar massasi.
4. Neftning qovushqoqligi.
5. Standart bo'lmagan bosimda qaynash harorati.
6. Fugitivlik nima?
7. Neftning issiqlik xossalari.
8. Neftning past haroratli xossalari.
9. Neftning kritik xususiyatlari.
10. Neft va neft fraksiyalarining asosiy fizik xossalari.

VI bob. TABIIY ENERGIYA TASHUVCHILARNI KIMYOVIY QAYTA ISHLASH JARAYONLARI

Kimyoviy-texnologik jarayonni optimallashtirish masalalarini hal qilish vazifasi termodinamik va kinetik qonuniyatlarni, turli xil tashabbuslantiruvchilar (issiqlik, yorug'lik, radiatsiya, elektr toki, erkin radikallarni generatsiyalaydigan moddalar va hokazolar) va katalizatorlardan (gomogen va geterogen) foydalanishda kimyoviy reaksiyalarning mexanizmlarini bilishni talab qiladi. Shu tariqa, reaksiyalar va kataliz mexanizmini ko'rib chiqishni o'z ichiga oladigan kimyoviy termodinamika va kinetika kimyoviy jarayonlarni o'rganishda asos hosil qiladigan va kimyoviy texnologiyaaning ilmiy asoslarini tashkil qiladigan muhim tarkibiy qismlardan biri bo'lib hisoblanadi.

6.1. Qattiq yoqilg'ilarni qayta ishlash

Yer qa'ridan qazib olinadigan qattiq yoqilg'ilar million yillar davomida o'simlik dunyosidan paydo bo'lgan. Avval torf, vaqt o'tishi bilan undan ko'mir hosil bo'ladi, so'ng ko'mir toshko'mirga aylanadi. Ko'mir hosil bo'lish jarayonida yoqilg'ining tarkibi o'zgarib boradi. Uglerod miqdori oshib, vodorod va kislorod miqdori kamayib boradi. Shuning uchun «yoshi» yoqilg'ilardan pista ko'mir va torfda uglerod miqdori qolgan yoqilg'i turlariga qaraganda kam bo'ladi.

Qattiq yoqilg'i yonuvchan organik massa, yonmaydigan mineral qism — ballastdan iborat.

Yoqilg'ining organik qismi uglerod, vodorod va kisloroddan iborat bo'lib, undan tashqari o'zida azot va oltingugurt elementlarini ham saqlaydi (6.1-jadval).

Yoqilg'ining yonmaydigan qismi namlikdan iborat bo'ladi. Namlik miqdori faqatgina yoqilg'i turiga emas, balki qazib chiqarish va saqlashga ham bog'liq bo'ladi.

Yoqilg'ining mineral qismini karbonatlar, silikatlar, fosfatlar, sulfatlar, metall (temir, kalsiy, magniy, alyuminiy, kaliy, natriy va boshqalar) sulfidlarini tashkil etadi. Yoqilg'ini yoqish yoki gazga aylantirish jarayonida mineral qism kul (zol) ko'rinishida

Yoqilg'i qismining tarkibi

Yoqilg'i	Organik massa, %			Namlik, %	Suv, %	S, %	Uchuvchan moddalar chiqimi, %	Issiqlik ajratish qobiliyati, kDj/kg
Yog'och	44,0	6,0	50,0	30-40	0,4	0,0	>70	18850
Torf	59,0	6,0	35,0	25	4,5	0,4	70	23900
Qo'ng'ir ko'mir	70,0	5,5	24,5	≤50	4,0	2-3	45-55	25550
Toshko'mir	82,0	5,0	13,0	3-8	6,0	2-6	8-50	33920
Antratsit	95,0	2,0	3,0	1,3	6,0	1-2	8	33500
Yonuvchi slanetslar	75,0	10,0	15,0	—	50,0	—	—	33920

qoladi, ko'proq qismi parchalanib oksid hosil qiladi. Oltingugurt aralashmalari yoqilg'ining va undan qayta ishlab olinadigan mahsulotlarning sifatiga kuchli ta'sir etadi. Bu yoqilg'i tarkibida sulfid, sulfat va organik oltingugurt birikmalari ko'rinishida uchraydi.

6.2. Ko'mirni kokslash

Kokslash deb, ko'mir donalari aralashmasining havosiz joyda 900-1050°C da qizdirganda pishishi yoki gaz mahsulotlari ajralib chiqib uchmas qoldiq — koks hosil bo'lishiga aytiladi. Ko'mir pishishi bu termik destruksiya jarayoni natijasi bo'lib, bunda u plastik holatga o'tadi va keyingi bosqichda yarimkoks hosil bo'ladi. Bu jarayon 400-450°C harorat oralig'ida ketadi. Uchuvchan moddalari ko'p chiquvchi va aksincha uchuvchan moddalari kam chiquvchi gazli toshko'mir yomon pishadi yoki umuman pishmaydi. Bu esa toshko'mirning ko'p qismi koks ishlab chiqarish uchun yaroqsiz ekanligiga olib keladi.

Olinadigan koksning sifati xomashyoni tayyorlash va ko'mir aralashmasini tayyorlashga bog'liqdir.

Toshko'mirni tayyorlash qator texnologik jarayonlardan iborat:

- boyitish;
- tarkibini o'rtacha holatga keltirish;
- maydalash;
- elash;
- meyorlash (dozalash);
- zichlashtirish;
- quritish;

Tayyorlangan ko'mir bo'laklari o'lchami o'rtacha 10–80 mm da, namligi 8–12% bo'lishi kerak.

Toshko'mirni asta-sekin qizdirish natijasida chuqur fizik va kimyoviy aylanishlar sodir bo'ladi: 250°C gacha namlik bug'lanadi, CO, CO₂, H₂ ajralib chiqadi; 300°C atrofida toshko'mir smolasi bug'lari va pirogenetik suv ajraladi; 350°C dan yuqorida ko'mir plastik holatga o'tadi; 500–550°C da ko'mirning organik qismi parchalanib birlamchi mahsulotlar – gaz va smola bug'lari chiqadi va qattiq qoldiq yarimkoks hosil bo'ladi; 600–700°C da yarim koks parchalanadi va uchuvchan moddalar to'liq ajralib chiqadi; 700°C dan oshganda qattiq massa yanada qattiqlashib koks hosil bo'ladi.

Shunday qilib, kokslash jarayoni murakkab ko'p fazali jarayon bo'lib, quyidagi mahsulotlar olinadi: koks, koks gazi, toshko'mir smolasi, xom benzol, smola suvi va ammoniy tuzlari (asosan ammoniy sulfat).

Kokslash jarayoni davriy ishlovchi koksllovchi pechlarda olib boriladi. Issiqlik kokslanuvchi ko'mir shixtasiga reaktor devori orqali beriladi. Shuning uchun kokslashda quyidagi termofizik jarayonlar sodir bo'ladi:

- devordan shixtaga issiqlik uzatilishi;
- shixta qatlami bo'yicha piroliz mahsulotlarining diffuziyasi;
- piroliz mahsulotlarni shixtadan ajratish.

Kokslash jarayoni quyidagi asosiy bosqichlardan iborat:

1. Shixtani kameraga yuklash va shtanga bilan tekislash.
2. Kokslash.
3. Koksni chiqarish.

4. Koksni o'chirish. Koks 950–1100°C dan 250–100°C gacha sovutiladi.

5. Koksni saralash, yirikligi bo'yicha saralanadi.

Koks olish uchun xomashyo. Koks olish uchun toshko'mirdan foydalanishda uning kimyoviy tarkibi, pishishi va kokslanish xususiyati, mineral aralashmalarining yirikligi bo'yicha taqsimlanishi va ko'mir shixtasining sochma og'irligi haqida ma'lumotga ega bo'lish zarurdir.

Kokslash uchun toshko'mirning quyidagi guruhlarini ishlatiladi: koksli (K), moyli (M), kuchsiz pishuvchi (KP), gazli (G), qizdirish natijasida plastik, oquvchan holatga o'tuvchi.

6.3. Kokslash mahsulotlari va ularning qo'llanilishi

Kokslanuvchi shixtadan o'rtacha (% da): koks 65–80; smolalar 3–5; xom benzol 1–1,1; ammoniy sulfat 1–1,2; koks gazi 15–18 (1t quruq shixtadan 310–340 m³) olinadi.

Koks qattiq, g'ovakli, kulrang-qoramtir mahsulot bo'lib, uning asosiy sifat ko'rsatkichi bu yonuvchanligi va reaksiyaga kirishish qobiliyatidir (6.1-rasm). Koksning issiqlik berish qiymati 33500 kDj/kg ga teng. 1t quruq shixta (xomashyo)dan 650–750 kg koks



6.1-rasm. Koksning tashqi ko'rinishi.

olinadi. Tarkibidagi yonuvchan massasi 96,5% ugleroddan iborat. Shuning uchun koks asosan cho'yan eritishda ishlatiladi. Domna pechida koks yoqilg'i hamda qaytaruvchi sifatida qo'llaniladi. Koks havosiz sharoitda qizdirilganda uchuvchan moddalar

chiqishi yonuvchan massaga nisbatan 1,4% dan oshmasligi kerak. Koks sifatini baholashda eng ahamiyatlisi bu uning tarkibidagi kul (zol) miqdoridir (mineral aralashmalar). Domna jarayonida kul shlakka o'tkaziladi, shuning uchun koks tarkibidagi kulning ko'p bo'lishi flyus sarfini oshiradi.

Koks tarkibidagi kul miqdorining 1% ga tushirilishi domna pechi unumdorligini taxminan 2,5% ga oshiradi. Koks sarfi 2% ga, ohakniki 1,7% ga kamayadi. Kokslash jarayonida toshko'mirning mineral qismi deyarli to'liq koksga o'tadi. Koks chiqishi quruq ko'mir massasiga nisbatan o'rtacha 78% ni tashkil etgani uchun, kul miqdori dastlabki ko'mirga nisbatan koksdan yuqori bo'ladi.

Koks tarkibidagi oltingugurt birikmalari eng zararli hisoblanadi. Ularning ko'p miqdorda bo'lishi domna pechining unumdorligini keskin kamaytirib yuboradi, flyus va koksning sarfini oshiradi. Cho'yan sifatini yomonlashtiradi, mo'rtlashtiradi. Bundan tashqari, ko'mir tarkibidagi fosfor ham bir qator kamchiliklarni keltirib chiqaradi.

Koks sifati yana tarkibidagi namlik va uchuvchan moddalarga ham bog'liq. Koks tarkibida 96,5% uglerod, 10–11% kul, 1,2–1,7% oltingugurt, uchuvchan moddalar 1% va 5% gacha namlik bo'ladi.

1 tonna quruq ko'mirdan 310–340 m³ koks gazi olinadi. Koks gazining tarkibi va chiqishi kokslash jarayonining haroratiga bog'liq. Kokslash pechi kameralaridan to'g'ridan to'g'ri chiqadigan koks gazi kondensatlanmagan gaz mahsulotlari, toshko'mir smolasi bug'lari, benzol uglevodorodlari va suvdan iborat. 1 m³ gazda (0°C va 10⁵ Pa da) 80–130 g smola, 8–13 g ammiak, 30–40 g benzol uglevodorodlari, 6–25 g vodorod sulfid va boshqa oltingugurt birikmalari, 0,5–1,5 g vodorod sianid, 250–450 g suv bug'i va qattiq zarrachalar bo'ladi. Gaz pechidan 700°C da chiqadi. Koks gazidan kokslovchi, po'lat erituvchi va boshqa pechlarda yoqilg'i sifatida qo'llaniladi.

Koks gazidan smola, benzol uglevodorodlari, ammiak va suv kondensatlanib qaytar koks gazi olinadi.

Qaytar koks gazi (% da): H₂ – 54–59; CH₄ – 23–28; CO – 5,0–7,0; og'ir uglevodorodlar – 2–3; N₂ – 3,0–5,0; CO₂ – 1,5–

2,5; O_2 -0,3-0,8. Issiqlik berishi 16700-17200 kDj/m³ ga teng. Qaytar koks gazidan kimyoviy sintezda, koks pechi va po'lat eritishda ishlatiladi.

Toshko'mir smolasi qovushqoq qora qo'ng'ir rangli, o'ziga xos hidli suyuqlik, 300 xil atrofida moddalar saqlaydi. Eng muhim komponentlari aromatik va geterosiklik birikmalardir: benzol, toluol, ksilol, fenol, krezol, naftalin, antratsen, fenantren, piridin, karbazol, kumaron va boshqalar. Smola zichligi 1,17-1,20 g/sm³ ga teng. Smola chiqishi kokslanuvchi quruq ko'mir massasiga nisbatan 3-4% ni tashkil etadi. Smola tarkibi kokslash haroratiga bog'liq bo'ladi. Chiqishi esa dastlabki ko'mir tabiatiga bog'liq bo'lib, harorat oshishi bilan piroliz jarayoni chuqurlashib smola chiqishi kamayadi va gaz chiqishi ortadi.

Hozirgi kunda toshko'mir smolasidan ikki yuzdan ortiq mahsulotlar ajratib olinadi. Bu moddalar bo'yoqlar, dori preparatlari, insektofungitsidlar, plastik massalar, kimyoviy tolalar va boshqalarni olishda xomashyo sifatida qo'llaniladi.

Xom benzol bu murakkab aralashma bo'lib, CS, benzol, toluol, ksilol, kumaron va boshqa moddalardan iborat. Xom benzolning chiqishi ko'mir miqdoriga nisbatan o'rtacha 11% ga teng. Chiqish dastlabki ko'mir tarkibi va xossasiga, jarayon holatiga bog'liq. Benzol xomashyosidan haydab olinadigan individual aromatik uglevodorodlar kimyoviy ishlab chiqarishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Smola usti suvi, ammiak va ammoniy tuzlarining fenol, piridin asoslari va boshqalar bilan aralashmasining suvli eritmasidir. Undan qayta ishlanib ammiak olinadi. Olingan ammiak koks gazidan olingan ammiak bilan birgalikda ammoniy sulfit va konsentratlangan ammiakli suv olishda ishlatiladi.

6.4. Koks pechining ishlash prinsipi

Kokslash jarayoni havosiz joyda olib boriladigan kimyoviy jarayon bo'lib, u avval qattiq fazada boradi. Harorat oshishi bilan gazsimon va bug'simon mahsulotlar hosil bo'ladi, qattiq va gaz fazada murakkab reaksiyalar ketadi.

Kokslash jarayonining asosiy omillari bular: 1) haroratning ortib borishi; 2) parchalanish reaksiyalari qaytar va endotermik bo'ladi; 3) harorat ortishi bilan muvozanat o'ng tomonga, mahsulotlar: benzol, toluol, ksilol, naftalin, antratsen, metan, vodorod hosil bo'lish tomonga siljiydi.

Kokslash jarayoni uchun sanoat pechlaridan koks pechi qo'llaniladi. Koks pechi toshko'mirning yuqori haroratda (900–1050°C) qizdirib koks olinadigan qurilma hisoblanadi. Koks pechi 2 xil rejimda ishlaydi: davriy va uzluksiz. Gorizontol holatidagi koks pechi davriy rejimda, vertikal koks pechi esa uzluksiz ishlaydi.

Gorizontol koks pechi ko'p tarqalgan bo'lib, u kokslash kamerasi, kameraning 2 tomonida joylashgan qizdirish devorlari, regeneratorlardan iborat. Kameraning uzunligi 13–16 m, balandligi 4–7 m, eni 0,4–0,5 m. Issiqlik uzatish koeffitsientini oshirish maqsadida kamera devorining qalinligi kamaytiriladi. Odatda dinas g'ishtidan yasalgan devor qalinligi ~ 0,1 m ga teng bo'ladi. Qizdirish devorlaridagi tik kameralarda koks gazi domna gazi, generator gazining yonishidan kokslash kamerasi qiziydi. Kokslash jarayoni 13–18 soat davom etadi. Koks pechi yoki batareya 61–77 ta paralell joylashgan kameralardan iborat. Har bir kamera oldingi va orqa eshiklarga ega bo'lib, yuklash vaqtida zich yopiq holda turadi. Toshko'mir kameralarga yuqori lyuklar (yuklovchi qopqoq) orqali yuklanadi va ular jarayon vaqtida yopiq turadi. Kamera ichidagi toshko'mirni devor orqali qizdirish uchun kameralar oralig'idagi kanallarga gorelkalar o'rnatilgan bo'lib, ulardan issiq gaz va havo beriladi. Bitta kamera devor uchun o'ttiztagacha gorelka o'rnatiladi (6.2-rasm).

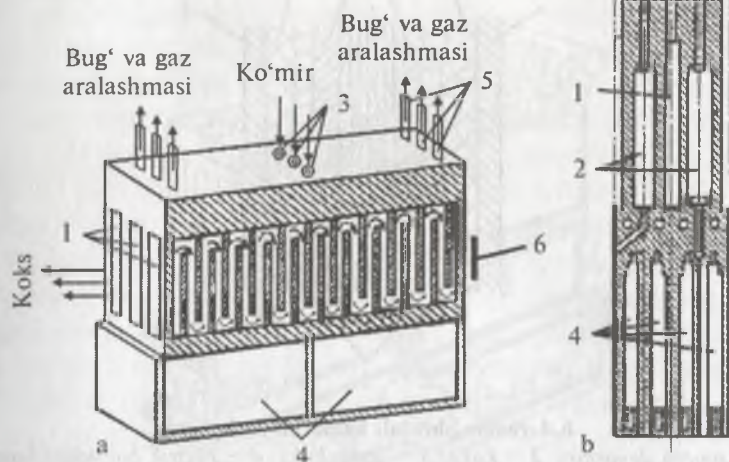
Devor orqali harorat asta-sekin ko'mir qatlamining o'rta qismiga uzatiladi va natijada kokslash jarayonining turli bosqichlariga xos qatlamlar hosil bo'ladi (6.3-rasm, 6.4-rasm).

O'rnatilgan rejimda vaqt birligi ichida uzatiladigan issiqlik miqdori Q quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$Q = k_{is} F \Delta t$$

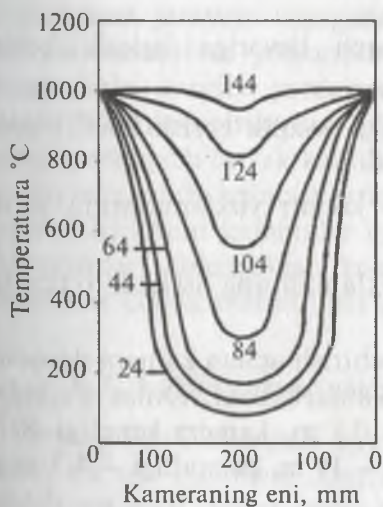
bu yerda, k_{is} — issiqlik uzatish koeffitsienti $\text{kDj} (\text{m}^2 \cdot \text{grad} \cdot \text{C})$;
 F — issiqlik uzatish yuzasi, m^2 ;

Δt — ko'mir yuki t_k harorati bilan kanaldagi qizdiruvchi gaz t_k haroratining farqi, °C.

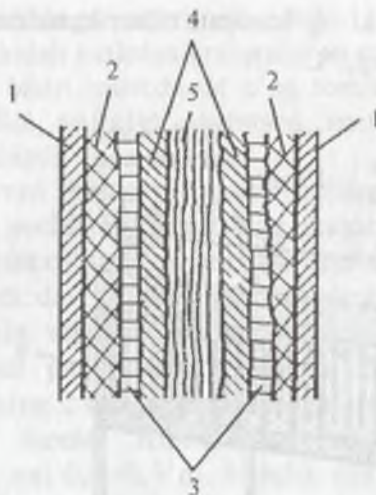


6.2-rasm. Koks pechi: a) qizdiruvchi devrlarning kesimi; b) kameraning ko'ndalang kesimi:

1-kamera; 2-qizdiriluvchi devorlar; 3-yuklovchi lyuklar; 4-regeneratorlar; 5-ustunlar; 6-koks itargich.



6.3-rasm. Shixtali kamera enida temperaturaning izoxronli taqsimlanishi.



6.4-rasm. Shixtali kameraning kesimi:

1 – kamera devorlari; 2 – koks; 3 – yarimkoks; 4 – plastik holatdagi burchak;
5 – o'zgartirilmagan shixta.

Issqlik uzatish koeffitsienti quyidagi qiymatga teng:

$$k_T = 1 / (1/\alpha_1 + (\delta_1/\lambda_1) + (\delta_2/\lambda_2) + (1/\alpha_2))$$

bu yerda,

α_1 – qizdiruvchi gazdan pech devoriga issqlik berish koeffitsienti, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{grad} \cdot \text{C})$

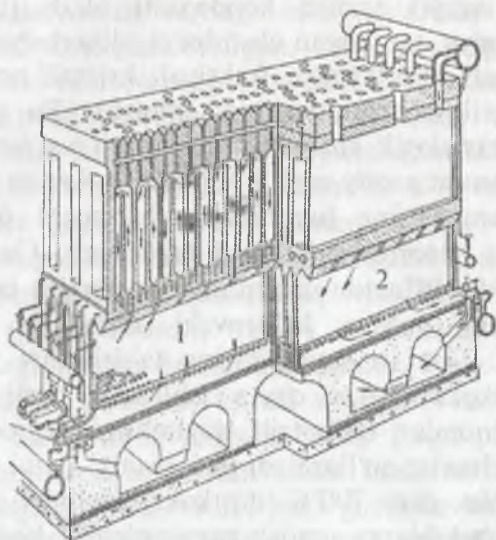
α_2 – devordan ko'mir shixtasiga issqlik berish koeffitsienti, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{grad} \cdot \text{C})$.

δ_1 – devor qalinligi, m; δ_2 – ko'mir yuklamasining yarim qalinligi, m;

λ_1, λ_2 – devor va ko'mir yuklamasining issqlik o'tkazish koeffitsienti, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{grad} \cdot \text{C})$.

Issqlik uzatish koeffitsientini oshirish uchun kamera devorlari va ko'mir qatlamining qalinligi kamaytiriladi. Dinas g'ishtdan yasalgan devor qalinligi odatda $\sim 0,1$ m, kamera kengligi 407–410 mm bo'ladi. Kamera uzunligi ~ 14 m, balandligi $\sim 4,3$ m ga teng.

Kokslash jarayonida hosil bo'ladigan bug' va gaz aralashmalari uzluksiz ravishda ustunlar orqali kameradan chiqarib turiladi (6.5-rasm).



6.5-rasm. Kokslash batareyasida gazli muhitning harakatlanish sxemasi.

Kokslash jarayoni tugagandan so'ng oldingi va orqa eshiklar maxsus mexanizm yordamida yechiladi. Hosil bo'lgan «kokslı pirog» koks itargich yordamida sovituvchi vagonga o'tkaziladi. Bu yerda «kokslı pirog» suv bilan yuvilib yoki gaz bilan sovitiladi, so'ng quritilgach bo'lak kattaligiga qarab navlarga ajratiladi.

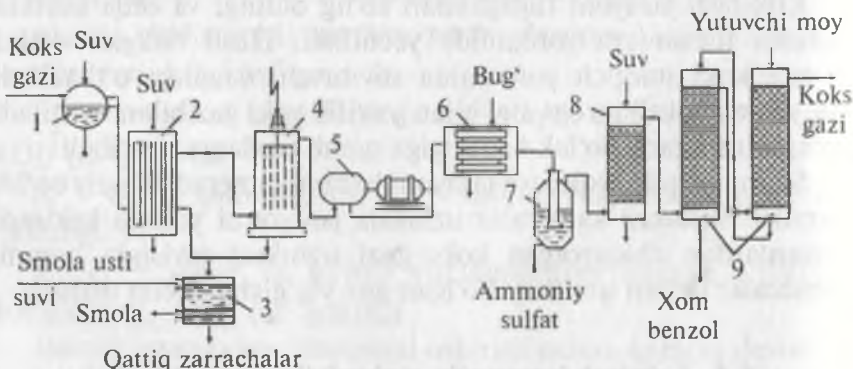
Shunday qilib, kokslash jarayoni har bir kamerada davriy bo'lib, parallel ishlovchi kameralar uzluksiz jarayonni yuzaga keltiradi. Ustunlardan chiqayotgan koks gazi uzluksiz ravishda hamma kameralar uchun umumiy bo'lgan gaz yig'gichga kelib tushadi.

6.5. Kokslash jarayonida mahsulotlarni ajratib olish

Avval to'g'ri koks gazi ajratib olinadi, undan kondensatlanib smola va suv ajratiladi, ammiak xom benzol va vodorodsulfid ushlab qolinadi. So'ng smola suvi, toshko'mir smolasi va benzol

ajratiladi. Kokslash mahsulotlarini ajratish ko'plab usullarga va kimyoviy texnologik jarayonlarga asoslangan. Bular: massa va issiklik uzatish, bevosita gaz bilan suyuqlik ta'sirlashuvida devor orqali issiqlik uzatish, kondensatsiyalash, fizik absorbsiya va xemosorbsiya, tanlangan absorbsiya, desorbsiya, distillyatsiya ko'p marotabali rektifikatsiya, fraksiyali kristallizatsiya, kimyoviy reaksiya orqali mahsulotlarning chiqishi. Bu jarayonlarning barchasida texnologik sharoitni yaxshilash va jarayon tezligini oshirishda harorat asosiy omil hisoblanadi. Aynan past haroratda absorbsiya jarayonning haroratlanuvchi kuchi oshadi, yuqori haroratda esa desorbsiya jarayoni tezlashadi. Gaz va suyuqlik fazalari orasida diffuzion qarshiliklarni yengish uchun qarama-qarshi oqimni yuzaga keltiruvchi nasadkali minoralardan foydalaniladi. Gaz va suyuqlikning ta'sirlashuv yuzasini olish maqsadida, koks gazini qayta ishlashda turli ko'rinishdagi nasadkali minoralar, barbotajli, suyuqlikni gaz oqimiga sochib beruvchi qurilmalar qo'llaniladi (6.6-rasm).

To'g'ri koks gazi 700°C da koks pechidan chiqadi. Uni fraksiyalash, tarkiblarga ajratish gazyig'ichda boshlanadi. Unga to'xtovsiz ravishda sovuq smola suvi purkab turiladi va gaz $\sim 80^{\circ}\text{C}$ gacha sovitiladi, natijada undan qisman smola kondensatlanadi.



6.6-rasm. To'g'ri koks gazini qayta ishlash sxemasi:

*1 – gaz yig'gich; 2 – sovitgich; 3 – yig'gich; 4 – elektr filtr; 5 – eksгаuster;
6 – isitgich; 7 – saturator; 8 – sovitgich; 9 – skrubberlar.*

Bir vaqtning o'zida gaz yig'ichda gazdan ko'mirning qattiq zarrachalari yo'qotiladi. Smolani kondensatlash uchun gaz 20–30°C gacha sovitilishi lozim. Buning uchun trubkali, yuvuvchi, bevosita aralashtiruvchi turdagi sovitgichlardan foydalaniladi. Rasmda trubkali sovitgich berilgan. Unda suv bug'lari va smola kondensatlanadi. Haroratning pasayishi bilan kondensatlangan suvda ammiakning eruvchanligi ortadi. Smola va smola suvi 2-sovitgichga kelib tushib, zichligi bo'yicha ajratiladi. Sovitgichda smola to'liq kondensatlanmaydi, chunki u qisman tumanga aylanadi. Koks gazidan smola tumani 60000–70000 V da ishlaydigan elektrofiltr 4 da elektrostatik usul bilan ajratiladi.

Pechdan gazni so'rib chiqazish va qurilmadan o'tkazish uchun ekskavator 5 (gaz puflovchi quvur) o'rnatiladi. Sovitgichdan chiqqan gazdagi qoldiq ammiak saturator 7 da sulfat kislota yordamida ushlab qolinadi, bunda ammoniy sulfat kristallari hosil bo'ladi. Saturatorda ammiak bilan birga piridin asoslari ham ushlab qolinadi va piridin sulfat hosil bo'ladi. Saturator barbotaj turidagi qurilma bo'lib, koks gazini avvaldan qizdirish va reaksiyaning issiqligi hisobiga undagi harorat 60°C da ushlab turiladi. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kristallari sulfat kislota bilan saturatordan chiqazilib, sentrifugada ajratib olinadi va azot o'g'iti sifatida ishlatiladi.

Ammiakdan tozalangan koks gazidagi xom benzol 20–25°C da, skrubberlar 9 da, moyli yutuvchilarda ajratiladi. Yutuvchi sifatida toshko'mir (toshko'mirning 230–300°C dagi haydab olingan fraksiyasi) va solyar (300–350°C dagi fraksiyasi) moylari olinadi. Benzol skrubberga gaz kiritishdan avval sovitgich 8 da suv bilan sovitiladi. Bunda gaz naftalindan va sulfat kislota ning mayda toshchalaridan yuviladi. Xom benzoldan ajratilgan koks *gazi qaytar koks gazi* deb ataldi. Ko'pincha qaytar koks gazi vodorod sulfit va boshqa oltingugurt birikmalaridan tozalanib iste'molga beriladi. Yutuvchi moydagi xom benzol distillyatsion minoraga beriladi, unda moydan xom benzol haydab olinadi, moy esa sovitilib benzol skrubberga qaytariladi. Smola usti suvi tarkibida erigan ammiak, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN , NH_4Cl , NH_4SCN , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kabi tuzlar bo'ladi.

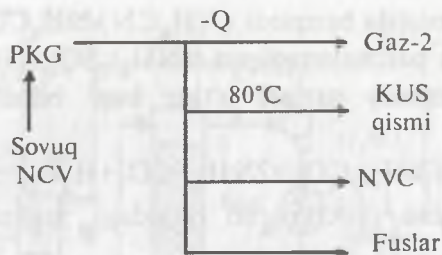
Smola usti suvini qayta ishlash — bu uni bug' bilan qizdirib undan ammiakni ajratib olishga va ohak suvi bilan ishlov berishga asoslangan. O'tkir bug' bilan haydab olingan ammiakdan ammoniy sulfat olinadi. Smola suvidan fenollar ham o'tkir bug' bilan haydab olinib, ishqoriy natriy eritmasiga yuttiriladi va fenolyatlar hosil qilinadi.

Xom benzol asosiy massasi 180°C gacha bug'lanadigan murakkab aralashma bo'lib, tarkibida o'rtacha foizda vodorod sulfid va yengil qaynovchi uglevodorodlar 1,6—3,4; benzol 59,5—78,3; benzol gomologlari 12—21; solventlar (trimetilbenzol, etilmetil benzol va boshqa aralashmalar) 3—10. Bu komponentlar reaktifikatsiya minorasida turli qaynash haroratlarining farqiga qarab ajratib olinadi.

Toshko'mir smolasi haydalib fraksiyalarga ajratiladi. So'ng fraksiyalardan rektifikatsiyalab benzol va uning gomologlari, kristallizatsiyalanib naftalin va antratsen ajratib olinadi. Natriy ishqoriy eritmasi bilan fraksiyalar ta'sirlashib natriy fenolyat C_6H_5OHa , undan keyin uglerod (II)-oksid reaksiyaga kirishib fenol hosil bo'ladi. Piridin asoslari esa suyultirilgan sulfat kislota bilan yuvib yo'qotiladi. Haydashdan qolgan qoldiq elektrolizer va elektr pechlar uchun elektrod tayyorlashda, yo'l qurilishida elektr simlari va yer osti quvurlarini izolyatsiyalovchi material yasashda ishlatiladi.

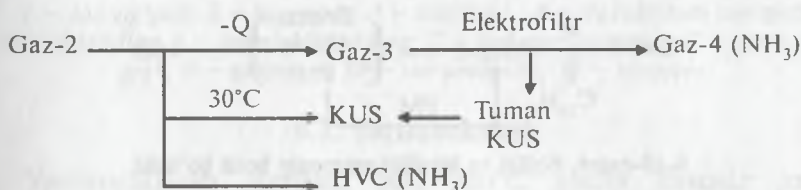
6.6. Kokslash mahsulotlarini ajratib olishning yangi yo'nalishlari

Hozirgi zamonaviy ishlab chiqarishda toshko'mirni kameraga solish, eshik va lyuklarni ochib yopish, tayyor koksni pechdan chiqarish, o'chirish va boshqalar avtomatlashtirilgan bo'lib kompyuter texnologiyalari bilan boshqariladi. Ayniqsa, kokslash jarayonida chiqadigan to'g'ri koks gazi (TKG)ni tutish va ajratish jarayonlari to'xtovsiz bo'lganligi uchun texnologik jarayonlarni avtomatlashtirish ish unumdorligini va mahsulotlar sifatini oshiradi. Quyida TKGdan toshko'mir smolasi (TKS), xom benzol (XB) smola usti suvi (CUC), ammiak birikmalarini ketma-ket ajratib olishning sxemalari berilgan. Qayta ishlanayotgan gazning oraliq holatlari Gaz — 1, Gaz — 2, Gaz — 3, Gaz — 4, Gaz — 5 deb nomlangan (6.7, 6.8, 6.9-rasmlar).



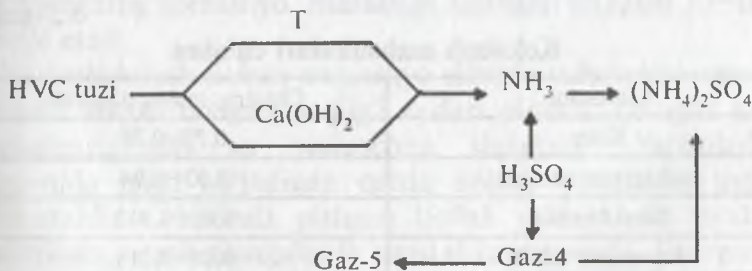
6.7-rasm. Sovitish (I bosqich).

Fuslar deb kondensatlanish jarayonining qoldiqlariga aytiladi. Ular koks kamerasidan gaz bilan uchib chiqqan ko'mir, koks, yarimkoks zarrachalarining smola bilan hosil qilgan aralashmasidir (6.8-rasm).



6.8-rasm. Sovitish (2-bosqich) va TKSni ajratish.

Smola usti suvida 30% gacha ammiak tuz ko'rinishida bo'ladi. Qolgan 70% ammiak gazda qoladi (6.9-rasm).



6.9-rasm. Ammiakni ajratish.

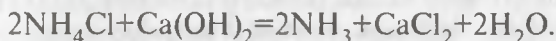
Ammiakning hosil qilgan tuzlari qizdirishga nisbatan 2 xil guruhga bo'linadi:

- yuqori haroratda barqaror (NH_4CN , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$);
- qizdirishda parchalanadigan ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$).

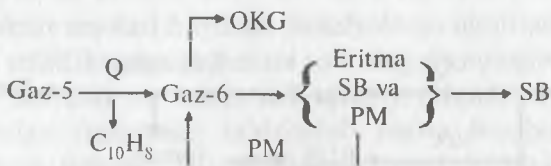
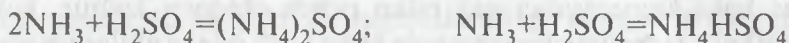
Barqaror ammoniy tuzlari o'tkir bug' bilan qizdirilganda parchalanadi:



barqarorlari esa parchalanib quyidagi mahsulotlarni hosil qiladi.



Ajralib chiqqan ammiak sulfat kislotaga yuttiriladi (6.10-rasm):



6.10-rasm. Sulfat va bisulfat ammoniy hosil bo'lishi.

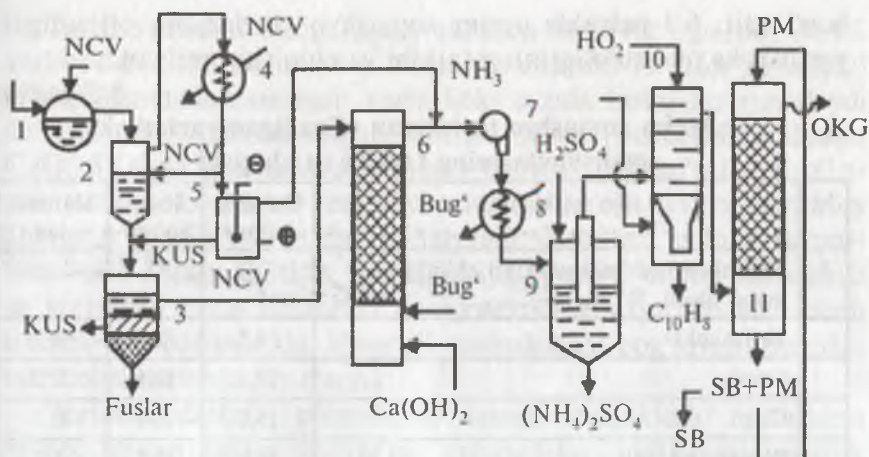
Solyar moyida (SM) yoki TKS fraksiyasi sorbent sifatida ishlatiladi. TKGni ajratishning oxirgi mahsulotlari toshko'mir smolasi, xom benzol, ammoniy sulfat va qaytar koks gazi kokslovchi shixta massasiga nisbatan turli massa ulushida chiqadi (6.2-jadval).

6.2-jadval

Kokslash mahsulotlari chiqimi

Mahsulot	Chiqim, massa ulushida
Koks	0,77–0,78
Toshko'mir smolasi	0,03–0,04
Xom benzol	0,01–0,012
Ammoniy sulfat	0,01–0,013
Qaytar koks gazi	0,15–0,18

TKSni tutish va ajratishning texnologik sxemasi 6.11-rasmda berilgan.



6.11-rasm. TKSni tutish va ajratishning texnologik sxemasi:

1 – gaz yig‘gich; 2 – separator; 3 – tindirgich; 4 – trubkasimon sovitgich;
5 – elektrofiltr; 6 – ammiakli kolonna; 7 – turbogaz puflagich; 8 – gazni isit-
gich; 9 – saturator; 10 – suv sovitgichi; 11 – absorber.

6.7. Yarimkokslash

Yarimkokslash jarayoni $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ gacha havosiz joyda qizdirib olib boriladi. Kokslash jarayonining maqsadi noyob neft mahsulotlarining o‘rnini bosa oladigan suyuq smolasimon (saqichsimon) moddalarni olishdir. Ularni qayta ishlab yengil suyuq yoqilg‘i turlari olinadi. Yarimkokslashda suyuq saqichsimon moddalarning xomashyo massasiga nisbatan chiqishi 10–16% ni tashkil etadi.

Yarimkokslash uchun xomashyo sifatida uchuvchan moddalar chiqishi yuqori bo‘lgan yoqilg‘i turlari olinadi: qo‘ng‘ir ko‘mir, toshko‘mir, torf va yonuvchan slanetslar. Yarimkokslash jarayonida hosil bo‘ladigan qattiq qoldiq yarimkoks mexanik nomustahkam, kuchsiz pishgan bo‘lak yoki kukun moddadir. Yarimkoks yengil alangalanib mustahkam yonadi. Energetikada gazogeneratorda turli texnologik va maishiy jarayonlarda yoqilg‘i sifatida ishlatiladi.

Yarimkokslash jarayonining mahsulotlari – yarimkoks, smola va gaz. Ularning chiqish miqdori dastlabki yoqilg‘i turiga

bog'liqdir. 6.3-jadvalda ayrim xomashyo turlaridan olinadigan yarimkoks mahsulotlarining tarkibi va chiqishi berilgan.

6.3-jadval

Ayrim xomashyo turlaridan olinadigan yarimkoks mahsulotlarining tarkibi va chiqishi

№	Ko'rsatkichlar	Qo'ng'ir ko'mir	Tosh-ko'mir	Slanets-lar
1.	Yarimkokslash mahsulotlari chiqimi, mass. ulush, %			
	Yarimkoks	54,6	73,8	66,6
	Smola	17,1	10,0	22,7
	Gaz	19,0	6,4	8,3
	Pirogenetik suv	9,3	9,7	2.4
2.	Smolaning fraksion tarkibi, mass. ulush, %*			
	To'yingan uglevodorodlar	266	30	40
	Neytral moylar	58,9	47,5	79,6
	Karbon kislotalar	1,4	1,1	1,1
	Fenollar	9,0	19,5	6,3
	Piridinli asoslar	—	2,7	—
	molekulyar massasi yuqori bo'lgan mahsulotlar	1,8	18,0	9,2
3.	Gazning tarkibi, hajm, miq.,%			
	CO ₂	42,4	12,5	21,6
	C _m H _n	7,8	7,6	18,2
	CO	11,5	7,6	11,3
	N ₂	14,8	18,0	19,0
	C _n H _{2n+2}	18,6	50,0	35,0
	N ₂	4,9	4,3	4,9
4.	Yoqilg'iga nisbatan gazning chiqimi, m ³ /t	165,0	78,0	42,1
5.	Gazning yonish issiqligi, kDj/ m ³	15500	27200	32200

* — smola tarkibidagi ishlab chiqarish yo'qotishlari e'tiborga olinmagan.

Toshko'mirdan olingan yarimkoksda 84–89% uglerod, 2–4% vodorod bo'ladi. Uchuvchan moddalar chiqishi 13–16% ni tashkil etadi. Slanetsdan olingan yarimkoks o'zida kulni ko'p saqlaydi va atigi 10% uglerod saqlab, qolgan massasi mineral moddalar CaO , SiO_2 va boshqalardan iborat bo'ladi. Toshko'mirdan olingan yarimkoks yuqori reaksiya xususiyatiga ega bo'lib, mahalliy energetik yoqilg'i sifatida qo'llaniladi: kokslash uchun tayyorlanadigan shixta sifatida, gazifikatsiya jarayoni uchun xomashyo va ko'mirni qayta ishlashda energotexnologik qurilmalar uchun issiqlik manbai sifatida, slanetsli yarimkoksni bog'lovchi moddalarni olishda ishlatish mumkin.

Yarimkokslashda olinadigan smola murakkab aralashma bo'lib, undan motor yoqilg'isi, erituvchilar, individual organik birikmalar olinadi. Ayniqsa slanets smolasi tarkibga boy bo'lib, uni kompleks qayta ishlash natijasida gazsimon va suyuq yoqilg'i, turli erituvchilar, moy, epoksid smolasi, ko'plab kimyoviy birikmalar va boshqalar olinadi.

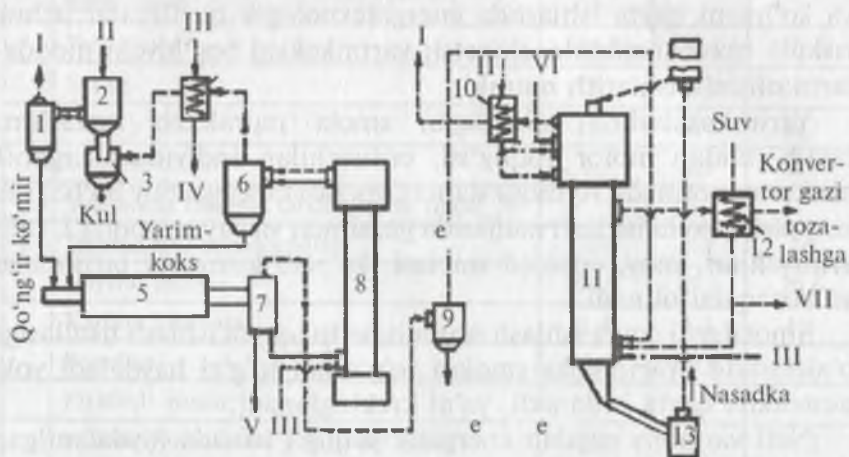
Smolalarni qayta ishlash usullari neftni qayta ishlash usullariga o'xshashdir. Yarimkoks smolasi to'g'ridan to'g'ri haydaladi yoki destruktiv qayta ishlanadi, ya'ni kreklinglanadi.

Neft va tabiiy gazdan energetik yoqilg'i sifatida foydalanilgan davrda yarimkokslash rivojlanmay turdi, chunki uning mahsulotlari neft mahsulotlariga teng kelmas edi. Hozirgi kunda esa, neft va tabiiy gaz o'rnini egallashi mumkin bo'lgan energiya manbai izlanayotgan vaqtda yarimkokslash katta ahamiyat kasb etmoqda. Ayniqsa yarimkoks energotexnologik qurilmalarni issiqlik energiyasi bilan ta'minlab berib, kimyoviy xomashyo va mahsulotlar olishda, yana sun'iy gazsimon yoki suyuq yoqilg'ilar olishda buni ko'rish mumkin. Bundan tashqari ulkan zaxiraga ega bo'lgan past navli ko'mirlardan yarimkokslash orqali muhim mahsulotlar olish imkoniyatini beradi.

Yarimkokslash reaktorlari bu qattiq issiqlik tashuvchilari bo'lgan yoki qizdirilgan gaz bilan to'g'ridan to'g'ri qizdiruvchi pechlardir. Qattiq issiqlik tashuvchi sifatida 700–800°C da koks yoki yarimkoks qo'llanadi. Gazsimonga qaraganda qattiq issiqlik

tashuvchilarning samaradorligi issiqlik almashinuv jarayonida yuqori bo'ladi.

Yarimkokslashda qattiq issiqlik tashuvchilar ishtirokida past navli qattiq yoqilg'ilardan qator energotexnologik foydalanish usullari ishlab chiqilgan. 6.12-rasmda qo'ng'ir ko'mirdan yarimkoks olish va yuqori haroratda uchuvchan mahsulotlarni qayta ishlab konversiya gazlarini olish texnologik sxemasi berilgan.



6.12-rasm. Qo'ng'ir ko'mirni yarimkoks va konvertor gaziga aylantirish sxemasi:

1 – quruq ko'mir separatori; 3 – aerofontanli quritgich; 4, 10 – havo isitgich; 5 – yarim kokslash kamerasi; 6 – issiqlik tashuvchining sikon-separatori; 7 – chang kamerasi; 8 – aerofontanli yogish qurilmasi; 9 – chang ajratgich; 11 – qo'zg'aluvchan nasadkali konvertor; 12 – utilizator qozoni; 13 – nasadkaning havo ko'targichi; I – tutun gazi; II – xom qo'ng'ir ko'mir; III – havo; IV – iste'molga beriladigan issiq havo; V – iste'molga beriladigan yarimkoks; VI – isitish gazi; VII – iste'molga beriladigan suv bug'i (0,5 MPa, 500°C).

Maydalangan qo'ng'ir ko'mir aerofontanli quritgich 2 ga beriladi. Quritgichda ko'mir aerofontan pechdan 8 chiqqan gaz bilan qurutiladi.

Separatordan I chiqqan quritilgan ko'mir va aerofontan pechdan chiqqan yarimkoks issiqlik tashuvchi yarimkokslash kamerasiga 5 uzatiladi. Yarimkokslash kamerasi barabanli aylanma reaktor

bo'lib, jarayon 550–600°C da olib boriladi. Reaktorda ko'mir parchalanib yarimkoks va bug'-gaz mahsulotlari hosil bo'ladi. Barabanli reaktor aylanib turishi hisobiga ko'mir va yarimkoks (tashuvchi va mahsulot) chang kamerasiga 7 o'tib boradi. Bug'-gaz aralashmasi va yarimkoks chang kamerasiga tushib ketma-ket o'rnatilgan 4 ta siklondan o'tadi. Qattiq zarrachalardan tozalangan bug'-gaz aralashmasi piroliz va konversiya bo'limiga beriladi.

Mahsulot — yarimkoksning bir qismi sovitish bo'limiga o'tib, u yerdan xaridorga, ikkilamchi qismi esa (tashuvchi va isituvchi) aerofontan pechga 8 uzatiladi. Bu yerda isituvchi yarim koksni yoqish hisobiga issiqlik tashuvchi yarimkoks 800°C gacha qizdiriladi.

Tutun gazlari va yarimkoks zarrachalari aralashmasi siklon — separator 6 dan o'tadi va undan issiqlik tashuvchi yarimkoks yarimkokslash kamerasining yuklovchi qismiga kelib tushadi. Bu yerga quritilgan qo'ng'ir ko'mir ham beriladi. Siklon separator 6 dan chiqqan tutun gazlar aerofontan quritgichga o'tadi.

Siklondan chiqayotgan bug'-gaz mahsulotlari 550°C atrofida yuqori haroratli reaktor konvertor 11 ga beriladi. Texnologik konvertor uchun isituvchi gaz hosil qiladigan konvertorga bug'-gaz aralashmasining bir qismi uzatiladi. Qolgan qismi «texnologik» konvertorga o'tadi. Texnologik konvertor 11 kimyoviy xomashyo konvertor gazini ishlab chiqaradi. Bu reaktor vertikal holatda joylashgan bo'lib, issiqqa chidamli harakatlanuvchan nasadka issiqlik tashuvchisi bo'lgan ikkita kameradan iborat. Yuqori kamera nasadkaning bitta isitish bo'linmasidan, pastki kamera esa ikkita bo'linma: piroliz (pastki bo'linma) va konversiya (yuqori bo'linma)dan iborat.

Nasadka (o'rnatma) korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) asosida tayyorlangan, keramika bilan to'ldirilgan. U to'xtovsiz aylanma harakat qilib turadi va havo ko'targich 13 yordamida tepadan reaktorga beriladi. Nasadka — issiqlik tashuvchi piroliz va konversiyaning endotermik jarayonlarini moslashtirib, reaktorni issiqlik bilan ta'minlaydi. U o'zining isitish bo'limida isituvchi gazlarni yoqish hisobiga 1250°C gacha qiziydi. Yana smola bug'larini

krekinglashda hosil bo'ladigan smola koksining yonishi hisobiga ham qiziydi.

Dastlabki bug'-gaz aralashmasi reaktorining pastki qismiga kiritiladi va birlamchi pirolizlanadi. Bu yerga konversiyalanadigan bug'-havo aralashmasi ham kiritiladi. Bug'-gaz aralashmasi nasadkaga 1250°C gacha qizdirilgan holda qarama-qarshi oqimda o'tadi. Bu haroratda metan va uning gomologlarining yuqori haroratli konversiyasi sodir bo'ladi. Natijada CO , H_2 , N_2 va boshqa komponentlarni saqlovchi konversiya gazi hosil bo'ladi. Konversiya gazi sovitilib, tozalanib va yana qayta ishlanib sintez-gaz ($m\text{CO}+n\text{H}_2$) azot-vodorod aralashmasi yoki vodorod kabi kimyoviy ishlab chiqarishda xomashyo sifatida ishlatiladi. Vodorod faqatgina xomashyo emas, balki tozalangan va siqilgan holda energiya tashuvchi sifatida ham qo'llanadi.

Isituvchi konvertorlarda havo va bug' piroliz maydoniga kiritilmaydi. Piroliz kamerasidan isituvchi gaz chiqarib yuboriladi. Konvertordan isituvchi gaz 900°C da, texnologik gaz esa 1200°C da chiqib, bug' utilizatorga kiradi va bu yerda $0,5\text{ MPa}$, 500°C da suv bug'i hosil bo'ladi.

Texnologik gaz tozalashga va keyingi qayta ishlashga uzatiladi. Isituvchi gaz esa skrubberlarda tozalanadi va reaktor konvertorining isitish kamerasida yoqiladi. Konvertordan (aerofontan pechidan ham) chiqqan tutun gaz issiqligi havo isitgichlari 4 va 10 da foydalaniladi.

Shunday qilib, ko'rib chiqilgan energotexnologik uskunalar kimyo sanoati uchun ko'plab xomashyolarni ishlab chiqaradi.

Hozirgi kunda yarimkokslash jarayoni mahsulotlarini qayta ishlashning yanada murakkab texnologik sxemalari ishlab chiqilgan. Bunda bug'-gaz aralashmasidan avval muhim suyuq mahsulotlar ajratib olinib, ulardan sun'iy motor yoqilg'ilari olinadi. So'ng suyuq mahsulotlardan ajratilgan gaz oltingugurt birikmalaridan va boshqa katalizatorni zaharlovchi moddalardan tozalanadi, katalizator ishtirokida konversiyalanib sintez gaz yoki vodorod hosil qiladi. Bundan tashqari CO_2 ajratib olish, zolni bog'lovchi materiallarga aylantirish usullari ishlab chiqilmoqda.

Tayanch soʻz va iboralar: qattiq yoqilgʻilarni qayta ishlash, koʻmir, kokslash, kokslash mahsulotlari, koks pechi, jarayon, yarimkokslash, qoʻngʻir koʻmir, yarimkoks, konverter gazi, toshkoʻmir, slanets smolasi, yoqilgʻining organik qismi, uglerod, vodorod, kislorod.

Takrorlash uchun mavzular:

1. Qattiq yoqilgʻilarni qayta ishlash.
2. Koʻmirni kokslash.
3. Koks pechining ishlash prinsipi.
4. Kokslash mahsulotlari va ularni ajratish.
5. Yarimkokslash.
6. Qoʻngʻir koʻmirni yarimkoks va konverter gaziga aylantirish sxemasi.
7. Toʻgʻri koks gazini qayta ishlash sxemasi.
8. Koksning tarkibi.
9. Yoqilgʻi qismining tarkibi.
10. Koks olish uchun xomashyo.

6.8. Qattiq yoqilgʻilarni gazifikatsiyalash

Hozirgi kunda tabiiy gazga boʻlgan ehtiyoj kundan-kunga ortib borayotganligi sababli qattiq yoqilgʻilarni gazifikatsiyalash jarayoni ulkan koʻrsatkichlarga erishmoqda.

Gaz yoqilgʻilarining energiya sigʻimi yuqori, oson tashiladi, energiyani qayta ishlovchi qurilmalarda samarali qoʻllaniladi. Ekologik toza va iqtisodiy jihatdan foydalidir. Tabiiy gaz zaxirasiga ega boʻlmagan davlatlar uchun koʻmirni qayta ishlab yoqilgʻi gazlarni olish, tabiiy gazni eksport qilib olib kelishga qaraganda arzonga tushadi.

Umumiy holda, gazifikatsiyalash jarayoni uchun qattiq yoqilgʻining barcha turlaridan foydalanish mumkin — torf, past navli koʻmir, yarimkoks, oʻrmon xoʻjaligi chiqindilari va boshqalar.

Gazgenerator reaktorlarida gazifikatsiyalash natijasida yoqilgʻining organik qismi havo, suv bugʻi va kislorod bilan taʼsirlashib generator gaziga aylanadi, mineral qismi esa shlakka oʻtadi.

Oksidlovchi moddalarni purkash usuliga qarab berilgan tarkibda generator gazini olish mumkin (6.4-jadval).

6.4-jadval

Generator gazining tarkibi

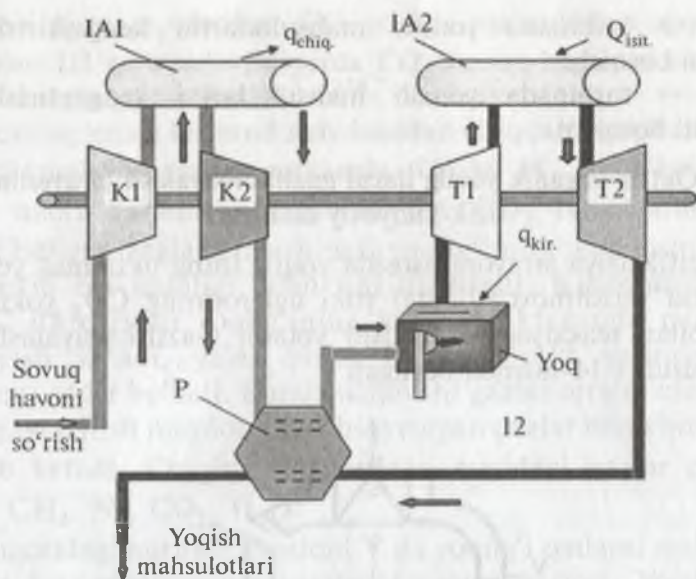
№	Puflash	Generator gazining nomi	Generator gazining tarkibi, hajm miq., %					Gazning yonish issiqligi	
			CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	kDj/m ³	kkal/m ³
1	Havo	Havoli	30,0	5,0	4,0	1,0	60	4950	1180
2	Suvli bug'	Suvli	36,0	50,0	8,0	–	6,0	10000	2400
3	Havo+suvli bug'	Aralashma-li (generatorli)	30,0	16,0	4,0	2,0	48,0	6300	1500
4	Suvli bug'+ +kislorod*	Bug'-kislorodli	66,0	31,0	1,0	1,0	1,0	9850	2350

* bosim ostida toshko'mirni yarimkokslash jarayoni uchun ma'lumotlar berilgan.

Generator gazining asosiy komponentlari uglerod (II) oksidi, vodorod, metan va boshqalar, ballast qismi azot, uglerod (IV) oksid va boshqalardan iborat. Turli texnologiyalar asosida olingan generator gazining yonish issiqligi 4 dan 20 MDj/m³ gacha oraliqda bo'ladi.

6.8.1. Generator gazlarining kichik energetikada qo'llanilishi

Hozirgi kunda kichik energetika sohasida ko'plab yechimlar mavjuddir. Katta bo'lmagan miqdorda elektr energiyani ishlab chiqarish uchun texnik yechimlardan biri bu elektr generatorlari uchun gaz turbina uskunasi (GTU) qo'llashdir. Ma'lumki, kompressor qismlari (pog'onalari) orasida siqiladigan havoni sovitilishi va kengayuvchi yonish mahsulotlarini oraliq isitish kabi shartlarni birgalikda amalga oshirish GTU samarasini oshiradi (6.13-rasm).



6.13-rasm. Generatsiyali, oraliq sovitgichli va qaytar isitgichli gaztrubina dvigateli.

GTUda ishchi maydonni isitish uchun issiqlik manbai sifatida suyuq yoki gaz yoqilg'ilarini yoqish natijasida ajralib chiqadigan energiya qo'llaniladi. Gaz yoqilg'isi sifatida odatda tabiiy gazdan foydalaniladi. Vaholanki, bugungi kunda bu yoqilg'ining alternativ ko'rinishlari, ya'ni o'rnini bosa oladigan turlari qidirib topilmoqda. Bunday yoqilg'i sifatida toshko'mirdan olingan gaz generatorlarini ishlatish mumkin.

TOA 1 — siqilgan havoni oraliq sovitish uchun issiqlik almashtirgich;

TOA 2 — yonish mahsulotlarini oraliq isitish uchun issiqlik almashtirgich;

KC — yonish kamerasi;

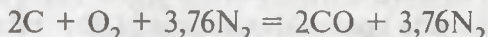
RG — yonish kamerasiga kirishdan oldin siqilgan havoni isitish regeneratori;

K1 — kompressorda siqilishining birinchi bosqichi;

K2 — kompressorda siqilishining ikkinchi bosqichi;

Yuqoridagi 2 ta reaksiya asosan yonish maydonida ketadi va oxirigacha boradi. Oxirgi 2 ta reaksiya esa, gazifikatsiyalash maydonida ketadi va qaytadi.

Ideal havo gazining hosil bo'lish jarayonining tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:



Shunda 1kg ugleroddan gazifikatsiyalash tenglamasiga binoan gaz chiqishini topish mumkin:

$$V_g = \frac{V_{CO} + V_{N_2}}{2 \cdot M_c} \cdot 22,4 = \frac{2 + 3,76}{2 \cdot 12} \cdot 22,4 = \frac{5,38M}{kg}$$

Bu yerda; V_{CO} , V_{N_2} —generator gazidagi CO va N_2 hajmi, $M_s=12$ —uglerodning molyar massasi, kg/mol;

Generator havo gazining tarkibi, %:

$$CO = \frac{100 \cdot V_{CO}}{V_{CO} + V_{N_2}} = \frac{2 \cdot 100}{2 + 3,76} = 34,7$$

$$N_2 = \frac{100 \cdot V_{N_2}}{V_{CO} + V_{N_2}} = \frac{3,76 \cdot 100}{2 + 3,76} = 65,3$$

Havo-gazining yonish issiqligi, MDj/m³:

$$Q_H^p = \frac{V_{CO} \cdot CO}{100} = \frac{12,8 \cdot 34,7}{100} = 4,44$$

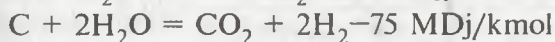
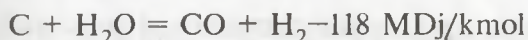
bu yerda; Q_{so} — uglerod (II) oksidning yonish issiqligi, MDj/m³.

Havo generatori gazni olishda gazifikatsiyalash jarayonining foydali ish koeffitsienti, %:

$$\eta = \frac{V_r \cdot Q_H^p}{(Q_H^p)_{ug}} \cdot 100 = \frac{5,38 \cdot 4,4}{34,1} \cdot 100 = 70, \text{ ga teng}$$

Bu yerda; $(Q_H^R)_N$ ko'm=3,41 — uglerodning yonish issiqligi, MDj/kg.

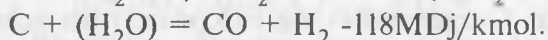
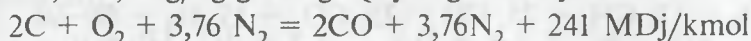
Suv gazi. Qizib turgan ko'mir qatlamidan suv bug'i o'tkazilsa yoki purkalsa suv gazi hosil bo'ladi:



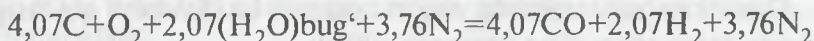
Ikkala reaksiya ham endotermik, shuning uchun bu reaksiyalarga issiqlik berilmasa ketmaydi. Shuning uchun gaz generatorga navbatma-navbat havo va bug' beriladi. Havo berish davri *havo yoki issiq purkash fazasi* deb ataladi. Bunda hosil bo'lgan gaz atmosferaga chiqarib yuboriladi. Ikkala faza birgalikda gazifikatsiyalashning ish siklini tashkil qiladi. Suv gazining tarkibi quyidagicha, % da:

H_2 – 50 gacha; CH_4 – 60 gacha; CO – 40 gacha; CO_2 – 6; N_2 – 2; Q^R_H – 10–11 MDj/m³. Gazifikatsiyalashning FIK real sharoitlarda yo'qotishlar hisobiga 60–65% dan oshmaydi. Suv gazi alohida o'zi sanoat yoqilg'isi sifatida ishlatilmaydi.

Aralashma gaz. Suv bug'ining havo bilan aralashmasini purkashni qo'llab bug'-havo gazi olinadi. Bunda havoning solishtirma sarfi ko'mirga nisbatan 2,2–2,8 m³/kg, bug'ning solishtirma sarfi 0,2–0,5 kg/kg ga teng. Quyidagi reaksiyalar ketadi:



Ideal sharoitda ikkala reaksiyaning issiqlik effekti yig'indisini nolga keltirish uchun birinchi reaksiyadagi uglerodning 2 kmol miqdori ikkinchi reaksiyada 241/118=2,07 kmolga teng deb qabul qilinadi. Shunda jarayonning umumiy tenglamasi quyidagi ko'rinishga keladi:



Ideal aralashma gazning chiqishi, m³/kg ko'mirga nisbatan:

$$V_G = \frac{V_{CO} + V_{H_2} + V_{N_2}}{4,07 \cdot M_c} \cdot 22,4 = \frac{4,07 + 2,07 \cdot 3,76}{4,07 \cdot 12} \cdot 22,4 = 4,55$$

Bu yerda; V_{CO} , V_{H_2} , V_{N_2} – generator gazidagi CO , H_2 , N_2 hajmi, m³.

Aralashma gaz tarkibi, % da:

$$CO = \frac{100 \cdot V_{CO}}{V_{CO} + V_{H_2} + V_{N_2}} = \frac{100 \cdot 40,7}{4,07 + 2,07 + 3,76} = 41,0;$$

$$H_2 = \frac{100 \cdot V_{H_2}}{V_{CO} + V_{H_2} + V_{N_2}} = \frac{100 \cdot 2,07}{4,07 + 2,07 + 3,76} = 20,9;$$

$$N_2 = \frac{100 \cdot V_{N_2}}{V_{CO} + V_{H_2} + V_{N_2}} = \frac{100 \cdot 3,76}{4,07 + 2,07 + 3,76} = 38,1.$$

Ideal aralashma gazning yonish issiqligi, MDj/m³:

$$Q'' = \frac{Q_{CO} \cdot CO + Q_{H_2} \cdot H_2}{100} = \frac{12,8 \cdot 41 + 10,8 \cdot 20,9}{100} = 7,5,$$

bu yerda; Q_{CO} , Q_{H_2} — uglerod (II) oksidi va vodorodning yonish issiqligi,

Gazifikatsiyalash jarayonining FIK, % da:

$$\eta = \frac{V_g \cdot Q''}{(Q''_{ugl})} \cdot 100 = \frac{4,55 \cdot 7,5}{34,1} \cdot 100 = 100.$$

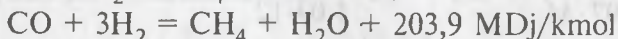
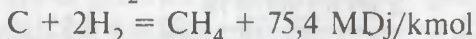
Real aralashma gaz tarkibi, % da:

H_2 — 15; CH_4 — 25; CO — 25; CO_2 — 15; H_2 — 40–60.

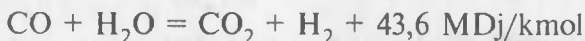
Bug' kislorodli gaz. Gazgeneratorning FIKni oshirish uchun ayrim hollarda bug' kislorod aralashmasi qo'llanadi. FIK 40–60% dan 70–80% gacha oshadi. Olingan gazning yonish issiqligi 10 MDj/m³ ga ortadi. Bug' kislorod gazining tarkibi, % da: N_2 40 gacha; uglevodorodlar 5gacha, CO — 30–40; CO_2 — 20; N_2 — 4–20.

Gazifikatsiya jarayonida yuqori bosimda Le-Shatellye qoidasiga binoan muvozanat o'ng tomonga siljiydi.

CO va H_2 dan tashqari metan hosil bo'ladi:



Bundan tashqari uglerod (IV) hosil bo'lishi kuchayadi:



Yuqori bosimda suv bilan yuvilish natijasida CO_2 yo'qotiladi va yonish issiqligi CH_4 miqdorining ko'paytirilishi hisobiga 16,5 MDj/m³ va undan yuqoriga oshadi. Bunday gazni gaz generator

dan yuqori bosimda chiqishi hisobiga uzoq masofaga muvaffaqiyatli tashish mumkin.

Ammo yuqori bosimda gazifikatsiyalash yetarli darajada smola chiqishiga olib keladi.

6.10. Gazifikatsiya jarayonining kinetikasi

Gaz generatori ishining real sharoitida ($900-1000^{\circ}\text{C}$ $0,1\text{ MPa}$) asosiy reaksiyaning muvozanati to'liq o'ng tamonga mahsulot (sintez-gaz) chiqishi tomonga siljiydi. Gazifikatsiyalash rejimi diffuzion va kimyoviy bosqichlar kinetikasi orqali aniqlanadi. Reaksiya tezligi 1000°C dan katta bo'lganda yuqori bo'ladi. Shuning uchun yirik bo'lakli yoqilg'ilarni (15 mm dan katta) shaxtli gaz generatorlarida gazifikatsiyalashda jarayon diffuziyasi maydonida ketadi deb qabul qilish mumkin. Haqiqatdan ham, shaxtli, ayniqsa, mavhum qaynovchi gaz generatorlarida jarayon o'tish maydonida ketadi.

Suv gazining hosil bo'lish tezligini quydagi tenglamadan topish mumkin:

$$v = dG_c / d\tau = k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} / (1 + K * P_{\text{H}_2} + k_1 * P_{\text{H}_2\text{O}})$$

Bu yerda; jarayon tezligi, vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishayotgan uglerod massasi.

k_1 — reaksiya tezligi konstantasi;

K — muvozanat konstantasi; vodorodning adsorbsiya, desorbsiyasida.

CO_2 ning CO gacha qaytarilish reaksiyasi tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$- dP_{\text{CO}_2} / d\tau = k_2 P_{\text{CO}_2} S_{\text{sol}} / (1 + k_2 / k_1 * P_{\text{CO}_2})$$

Bu yerda: P_{CO_2} uglerod yuzasidagi CO_2 ning parsial bosimi;

S_{sol} — yoqilg'ining hajm birligida uglerodning reaksiyaga kirishish yuzasi;

k_1 - yuza birikmalar hosil bo'lish tezlik konstantasi;

k_2 — yuza birikmalarining parchalanish tezlik konstantasi;

Bugungi kunda yoqilg'ini gazifikatsiyalashning turli yuqori samarali texnologiyalari mavjud. Alohida sharoitlarda ishlatiladi-

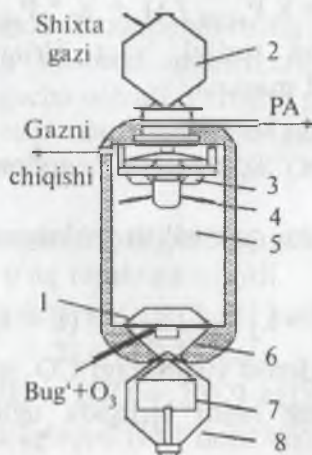
gan generator gazini qo'llash qattiq yoqilg'ini to'g'ridan to'g'ri yoqishga qaraganda ekologik afzallikka egadir.

6.11. Gazifikatsiyalash jarayonining zamonaviy usullari

Hozirgi vaqtda gazifikatsiyalashning bir qator usullari ishlab chiqilgan. Bunda bosim ostida, yadro reaktorlari issiqligidan foydalanib, turli quvvatli generator gazlari olinadi. «Lurgi, Vinkler», «Koppers -Tottsek» kabi zamonaviy jarayonlar ishlab chiqilgan va ular keng ishlab chiqarishga tatbiq etilmoqda. Bu usullar faqat texnik kislorod va 29–30% gacha uchuvchan moddalari bo'lgan ko'mir ishtirokida olib boriladi.

«LURGI» bosimi ostida gazifikatsiyalash.

Gazifikatsiyalash sxemasi: avtotermik gazifikatsiyalashda bosim ostida yog'ilgi va bug'-kislorod aralashmasi qarama-qarshi harakatlanadi. Gazifikatsiyalash uchun 6–40 mm yiriklikdagi ko'mir olinadi, maydalari 7% ni tashkil etadi. Namligi 19% dan, yonmaydigan (zol) qismi 35% dan oshmasligi kerak. Reaktor diametri 3,6–4 m, ko'mir sarfi 15 t/s ga teng (6.15-rasm).



6.15-rasm «Lurgi» texnologiyasi bo'yicha ko'mirni gazifikatsiyalash gazgeneratori:

1 – kolosnik panjarasi; 2 – ko'mirli shlyuz; 3 – ko'mir taqsimlagich, 4 – aralashtirgich; 5 – gazifikatsiyalash maydoni; 6 – suvli g'ilof; 7 – qurumli shlyuz; 8 – bug' isituvchi.

Jarayonining borishi. Ko'mir xomashyosi yuviladi, maydalanadi, navlarga ajratiladi va quritiladi. So'ng gaz generatorga davriy ravishda ochilib yopiladigan shlyuz oraqli solinadi.

Gazifikatsiyalash 30 bar bosim ostida bug'-kislorod aralashmasi bilan amalga oshiriladi. Nozik yonish maydonida gazifikatsiyalanuvchi agent 600–700°C gacha qizdiriladi, so'ng suv bu'gi bilan ta'sirlashadi. Undan keyingi maydonda 500–600°C da degazatsiya va gidrogazifikatsiya jarayoni ketadi.

Keyin gaz ko'mir bilan quritilib 300–800°C harorat oralig'ida gaz generatoridan chiqib ketadi. Gazgenerator ikki qavat devordan yasalgan bo'lib, unga bosim ostida ishlovchi bug'latgichli suvli sovitgich o'rnatilgan. Yonmaydigan qism davriy ravishda shlyuzli bunker orqali gaz generatorning pastki qismidan chiqarib turiladi (6.5-jadval).

6.5-jadval

«LURGI» jarayonining texnik tavsifi

Ko'rsatkich	«Lurgi usuli»
Gaz generator unumdorligi quruq ko'mir bo'yicha, t/s quruq gaz bo'yicha m ³ /s	40–75 75000

6.6-jadval

«Lurgi»ning texnik tavsifi

Ko'rsatkich	«Lurgi usuli»
Gaz generatorining quvvati: quruq ko'mir bo'yicha, t/soat	40–75
quruq gaz bo'yicha, m ³ /s	75000
Uglerodni qo'llash koeffitsienti,	90
Gazifikatsiyalashning FIK, %	75–85
Temperatura, °C	
reaksiya maydonida	750–1100
gaz chiqishidagi	260–430
Yoqilg'ini gaz generatorida bo'lish vaqti, s	≈5000
Sarf:	
ko'mirni, kg; 1000 m ³ quruq gazga nisbatan	800–650

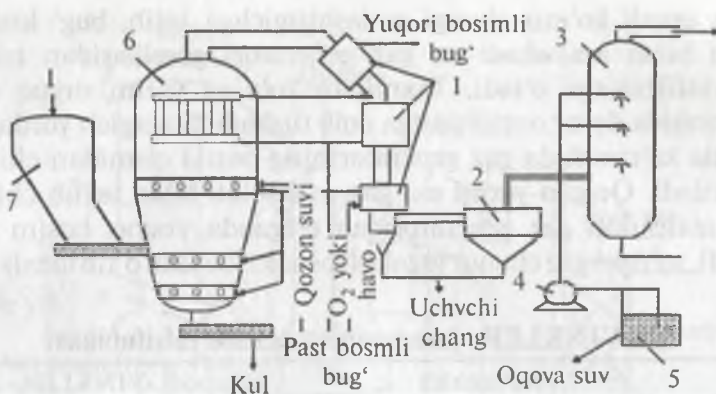
kislorodni, m ³ ; 1000 m ³ (CO+N ₂) nisbatan	210–250
quruq gazning chig'imi, m ³ lt ko'mirga nisbatan	1200–1500
Gazning yonish issiqligi, kDj/m ³	11900–16300
Quruq gazning tarkibi, %:	
CO ₂ +H ₂ S	25–31
CO	17–25
H ₂	40–42
CH ₄	9–10
N ₂	0,5–1,0

Vinkler jarayoni. Gazifikatsiyalash sxemasi: avtotermik gazifikatsiyalash normal bosim ostida, mavhum qaynash qatlamida suv bug'i bilan havo yoki kislorod ishtirokida olib boriladi.

Shaxtaning ko'ndalang maydoni 6,6 dan 25 m² gacha. Balandligi 21,5 m gacha. Bu usul yuqori reaksiyon qobiliyatga ega bo'lgan qo'ng'ir ko'mir uchun to'g'ri keladi. Dastlab ko'mir albatta maydalanadi va quritiladi (namligi 18% gacha). Ko'mirning yirikligi 8 mm gacha bo'ladi.

Jarayonning borishi. Alanga sachramasligi uchun yuqori bo'lmagan bosim ostida (CO₂ gazi bosimi ostida) yoqilg'i bunkerdan uzluksiz uzatib turuvchi shnek orqali gaz generatorga yuklanadi. Gaz generator metall g'ilofli shaxta bo'lib pastki qismi konussimon shaklda (6.16-rasm) bo'ladi.

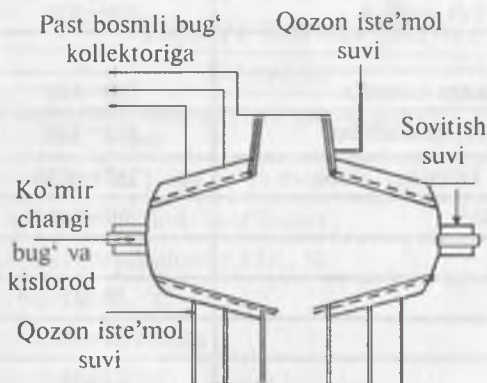
Mavhum qaynash qatlamida hosil bo'lgan gaz halqasimon quvur uzatgich ustida, ko'mir qatlamidan 3–4 m balandlikda ikkinchi gazifikatsiyalovchi agent bilan aralashadi. Bunda qatlamdan olib chiqilgan chang gazga aylanadi. Hosil bo'lgan gaz reaktordan chiqib utilizator, issiqlik almashgich va multi-siklondan o'tib yuvuvchi sovitgichga keladi, so'ng tomchi tutqich dan o'tadi. Reaktor tubida hosil bo'lgan yonmaydigan qism (zol) davriy ravishda suvli sovitgich orqali chiqarib turiladi. Unda yonmay qolgan qism 5% dan oshmasligi kerak. Chunki, kislorod bilan yonmay qolgan qism portlashga olib kelishi mumkin.



6.16-rasm. Vinkler jarayoni sxemasi:

1 – issiqlik almashtirgich; 2 – siklon; 3 – sovitgich; 4 – tomchi ajratuvchi; 5 – suv yig'gich; 6 – mavhum qaynovchi qatlamli reaktor; 7 – bunker.

«Koppers Totsek» jarayoni. Gazifikatsiyalash sxemasi. Avto-termik bug'– kislorodli gazifikatsiyalash jarayoni normal bosimda to'g'ri oqimli changitib mavhum qaynovchi rejimda olib boriladi (6.17-rasm). Yoqilg'i sifatida barcha ko'mir turini ishlatish mumkin. Ko'mir donalarining yirikligi 0,09 mm dan oshmasligi kerak.



6.17-rasm. «Koppers-Totsek» gaz generatori.

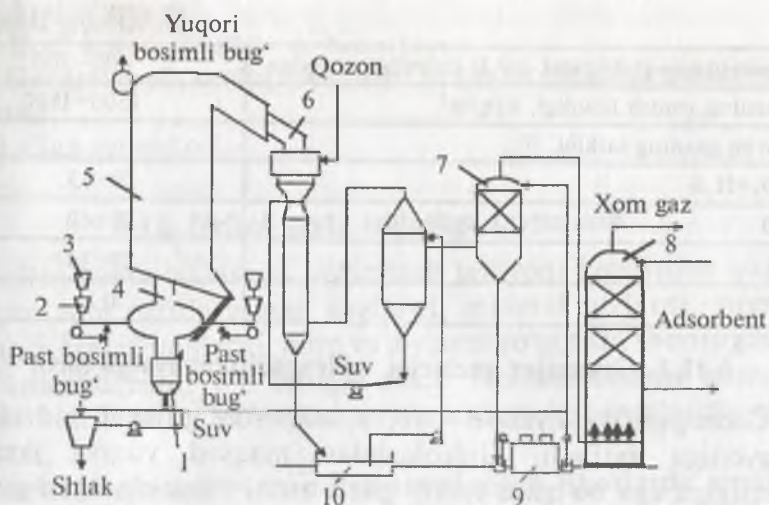
Jarayonning borishi. Ko'mir changi havodan ajratib olingan azot bilan pnevmatik holda ko'mir bunkeriga beriladi. U yerdan davriy ravishda yuklovchi voronka orqali gaz generatoriga tushadi. So'ng

shnek orqali ko'mir changi aralashtirgichga kelib, bug' kislorod oqimi bilan aralashadi va gaz generatori gorelkasidan tepaga, kotel-utilizatorga o'tadi. Taxminan zolning yarmi suyuq shlak ko'rinishida devor orqali pastga oqib tushadi. Sovitgich yordamida granula ko'rinishida gaz generatorining pastki qismidan chiqarib yuboriladi. Qolgan yarmi esa gaz mahsuloti bilan uchib chiqadi. Gaz mahsuloti gaz generatoridan o'tganda yuqori bosim hosil bo'ladi, so'ngra gaz chuqur tozalash bosqichlaridan o'tib tozalanadi.

6.7-jadval

«VINKLER» jarayonining texnik tafsifnomasi

Ko'rsatkich	«VINKLER» usuli
Gazgeneratorning quvvati: quruq ko'mir bo'yicha, t/soat	20–35
quruq gaz bo'yicha, m ³ /s	60000
Uglerodni qo'llash koeffitsienti,	85
Gazifikatsiyalashning FIK, %	65–85
Temperatura, °C	
reaksiya maydonida	820–1100
gaz chiqishidagi	900–950
Yoqilg'ini gaz generatorida bo'lish vaqti, s	100–500
Sarf:	
ko'mirni, kg; 1000 m ³ quruq gazga nisbatan	750–610
kislorodni, m ³ ; 1000 m ³ (CO+N ₂)ga nisbatan	300–350
quruq gazning chig'imi, m ³ 1t ko'mirga nisbatan	1350–1650
Gazning yonish issiqligi, kDj/m ³	7500–9400
Quruq gazning tarkibi, %:	
CO ₂ +H ₂ S	17–22
CO	31–35
H ₂	32–43
CH ₄	0,5–1
N ₂	1–19



6.18-rasm. «Koppers Totsek» jarayonining texnologik sxemasi:
 1 – shlakning sovitgichi; 2 – yutgich; 3 – bunker; 4 – gaz generator; 5 – utilitator qozon; 6 – Venturi skrubberi; 7 – xom gaz sovitgichi; 8 – adsorbsion kolonna; 9 – maydalagich; 10 – sig'im.

6.8-jadval

«Koppers-Tottsek» jarayoni texnik tavsifnomasi

Ko'rsatkich	«Koppers-Tottsek» usuli
Gazgeneratorning quvvati: quruq ko'mir bo'yicha, t/soat	40 gacha
quruq gaz bo'yicha, m ³ /s	50000
Uglerodni qo'llash koeffitsienti,	89
Gazifikatsiyalashning FIK, %	65–85
Temperatura, °C	
reaksiya maydonida	1300–1500
gaz chiqishidagi	1100–1200
Yoqilg'ini gaz generatorida bo'lish vaqti, s	100–500
Sarf:	
ko'mirni, kg; 1000 m ³ quruq gazga nisbatan	≈1
kislorodni, m ³ ; 1000 m ³ (CO+N ₂)ga nisbatan	660–560

quruq gazning chig'imi, m ³ lt ko'mirga nisbatan	400–500
Gazning yonish issiqligi, kDj/m ³	1500–1800
Quruq gazning tarkibi, %:	
CO ₂ +H ₂ S	10–13
CO	50–60
H ₂	29–34
CH ₄	0,1

6.11.1. Generator gazlarini gidrogazifikatsiyalab olish

Gidrogazifikatsiyalash deb, qattiq yoqilg'ilarni gidrolash jarayoniga aytiladi. Gidrolashdan maqsad yuqori yonish issiqligiga ega bo'lgan, tabiiy gaz o'rnini bosa oladigan gazni olishdir. Jarayon yoqilg'ining organik qismini maksimal darajada gazsimon yengil uglevodorodlarga aylantirish sharoitida olib boriladi. Buning uchun 500–750°C harorat, 5 MPa dan yuqori bo'lmagan vodorod bosimi, tanlangan katalizator qo'llanadi (ko'proq CH₄ hosil bo'lishi uchun). Gidrogazifikatsiyalash gazining bir qismi konversiyalanib sintez gaz va vodorodga aylanadi. Gidrogazifikatsiyalash natijasida olinadigan gaz tarkibi vodorodga boy bo'lgani uchun qaytaruvchi gaz deb ataladi.

Tayanch so'z va iboralar: gazifikatsiyalash, generator gazlari, gidrogazifikatsiya, komponentlar, elektr energiya, kompressor, generatsiyali, oraliq sovitgich, qaytar isitgich, gazturbina dvigateli, havo gazi.

Takrorlash uchun mavzular:

1. Qattiq yoqilg'ilarni gazifikatsiyalash.
2. Generator gazlarini kichik energetikada qo'llash.
3. Qattiq energiya tashuvchilarni gazifikatsiyalash jarayonining fizik-kimyoviy mohiyati.
4. Gazifikatsiyalash jarayonining kinetikasi.
5. Gazifikatsiyalash jarayonining zamonaviy usullari.
6. Suv gazi.

7. Aralashma gaz.
8. Bug' kislorodli gaz.
9. Generatsiyali, oraliq sovitgichli va qaytar isitgichli gazturbina dvigateli.
10. Gaz generatori.

6.12. Neftni qayta ishlashga tayyorlash

Neftni qayta ishlashga tayyorlash jarayoni konlardan qazib olingan xom neftda erigan gazlarni, mineral tuzlarni, suv va mexanik aralashmalarni, qum va loylarni yo'qotish, shuningdek, turg'unlashtirishni o'z ichiga oladi. Aralashmalarni ajratish ishlari neft konlari va neftni qayta ishlash korxonalarida olib boriladi.

Gazlarni ajratish — trap deb nomlangan jihozlarda amalga oshiriladi, unda bosim va neftni harakat tezligi kamaytiriladi, buning natijasida undagi yo'ldosh gazlar desorbsiyalanadi.

Yo'ldosh gazlar bilan birga gazli benzin nomli yengil uglevodorodlar aralashmasi ham ajralib chiqadi. Gazli benzin yo'ldosh gazlardan solyar moyi bilan adsorbsiyalash yoki faollashtirilgan ko'mir bilan adsorbsiyalash orqali ajratiladi. Mineral tuzlarni tuzsizlantirish orqali yo'qotiladi. Bunda tuzlarni eritish uchun neft bir necha marta iliq suv bilan yuviladi. Yuvishda hosil bo'lgan emulsiyalar neftni suvsizlantirish natijasida ajratiladi. Tuzsizlantirish jarayoni elektrodegidratlarda — ichiga elektrodlar o'rnatilgan silindrli jihozlarda olib boriladi.

Suvsizlantirish — neftni uzoq muddatda tindirish orqali amalga oshirilishi mumkin, bunda suv bilan birga mexanik aralashmalar ham ajraladi. Madomiki, suv neft bilan beqaror emulsiya hosil qilar ekan to'liq suvsizlantirishni amalga oshirish uchun isitilgan neftga deemulgatorlar, masalan, neftin kislotalarni natriyli tuzlarni yo'qotish, qo'shish bilan emulsiyalash mumkin. Yuqori kuchlanishli tok (25 kV va undan yuqori) ta'sirida suv va neft aralashmasi (emulsiya prachalanadi,) suv jihozining tagida yig'iladi, uni nasos bilan tashqariga chiqariladi. Neftni stabillash (barqarorlashtirish,

turg'unlashtirish) propan butanni haydab ajratib olish, ba'zida esa qisman uglevodorodlarni pentan fraksiyasini ham.

Qayta ishlashning asosiy usullari. Neftning barcha qayta ishlash jarayonlari uchun umumiy usullar xosdir. Ularni birlamchi va ikkilamchiga ajratish mumkin. Neftning birlamchi fizikaviy qayta ishlash jarayonlari neft komponentlarining fizik xossalarini farqlanishiga asoslangan. Qaynash temperaturasi, kristallanishi eruvchanligi va h.k. neft va neft mahsulotlarini to'g'ri haydash eng ko'p tarqalgan usul bo'lib u alohida fraksiyalarning qaynash temperaturalari farqiga asoslangan.

Ikkilamchi kimyoviy jarayonlarda neft xomashyosini chuqur kimyoviy destruktiv aylanishlar natijasida qayta o'zgarish sodir bo'ladi. Bunda neft va neft mahsulotlari tarkibidagi uglevodorodlar temperatura bosim katalizator ta'sirida kimyoviy o'zgarishga uchraydi. Neft va neft mahsulotlarini qayta ishlashda qo'llaniladigan jihozlar, ularni yuqori temperaturada isitish hosil bo'lgan mahsulotlarni ajratish va kerak bo'lganda katalitik reaksiyalar olib boirishni ta'minlashi zarur. Neft va neft mahsulotlari tutun gazlar yordamida trubkasimon pechlarda isitiladi. Isituvchi gazlarda xomashyoga issiqlik o'tishi trubaning devori yoki radiatsiya nurlanish yoki konveksiya yo'li bilan amalga oshiriladi. Nurlanish bilan isitishda issiqlik o'tkazish yuzasi F_p quyidagi formula orqali aniqlanadi.

$$F_p = QP/\sigma_p$$

Konvektiv isitish truba(quvur)lari yuzasi quyidagi formula yordamida hisoblanadi.

$$F_K = Q_K/(k_T \Delta t_{o'r})$$

Bu yerda, Q_p va Q_k — radiatsion va konvektiv isitishdagi trubalar devori orqali issiqlik miqdori.

σ_p — trubalarni issiqlik kuchlanishi, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

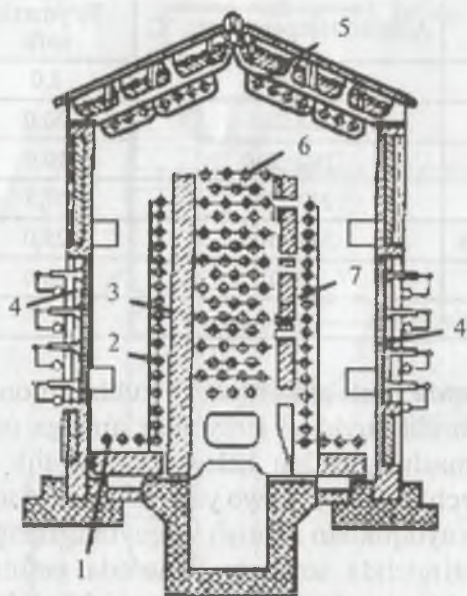
$\Delta t_{o'r}$ — nam va isitiladigan gazlardagi temperaturalarning o'rtacha logarifm farqi, $^{\circ}\text{C}$.

k_T — issiqlik o'tkazish koeffitsienti, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$.

Aslida σ_p qiymati 60000 dan to 160000 $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ oralig'ida bo'ladi; k_T esa 85–170 $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$.

Neft va neft mahsulotlarini isitishda alangasiz yonuvchi trubkasimon pechlar qo'llaniladi (6.19-rasm).

Pech ketma-ket ulangan panellar yig'indisidan tashkil topgan, panellar orasida issiqlikni izolyatsiyalovchilar o'rnatilgan, ular tashqi devor yuzasini taxminan 45°C temperaturagacha ushlab turadi. Xomashyo ketma-ket ulangan trubalar bo'ylab harakat qiladi. Dastlab u konvektiv kamerada joylangan 6 trubalardan o'tadi, so'ngra 2, 1, 5 radiat trubalarga keladi. Pech gaz yoqilg'isi yordamida ishlaydi, gaz gorelkalarga keladi, ular keramik prizma ko'rinishiga ega bo'lib, pech devorlariga mustahkamlanadi.



6.19-rasm. Alangasiz yonuvchi pech:

1, 2, 5 – radiant trubalar; 3, 7 – ichki devorlar; 4 – gorelka; 6 – konvektiv kamera trubalari.

Gorelkani gazsimon yoqilg'i bilan alangasiz yoqishda keramik plitkalar yallig'lanadi va radiant trubalar yuzasiga issiqlik tarqaladi. Yonishda hosil bo'ladigan tutun gazlari konvektiv kameradan o'tadi va konveksiya yo'li bilan o'z issiqligini qayta ishlashga kelayotgan xomashyoga beradi. Neftni qayta ishlash mahsulotlari,

asosan rektifikatsiya usuli yordamida turli xildagi rektifikatsiya kolonnalarida ajratiladi. Eng ko'p tarqalganlari barbotaj qalpoqli kolonnalar hisoblanadi. Neftni haydash atmosfera bosimida o'tkaziladi. Neftni haydashda hosil bo'lgan qoldiq mazutni ham fraksiyalarga ajratish mumkin. Mazutni haydash vakuumda olib boriladi, yuqori temperaturada uglevodorodlarning parchalinishini oldini olish uchun neftni haydashdagi ajralish temperaturasi va mahsulotlarni chiqishini 6.9-jadvaldan ko'rish mumkin.

6.9-jadval

Atmosfera — vakuum qurilmalarida komponentlar chiqimi

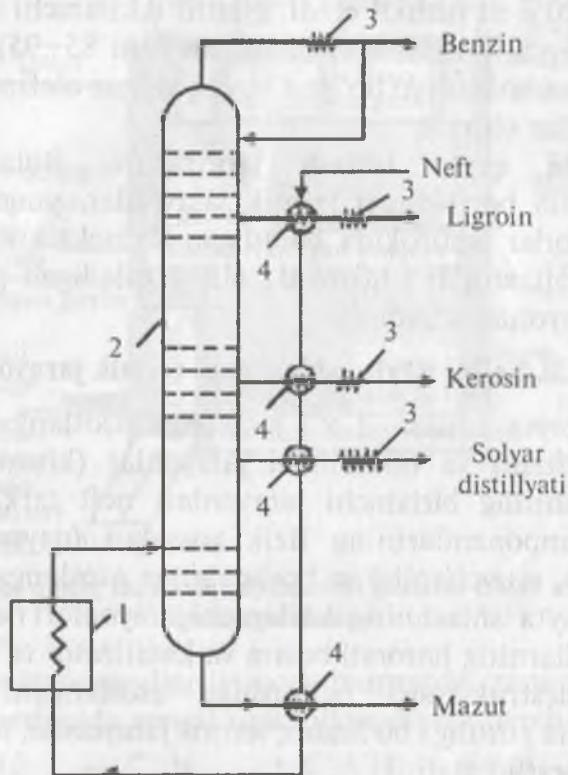
Komponentlar	Ajralish temperaturasi, °C	To'ymazin nefti	Ramashkin nefti
Gazlar	—	1,0	1,0
Benzin	62—180	20,0	18,6
Kerosin	180—240	10,0	9,5
Dizel yoqilg'isi	240—350	17,5	17,5
Moy distillyatlari	350—500	25,0	25,4
Qoldiq-gudron	500	25,0	26,5
Yo'qotishlar	—	1,5	1,5

Hozirgi vaqtda neft va mazut trubkasimon qurilmalarda haydaladi va bunda quyidagi jarayonlar amalga oshiriladi: xomashyo issiq almashtirgichdan kelayotgan issiqlik bilan isitiladi, trubkasimon pechlarda xomashyo yana isitiladi. Asosiy isitish hosil bo'lgan bug'ni suyuqlikdan ajratish va qayta ishlangan mahsulotni issiqlik almashtirgichda sovitish. Sanoatda neftni bir bosqichli va ikki bosqichli qurilmalarda qayta ishlashdan iborat. Bir bosqichli qurilmalarda atmosfera bosimida jarayon olib boriladi. Ikki bosqichli qayta ishlashda benzin ligroin, kerosin, gazoyl va mazut fraksiyasi olingandan so'ng, mazut fraksiyasini vakuumda haydab moy distillyati olinadi. Ikki bosqichli haydashni atmosfera bosimi va vakuumda haydash ham deyiladi. Bir bosqichli haydash qurilmasining ishlash sxemasi quyidagilardan iborat (6.20-rasm).

Neft nasos yordamida 4 issiqlik almashtirgich orqali 1 trubkasimon pechga yuboriladi. Bunda neft 170—175°C haroratgacha

isitiladi. Pech trubalarida neft nasos hosil qilgan bosim ostida bo'ladi. Trubasimon pechdan neft 300–350°C haroratda bug'suyuq holida 2 rektifikatsiya kolonnaning pastki qismiga yuboriladi. Bunda bosim kamayadi va fraksiyalarning bug'lanishi ro'y beradi hamda suyuq mazutdan ajraladi.

Bug' fraksiyalari rektifikatsiya kolonnaning yuqori qismida rektifikatsiyalanadi. Kondensatsiyalangan distillyat yig'iladi va qayta rektifikatsiyalashga yuboriladi. Kolonnaning yuqori qismidan benzin bug'lari 3 sovitgichda sovutiladi va suyuq holatga o'tadi.



6.20-rasm. Neftni haydash qurilmasi sxemasi.

Suyuq benzinning bir qismi kolonnani sug'orish uchun ishlatiladi. Ikki bosqichli qurilmalar ikkita bir xil bloklardan iborat bo'ladi. Birinchi blokda neft haydaladi, ikkinchi blokda esa mazut ajratiladi. Rektifikatsiya kolonnaqidagi mazut ajraladi

va trubkasimon pechga yuboriladi, pechda $400-420^{\circ}\text{C}$ gacha qizdiriladi, so'ngra vakuumda ishlovchi rektifikatsiya kolonnaga yuboriladi. Rektifikatsiya kolonnada moy distillyati ajratiladi, qoldiq qism — gudron qoladi.

Benzin fraksiyasi parafin va naften uglevodorodlaridan iborat. Benzinning oktan soni tarkibiga qarab 50 dan 78 ni tashkil etadi. Etil suyuqligini qo'shish natijasida oktan soni 87–95 ga oshadi.

Haydashdan chiqayotgan mahsulotlar miqdori va tarkibi neftning tabiiy tarkibiga bog'liq. Bunda, masalan benzinning miqdori 3–20% ni tashkil etadi. Neftni ikkilamchi qayta ishlash natijasida 45–50% mass benzin (oktan soni 85–95), neft kimyo sanoati uchun xomashyo bo'lgan suyuq va gaz olefinlar, aromatik uglevodorodlar olinadi.

Ikkilamchi qayta ishlash jarayonlari. Bularga: yuqori haroratda olib boriladigan termik jarayonlar, yuqori haroratda va katalizatorlar ishtirokida boradigan-termokatalitik jarayonlar va faqat katalizatorlar ishtirokida olib boriladigan past haroratli katalitik jarayonlar kiradi.

6.13. Neftni qayta ishlashdagi termik jarayonlar

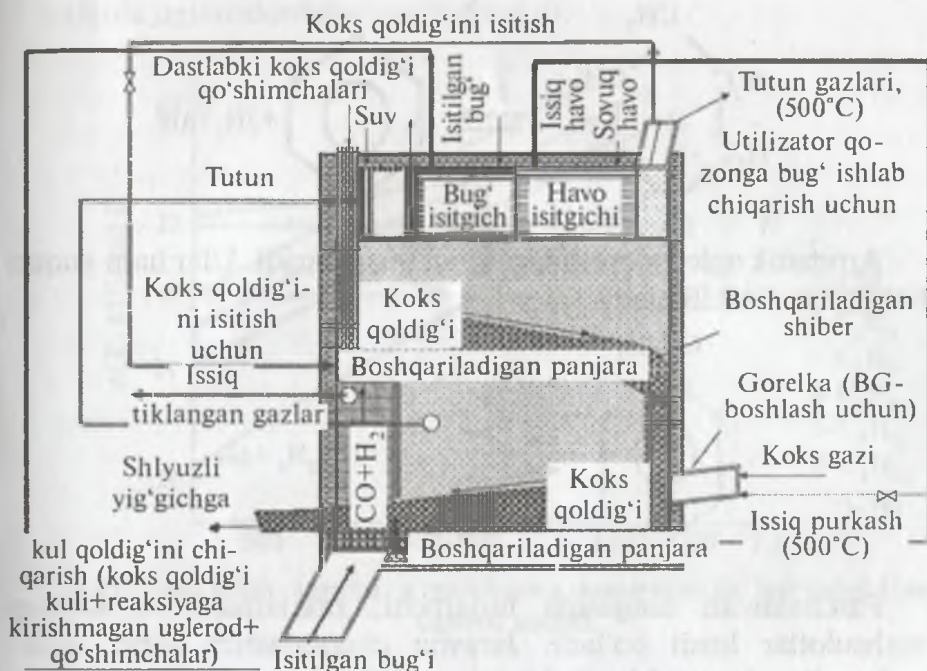
Neftni qayta ishlash 2 xil jarayonga asoslangan: birlamchi jarayonlar (fizik) va ikkilamchi jarayonlar (kimyoviy). Neftni qayta ishlashning birlamchi jarayonlari neft tarkibidagi ulge-vodorod komponentlarining fizik xossalari (qaynash harorati, kristallanish, eruvchanligi va boshqalar)ga asoslangan.

Neftni qayta ishlashning ikkilamchi jarayonlari neft tarkibidagi uglevodorodlarning harorati bosim va katalizator ta'sirida chuqur kimyoviy destruksiya uchrashiga asoslangan. Ikkilamchi jarayonlar 3 ta guruhga bo'linadi; termik jarayonlar, termokatalitik va past haroratli katalitik.

Qaytaruvchi gaz po'kak temir olishda domna pechida va kimyoviy sintezlarda qo'llaniladi. 6.21-rasmda uzluksiz ravishda issiq qaytaruchi gazni olish texnologiyasining sxemasi berilgan.

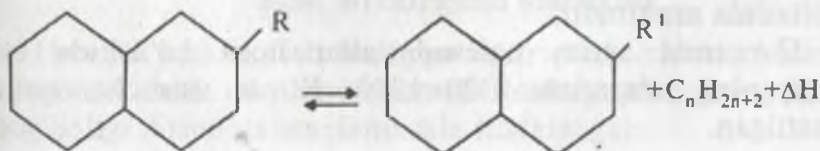
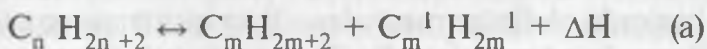
Termik jarayonlar. Bu jarayonlar quyidagi usullarni o'z ichiga oladi: 1) yuqori bosimda (2,0–5,0 MPa) suyuq xomashyoni termik krekinglash. Bunda gaz va suyuq mahsulotlar hosil

bo'ladi; 2) yuqori bo'lmagan bosimda (0,5 MPa gacha) og'ir qoldiqni yoki yuqori aromatik og'ir distillatni kokslab koks, gaz va suyuq mahsulotlar olish; 3) pirolis-suyuq yoki gazsimon xomashyoni past bosimda (0,2–0,3 MPa) yuqori haroratda krekninglab to'yinmagan uglevodorodga boy bo'lgan gaz, suyuq mahsulotlar olish. Harorat 450–900°C gacha bo'ladi.

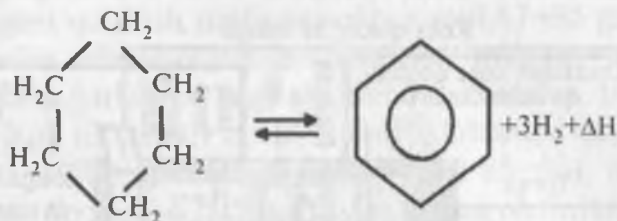


6.21-rasm. Koks qoldig'idan issiq qaytaruvchi gazlarni ishlab chiqarish jihozlarning chizmasi.

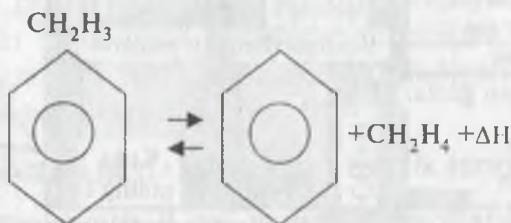
Parafin uglevodorodlar yuqori haroratda zanjir uzilishi va degidrolash natijasida yengil uglevodorodlarga parchalanadi:



Reaksiyalardan ko‘rinib turibdiki, parchalanish natijasida parafin va olefin uglevodorodlar hosil bo‘ladi. (a) va (b) reaksiyalar yig‘indi reaksiyalar hisoblanadi. Aslida krekinglash zanjir mexanizmida boradi. Yuqori haroratda siklik uglevodorodlar degidrogenlanib aromatik uglevodorodlar, masalan siklogeksandan benzol hosil bo‘ladi.



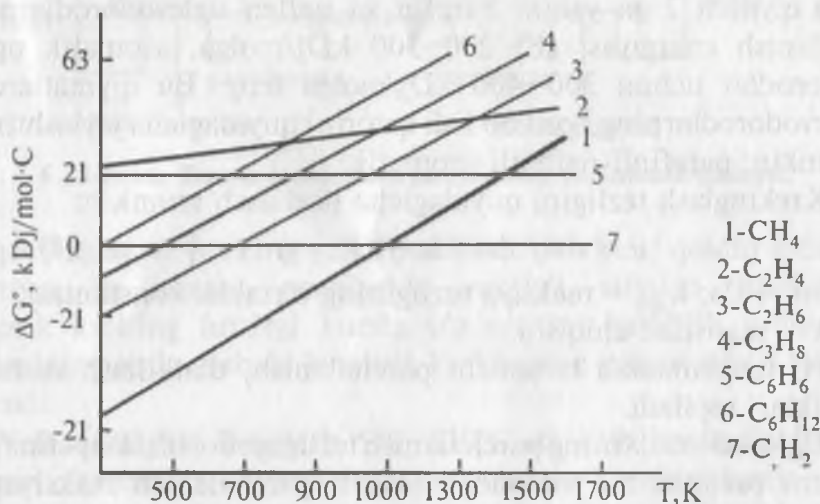
Aromatik uglevodorodlar turg‘un hisoblanadi. Ular ham yuqori haroratda dialkillanadi:



Parchalanish natijasida birlamchi, ikkilamchi va keyingi mahsulotlar hosil bo‘ladi. Jarayon chuqurlashib borib, uglevodorodlarning zichlanib borish reaksiyasi ketadi. Bu esa koks olish uchun manba hisoblanadi. Krekinglashda hosil bo‘lgan to‘yinmagan uglevodorodlar turli termik o‘zgarishga uchraydi. Qanday mahsulotlar hosil bo‘lishi haroratga bo‘g‘liqdir. 500°C gacha va yuqori bosimda olefinlar polimerlanadi. Yuqori harorat va past bosimda olefinlar parchalanadi va qisman aromatik uglevodorodlarga kondentsatlanadi. Termodinamik jihatdan ketishi mumkin bo‘lgan reaksiyalarni aniqlash krekinglash mahsulotlarini tavsiflashda muhimdir.

6.22-rasmda ayrim uglevodorodlar hosil bo‘lishida erkin energiyaning o‘zgarishi 300–1200 K da turlicha bo‘lishi ko‘rsatilgan.

Bu ma'lumotlar uglevodorodlarning nisbiy barqarorligini aniqlab beradi. Haroratning oshishi uglevodorodlarning barqarorligini pasaytiradi. 20-rasmdan ko'rinib turibdiki, metan barcha haroratda boshqa birikmalarga qaraganda barqarordir. Parafin uglevodorodlarning termik barqarorligi yuqori gamologlariga o'tgan sari kamayib boradi. Qizdirish natijasida 1-navbatda uzun zanjirli uglevodorodlar parchalanadi.



6.22-rasm. Erkin energiya o'zgarishining temperaturaga bog'liqligi (1mol uglerod uchun).

Harorat oshishi bilan uzilish joyi zanjir chetiga suriladi va qisqa zanjirli barqaror uglevodorodlar hosil bo'ladi. Ammo 820 K dan yuqorida metan ham uglerod va vodorodga parchalanadi. Shunday qilib, past haroratda (500 K dan past) metan va naften uglevodorodlar barqaror, yuqori haroratda esa aromatik va olefinlar barqaror bo'ladi. Shuning uchun yuqori haroratda krekinglash mahsulotlarida bu uglevodorodlar miqdori yuqori bo'ladi.

6.14. Krekinglash kinetikasi

Harorat krekinglash tezligiga ta'sir etadi, chunki krekinglash jarayoni kinetik maydonda boradi. Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi Arrhenius tenglamasida ifodalangan:

$$k = k_0 e^{-E/(RT)} \quad (1)$$

logarifmlansa:

$$2,3 \lg(k_2 / k_1) = E / R * (1 / T_1 - 1 / T_2) \quad (2)$$

hosil bo'ladi.

(2) tenglamadan harorat koeffitsienti β ni topish mumkin:

$$\beta = k_T + 10 / (kT) \quad (3)$$

β qiymati 2 ga yaqin. Parafin va naften uglevodorodlarning faollanish energiyasi (E) 200–300 kDj/molga, aromatik uglevodorodlar uchun 300–400 kDj/molga teng. Bu qiymatlardan uglevodorodlarning hosil bo'lish qatorini quyidagicha joylashtirish mumkin: parafinli-naftenli-aromatik.

Krekinglash tezligini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$v = dx / d\tau = k_{o'r} t(1 - x) \quad (4)$$

bu yerda; $k_{o'r}$ – reaksiya tezligining o'rtacha konstantasi;
 x – mahsulot chiqishi;

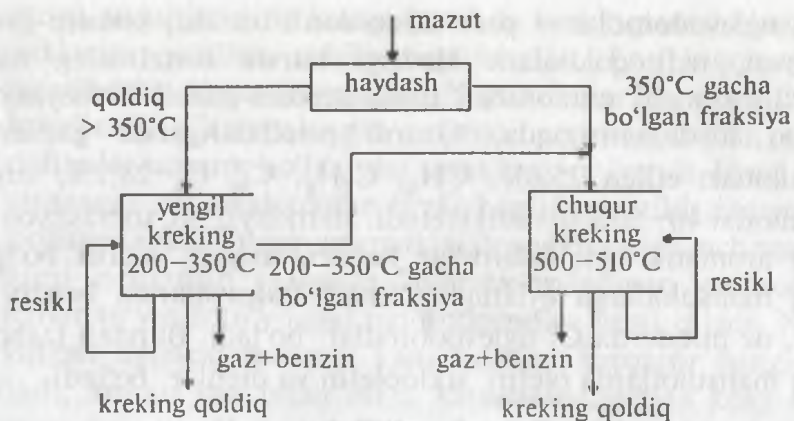
(4) tenglamadan birlamchi parchalanish, dialkillash reaksiya tezliklari topiladi.

Uglevodorodlarning parchalanish tezligiga bosim ta'sir etmaydi. Bosim berilishi bir tomondan teskari parchalanish reaksiyasini gaz mahsulotlari chiqishi tomon siljitsa, 2-tomondan ikkilamchi reaksiyalarning ketishiga, og'ir mahsulotlar hosil bo'lishiga olib keladi.

6.15. Termik kreking

4–5 MPa bosim ostida 350–550°C da olib boriladi. Natijada benzin, gazlar va kreking qoldiq olinadi. Mazutni termik krekinglash jarayonining funksional sxemasi quyida keltirilgan:

Sxemadan ko'rinib turibdiki, uglevodorodlarning termik barqarorligi turlicha bo'lgani uchun yengil fraksiyalar yuqori haroratda krekinglansa og'ir fraksiyalar esa past haroratda krekinglanadi. Jarayon uchun olingan homashyo avval trubkali pechlarda qizdirilib, so'ng kreking mahsulotlari rektifikatsiyalanadi. Natijada masalan, Romashkin neftning mazutini krekinglab benzin 19,7%, gazlar 3,5%, kreking qoldiq 66,3% (qolgani



6.23-rasm. Termik krekinglash jarayonining funksional sxemasi.

yo'qotilishlar va kreking gazoil) olinadi. Kreking qoldiq elektrostantsiya va sanoat pechlarida yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Termik kreking hozirgi kunda o'z o'rnini katalitik krekingga almashtirmoqda. Sababi katalitik krekingdan yuqori sifatli benzin olinadi.

Neft qoldig'ini kokslash 510–530°C da olib boriladi. Bunda yuqori haroratda uglevodorodlar chuqur krekinglanib ko'p miqdorda uglerodga boy koks va gasoil, benzin, gaz hosil bo'ladi. Masalan, Tatariston Romashkin nefti gudronini 533°C krekinglash natijasida 10,1% gaz, 12% benzin, 63% gasoil, 14% koks hosil bo'ladi. Yo'qotishlar 0,9% ni tashkil etadi.

Kokslashdan maqsad yuqori sifatli koks olishdir. Chunki undan elektrod, karbid va uglerodsulfid olish ehtiyoji kundankunga ortib bormoqda.

Piroliz — termik jarayonning yanada chuqurlashtirilgan ko'rinishi bo'lib, 700–900°C da atmosfera bosimiga yaqin olib boriladi. Pirolizlashdan maqsad gazsimon to'yinmagan uglevodorodlarni, asosan etilen va pronilen olishdir. Gaz bilan bir qatorda aromatik birikmalar — benzol, toluol, ksilol tutuvchi smola olinadi.

Piroliz uchun turli xil xomashyolar ishlatiladi. Bular: gazsimon uglevodorodlar — etan, propan, butan va ularning aralashmasi,

suyuq uglevodorodlar — past oktan sonli benzin, kerosin-gasoil fraksiyasi, neft qoldiqlari. Hozirgi kunda benzinning narxi ko'tarilib borishi munosabati bilan kerosin-gazoil fraksiyasidan ko'proq foydalanilmoqda. Gazoil pirolizlanganda gazsimon mahsulotlar: etilen 25,6%, CH_4 , C_2H_6 , C_3 , C_4 —28,2%, suyuq mahsulotlar 40—50% ni tashkil etadi. Shunday qilib, xomashyoning yarmi aromatik uglevodorodlar konsentratsiyasi yuqori bo'lgan suyuq mahsulotlarga aylanadi. Yengil fraksiyalarida benzol va toluol, oz miqdorda C_8 uglevodorodlar bo'ladi. Bundan tashqari suyuq mahsulotlarda olefin, sikloolefin va dienlar bo'ladi.

6.16. Termokatalitik jarayonlar

Bu jarayon katalizatorlar ishtirokida yuqori haroratda olib boriladi. Termokatalitik jarayonlar 3 xil usulda amalga oshiriladi:

- 1) katalitik kreking;
- 2) katalitik reforming;
- 3) gidrogenlash jarayonlari.

Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, katalizator ishtiroki krekinglash reaksiyasining faollanish energiyasini kamaytirib beradi. Shuning uchun katalitik kreking tezligi termik kreking tezligiga qaraganda yuqori bo'ladi. Masalan, naftenlarning katalitik krekingi termikka qaraganda 500—4000 marta tez ketadi. Katalizator sifatida g'ovakli yuqori adsorbsion xossaga ega bo'lgan sintetik alyumosilikatlar ishlatiladi.

Kataliz jarayoni quyidagi asosiy bosqichlardan iborat: dastlabki moddalarning katalizator sirtiga diffuziyasi va adsorbsiyasi, katalizator g'ovaklarida oraliq kompleks hosil bo'lishi, kreking mahsulotlarining hosil bo'lishi, katalizator sirtidan kreking mahsulotlarining desorbsiyasi va ularning g'ovakdan tashqariga diffuziyasi. Katalizatorida boradigan kimyoviy jarayonlar zanjir reaksiyalari kabi boradi. Bir vaqtning o'zida uglevodorodlarining gomogen termik parchalanishi sodir bo'ladi. Termokatalitik jarayonda nazorat qilinuchi bosqich bu uglevodorodlarning katalizator g'ovaklariga adsorbsiyasidir. Shuning uchun ugle-

vodorod guruhlarining ketma-ketlikda krekinglanishi katalizator g'ovaklariga yutilish qobiliyatiga bog'liq. Eng barqaror uglevodorodlar bu tarmoqlanmagan N-parafinlar va aromatik uglevodorodlardir. Tarmoqlangan aromatli uglevodorodlar, olifenlar va naftenlar beqaror bo'lib, ular oson krekinglanadi. Hosil bo'lgan to'yinmagan uglevodorodlar C—C bog'idan uzilib izomerlanadi va polimerlanadi. Yana aromatlanish reaksiyasiga uchraydi. Eng mihimi zichlanish reaksiyasida hosil bo'ladigan vodorod bilan olifenlar to'yinib to'yingan uglevodorodlar hosil qiladi. Natijada to'yingan uglevodorodlarni kam tutgan barqaror benzin hosil bo'ladi, ammo shu bilan birga katalizator sirtida koks qoldig'i yuzaga keladi. Naften uglevodorodlar ham alyumosilikatlar ishtirokida degidrolanib, C—C bog' uziladi va benzinning oktan sonini oshiruvchi aromatik birikmalar hosil bo'ladi. Parafin uglevodorodlar to'yingan va to'yinmagan birikmalarga parchalanadi.

Katalitik krekinglash jarayoni kinetikasi termik krekinglash kabi ifodalanadi.

6.17. Katalitik krekinglash

Katalitik kreking natijasida yuqori oktanli benzinlar, yengil gazoyl, S_3 — S_4 uglevodorod gazlari olinadi (to'yingan va to'yinmagan mahsulotlar aralashmasi).

Katalitik kreking jarayonining maqsadi oktan soni 90—92% bo'lgan yuqori sifatli benzin olishdir. Katalitik krekingda, asosan butan-butilen fraksiyasidan iborat gazlar hosil bo'ladi. Katalitik kreking natijasida olingan gazoyldan saja va naftalin, og'ir gazoyldan esa yuqori sifatli «ignasimon» koks olinadi. Katalitik kreking jarayonida uglevodorodlarni parchalanishi alyumosilikat katalizatorlari ishtirokida sodir bo'ladi. Bu katalizatorlar ishtirokida parchalanish reaksiyasi ionli mexanizm asosida sodir bo'ladi. Termik kreking esa erkin radikal mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi.

Katalitik krekinglash neft mahsulotlarini katalizatorlar ishtirokida 490—540°C da oktan soni 90—92 ga teng bo'lgan yuqori sifatli benzin olishda amalga oshiriladi. Sanoatda katalizatorlar

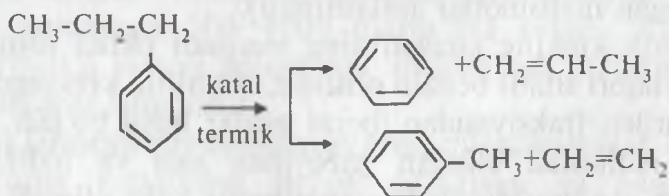
sifatida sintetik alyumosilikatlar kristall seolit ko'rinishda ishlatiladi. Katalitik kreking eng ko'p ishlab chiqaruvchi kimyoviy jarayondir. Asosiy maqsadi bu yuqori oktan sonli benzin va muhim siqilgan gazlar olishdir.

Xomashyo sifatida 3600°C dan yuqori qaynovchi fraksiya qo'llanadi. Hozirgi kunda xomashyoni uzluksiz qayta ishlash usullari qo'llaniladi. Zamonaviy uskunalarda chuqur vakuumli gazoylni ($540-6200^{\circ}\text{C}$ da qaynovchi) qayta ishlash usullari yo'lga qo'yilgan.

Mahsulot chiqishi bo'yicha eng yaxshi ko'rsatkichni alkan va naften uglevodorodli xomashyolari beradi. Polisiklik aromatik uglevodorod va smola xomashyolari kreking sharoitida kam benzin, ko'p og'ir fraksiyalar va koksni beradi.

Neftning og'ir hamda qoldiq fraksiyalari tarkibidagi getero-organik va metallorganik birikmalari krekinglash katalizatorlarini qaytmas zaharlaydi. Buning oldini olish maqsadida xomashyo katalitik gidrolanadi, tozalanadi.

Alkilaromatik uglevodorodlarni katalitik krekinglash termik krekingdan farq qiladi. Bunda alkil zanjiri uzilmaydi, balki dealkillash natijasida aromatik uglevodorod va olefin hosil bo'ladi. N-propilbenzolni katalitik krekingi natijasida benzol va propilen, termik krekingda esa toluol va etilen hosil bo'ladi:



Katalitik kreking jarayoniga quyidagi asosiy omillar ta'sir etadi: katalizator xossasi, xomashyo sifati, temperatura, katalizator va xomashyoni o'zaro ta'sir vaqti, katalizatorni qo'llash muddati.

Katalitik kreking jarayonining sanoat qurilmalari bir necha turga bo'linadi:

1) harakatchan qatlamdan iborat yirik granulalangan katalizatorli (o'rtacha o'lchami 2–5 mm);

2) poroshoksimon katalizator qatlamli (120–150 mkm);

3) to'g'ri reaktorli (lift turidagi).

Sanoatda eng ko'p qo'llaniladigan usullardan biri 2-usuldir. Bu usulni flyuid jarayon deyiladi. Bu jarayonda mikrosferik katalizator qo'llaniladi, u havo yoki bug'da muallaq holatda turadi.

Mikrosferik katalizator ishtirokida, ya'ni flyuid kreking jarayonining texnologik sxemasi bilan tanishamiz (6.24-rasm).



6.24-rasm. Flyuid kreking jarayoni reaksiya tarmog'i sxemasi:

1 – reaktor; II – regenerator; 1, 5 – siklonlar; 2 – katalizator trubalari; 3, 7 – taqsimlash panjaralari; 4 – oqim trubasi; 6 – ko'taruvchi moslama.

Bu jarayonda 1 reaktor 2 regenerator bilan ustma-ust joylashgan bo'ladi, kolonnaning balandligi 60–70 metrdan iborat. Markaziy ko'targich 6 yordamida issiq havo oqimi kokslangan katalizator II regeneratorga chiqariladi. U yerga koksnı tushirish uchun 3 taqsimlanish panjaralari orqali isitilgan havo yuboriladi. Regeneratorni sovitish uchun sovuq suvdan foydalaniladi, hosil bo'lgan bug' shu ishlab chiqarishda texnologik maqsadlar uchun ishlatiladi. Is gazlari bilan qo'shilib chiqqan katalizator zarrachalari 1-siklon yordamida ajratiladi va ular 2 truba orqali orqaga

qaytariladi. Tozalangan katalizator 4 truba orqali 1 reaktorga yuboriladi, u yerda 7 taqsimlovchi panjaralar orqali uglevodorod xomashyosi bug'leri ham keladi. Kreking mahsulotlari 5 siklondan o'tadi, u yerda ular katalizator zarrachalaridan ajratiladi va keyingi ishlab chiqarish bosqichiga yuboriladi. Ishlatilgan katalizatorga suv bug'i yordamida ishlov beriladi, so'ngra uni qayta tiklash uchun yuboriladi.

Turli kreking va piroliz jarayonlarida olinadigan gazlar tarkibiy jihatdan bir-biridan farq qiladi. Ularni uch guruhga ajratish mumkin:

1. Tarkibida C_3 va C_4 uglevodorodlar ko'p, lekin etilen kam bo'lgan termik va katalitik kreking gazlari. Ulardan propilen va butenlar olinadi.

2. Piroliz gazlari, ulardan etilen va propilen ajratiladi.

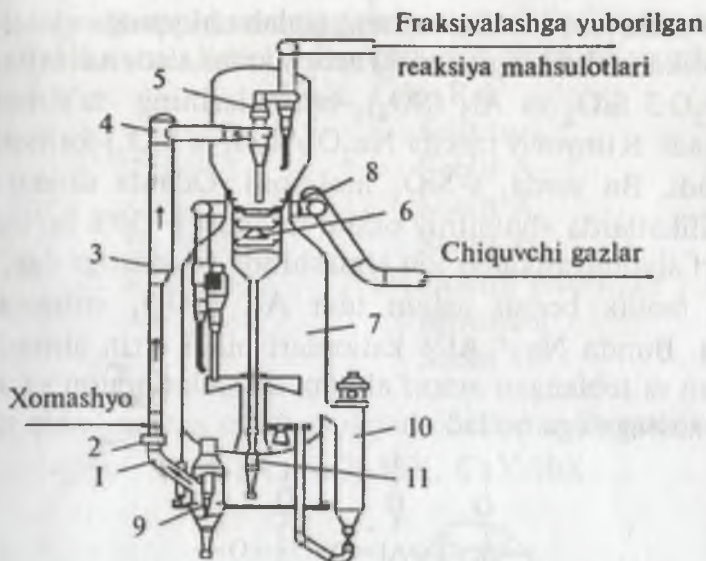
3. Suyuq neft mahsulotlarini piroliz gazlari. Ularning tarkibida C_2-C_4 olefinlar ko'p bo'ladi.

Katalitik krekingda seolitli katalizatorlarni qo'llash natijasida qo'zg'aluvchan kukunsimon katalizator qatlamli katalitik krekingning yangi texnologiyasi yaratildi. Ushbu texnologiya 1980-yillarning boshlarida sanoatga tatbiq etildi.

Hozirda eng ko'p tarqalgan katalitik kreking qurilmalari «Kellog» firmasi qurilmalari hisoblanadi (6.25-rasm).

Ushbu qurilma vakuum-gazoyllari va mazutni yuqori sifatli mahsulotga aylantiradi. 1 truboprovodda tiklangan katalizator bilan xomashyo aralashtiriladi. Xomashyo 2 changlatgich orqali 3 reaktorga yuboriladi, u yerda katalitik kreking jarayoni sodir bo'ladi. Gaz mahsulotli aralashma 4-birlashtiruvchi truboprovod va 5 siklon orqali o'tadi va rektifikatsiya kolonnasiga ajratish uchun yuboriladi.

Kokslangan katalizatorlardan ikki bosqichli desorber 6 da suyuq neft mahsulotlari ajratiladi, so'ngra katalizator regenerators 7 da regeneratsiyalanadi. Regeneratsiya gazlari siklonlarda katalitik changdan ajratiladi va 8-kamera orqali atmosferaga chiqariladi. Toza katalizator 9 va 10 kranlar orqali beriladi. Temperaturani optimallashtirish uchun katalizator sovutiladi.



6.25-rasm. «Kellog» firmasi tomonidan ishlab chiqilgan katalitik kreking reaktor-regenerativ bloki qurilmasi:

- 1 – yon chiquvchi moslama; 2 – kengaytiruvchi mufia; 3 – vertikal lift-reaktor; 4 – bug' chiquvchi moslama; 5 – yopiq siklonlar sistemasi; 6 – ikki bosqichli desorber; 7 – regenerator; 8 – tutovchi gazlar uchun ichki kollektor; 9, 10 – katalizator uchun probkali kranlar, 11 – zich fazada katalizatorni sovitish joyi.

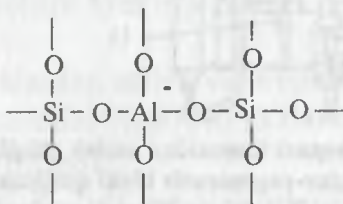
6.18. Krekinglash katalizatorlari

Zamonaviy yirik ishlab chiqarish korxonalarida ayniqsa katalitik krekinglash jarayonida qo'llaniladigan katalizatorlar yuqori haroratga ($500\text{--}800^{\circ}\text{C}$) to'xtovsiz yoki mavhum qaynash rejimi talablariga javob beradigan hamda yuqori faollikka, tanlanganlikka va haroratga chidamli, oson tiklanishli kabi xossalarga ega bo'lishi kerak. Bu talablarning barchasini o'zida mujassamlashtigan sanoat katalizatorlari murakkab ko'p tarkibli sistmadan iborat bo'ladi: 1) tashuvchilar (matritsa); 2) faol seolit; 3) faol va faol bo'lmagan qo'shimchalar (promotorlar).

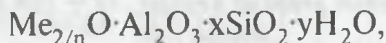
1. Tashuvchilar sifatida hozirgi paytda sintetik amorf alyumosilikatlar ishlatiladi. Ular yuqori solishtirma sirtga, krekinglanuvchi xomashyoning yirik molekullari sig'a oladigan darajada yuqori g'ovaklikka ega bo'ladi.

Seolit tashuvchi katalizatorlarni ishlab chiqqunga qadar amorf alyumosilikatlar krekinglanuvchi asosiy katalizator rolini bajargan. Ular $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ va $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmalarining ta'sirlashuvida sintezlanadi. Kimyoviy tarkibi $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2)$ formula bilan ifodalanadi. Bu yerda, $x\text{-SiO}_2$ mol soni. Odatda sanoat amorf alyumosilikatlarda alyuminiy oksidi miqdori 6–30% bo'ladi.

Amorf alyumosilikatlar ion almashinuv xossalariga ega, ularga katalitik faollik berish uchun ular $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmasi bilan ishlanadi. Bunda $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}$ kationlari bilan o'rin almashinadi. Quritilgan va toblangan amorf alyumosilikatlar praton va aproton kislotali xossaga ega bo'ladi.



2. Krekinglash katalizatorlarining faol komponenti bo'lgan seolit kristall strukturaga ega quyidagi formula bilan ifodalanadi:



bu yerda; n — Me kationi valentligi;

x — kremniy va alyuminiy oksidlarning mol nisbatlari;

y — suvning mol soni.

Hozirgi kunda tabiiy va sintetik seolitlarning bir necha o'nlab turlari mavjud. Ular bir-biridan struktura tuzilishi bilan farq qiladi. Seolit strukturasi ko'plab bo'shliqlar soni, bir-biri bilan bog'langan mikrokanallar orqali xarakterlanadi. Bo'shliqlar diametri kanallarga qaraganda katta bo'ladi. Masalan, shabazit turidagi siolitda 11,4Å diametrli $3 \cdot 10^{20}$ bo'shliq bo'lib, har bir bo'shliqqa 24 ta suv molekulasiga sig'adi. Kanallar diametri 4,9Å ga teng. Qizdirilganda seolitdagi suv chiqib ketib yacheykali struktura hosil bo'ladi. Seolitning solishtirma yuzasi 700–1000 m²/g ga teng. Suvsizlantirilgan seolit yacheykalari o'lchoviga qarab molekular tanlab yutiladi. 4Å diametrli seolit kanaliga n- uglevodorodning $\approx 4,9\text{Å}$ diametrli molekulasiga adsorbsialana olmaydi.

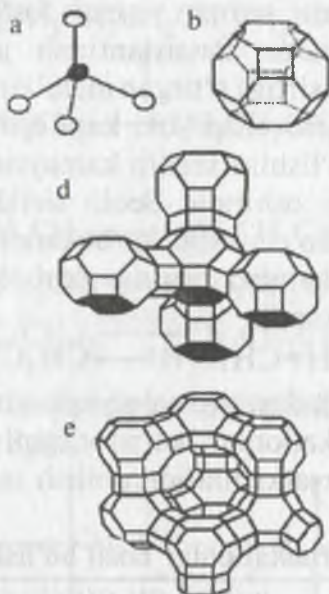
Sintetik seolit strukturasi turlari lotin alfaviti bilan nomlanadi harfdan oldin metall kationining kimyoviy formulasi yoziladi.

CaX, LaY, ReY

Yoki	Selit turi	x
	Seolit A	1,8–2,0
	Seolit X	2,3–3,0
	Seolit U	3,0–6,0
	Erionit (seolit T)	6,0–7,0
	Mordenit	8,3–10,7
	Seolit L	10,0–35,0

Chet elda harfdan oldin molekula diametri ko'rsatiladi.

CaA-5A, NaX-13X, CaX-10X



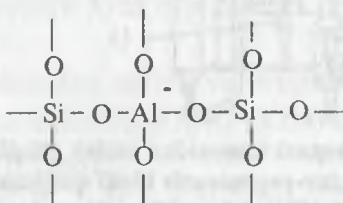
6.26-rasm. Fojazit turidagi seolitlarning tuzilishi:
a – tetraedr; b – sodalitli katak; g – elementar katak.

Seolitlar toza holatda mexanik mustahkam emas, shuning uchun ular sanoatda tashuvchi bilan birgalikda qo'llaniladi.

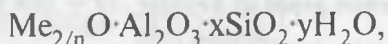
3. Qo'shimchalar katalizatorlarning fizik-kimyoviy va mexanik xossalarini yaxshilab beradi. Seolit tashuvchi alyumosilikatli

Seolit tashuvchi katalizatorlarni ishlab chiqqunga qadar amorf alyumosilikatlar krekinglanuvchi asosiy katalizator rolini bajargan. Ular $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ va $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ eritmalarining ta'sirlashuvida sintezlanadi. Kimyoviy tarkibi $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2)$ formula bilan ifodalanadi. Bu yerda, $x\text{-SiO}_2$ mol soni. Odatda sanoat amorf alyumosilikatlarda alyuminiy oksidi miqdori 6–30% bo'ladi.

Amorf alyumosilikatlar ion almashinuv xossalariga ega, ularga katalitik faollik berish uchun ular $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ eritmasi bilan ishlanadi. Bunda $\text{Na}^+ \text{Al}^{3+}$ kationlari bilan o'rin almashinadi. Quritilgan va toblangan amorf alyumosilikatlar praton va aproton kislotali xossaga ega bo'ladi.



2. Krekinglash katalizatorlarining faol komponenti bo'lgan seolit kristall strukturaga ega quyidagi formula bilan ifodalanadi:



bu yerda; n – Me kationi valentligi;

x – kremniy va alyuminiy oksidlarning mol nisbatlari;

y – suvning mol soni.

Hozirgi kunda tabiiy va sintetik seolitlarning bir necha o'nlab turlari mavjud. Ular bir-biridan struktura tuzilishi bilan farq qiladi. Seolit strukturasi ko'plab bo'shliqlar soni, bir-biri bilan bog'langan mikrokanallar orqali xarakterlanadi. Bo'shliqlar diametri kanallarga qaraganda katta bo'ladi. Masalan, shabazit turidagi siolitda 11,4Å diametrli $3 \cdot 10^{20}$ bo'shliq bo'lib, har bir bo'shliqqa 24 ta suv molekulasiga sig'adi. Kanallar diametri 4,9Å ga teng. Qizdirilganda seolitdagi suv chiqib ketib yacheykali struktura hosil bo'ladi. Seolitning solishtirma yuzasi 700–1000 m²/g ga teng. Suvsizlantirilgan seolit yacheykalari o'lchoviga qarab molekular tanlab yutiladi. 4Å diametrli seolit kanaliga n- uglevodorodning $\approx 4,9\text{Å}$ diametrli molekulasiga adsorbsialana olmaydi.

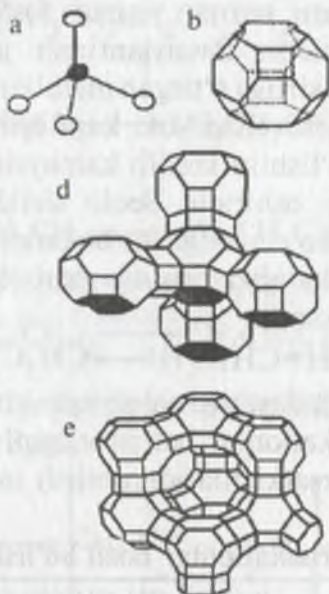
Sintetik seolit strukturasining turlari lotin alfaviti bilan nomlanadi harfdan oldin metall kationining kimyoviy formulasi yoziladi.

CaX, LaY, ReY

Yoki	Selit turi	x
	Seolit A	1,8–2,0
	Seolit X	2,3–3,0
	Seolit U	3,0–6,0
	Erionit (seolit T)	6,0–7,0
	Mordenit	8,3–10,7
	Seolit L	10,0–35,0

Chet elda harfdan oldin molekula diametri ko'rsatiladi.

CaA-5A, NaX-13X, CaX-10X

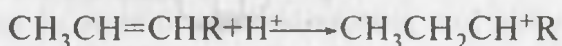


6.26-rasm. Fojazit turidagi seolitlarning tuzilishi:
 a – tetraedr; b – sodalitli katak; g – elementar katak.

Seolitlar toza holatda mexanik mustahkam emas, shuning uchun ular sanoatda tashuvchi bilan birgalikda qo'llaniladi.

3. Qo'shimchalar katalizatorlarning fizik-kimyoviy va mexanik xossalarini yaxshilab beradi. Seolit tashuvchi alyumosilikatli

katalizatorlar qo'shimchalarsiz sanoat katalizatorlariga qo'yilgan talablarini to'liq bajara olmaydilar. Chunki ular faqat kislotali faollikga ega. Kokslash jarayonidan so'ng krekinglash katalizatorlari regeneratsiyalanishi uchun oksidlanish, qaytarilish reaksiyalarini tezlatuvchi metall markazlarga ega bo'lishi kerak. Hozirgi paytda krekinglash katalizatorlariga faollikdan tashqari ishqalanishga chidamlilik, mexanik mustahkam, xomashyo tarkibidan metallarning zaharlanish ta'siriga uchramasligi va ekologik toza bo'lish kabi talablar qo'yilgan. Promotorlar sifatida ko'pincha platina (<0,1 % miqdorda) qo'shiladi. Platina qo'shilgandan maqsad katalizator sirtida hosil bo'ladigan koks regeniratsiyada to'liq CO₂ ga aylanishi va CO hosil bo'lishning oldini olishdir. Bundan tashqari xomashyo tarkibidagi katalizatorni zaharlovchi metall qo'shimchalarni faolsizlantirish uchun surma vismut fosfor qalayning organik komplekslari qo'shiladi. Passivlantirish jarayonining mohiyati shundaki katalizator sirtiga o'tirgan metallar noaktiv holatga o'tadi. Passivatorlar suvga eruvchan yoki kam eruvchan bo'lib ular koks va vodorod hosil bo'lishini keskin kamaytiradi, unumdorligini va mahsulot chiqishini oshiradi. Seolit sirtida uglevodorodlarning hosil bo'lishi zanjir ko'rinishida karbokation mexanizmiga boradi. Barcha jarayonlar katalizatorning gidrooksil guruhdagi proton hujumi bilan boshlanadi:



Karbokationlar judayam reaksiyaga kirishuvchan birikmalar hisoblanadi. Karbokationlar barqarorligini ularning hosil bo'lish issiqlik miqdori ko'rsatkichlaridan bilish mumkin.

6.10-jadval

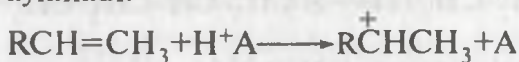
Karbokationlar hosil bo'lish issiqligi

CH ₃ ⁺	1097	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺	883
CH ₃ CH ₂ ⁺	955	CH ₃ CH ₂ C ⁺ HCH ₃	812
CH ₃ CH ₂ CH ₂ ⁺	917	(CH ₃) ₃ C ⁺	737
CH ₃ C ⁺ HCH ₃	833	(CH ₃) ₂ CCH ₂ ⁺	8.3

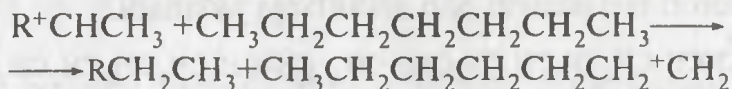
Krekinglash jarayonida uglevodorodlar krekinglanishi bilan bir qatorda alkillanish, izomerlanish, polimerlanish, gidrolanish va dealkillanish reaksiyalariga uchraydi.

6.19. Alkanlarning aylanishi

Alkanlarning bir qismi avval termik krekingga uchraydi so'ng hosil bo'lgan olefinlar katalizator protonini birlashtirib olib karbokationga aylanadi:

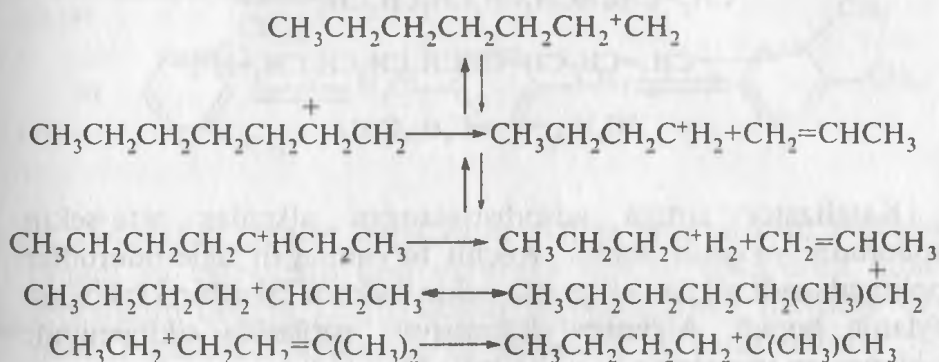


Hosil bo'lgan karboniy ioni alkandan gidrid ionini uzadi.

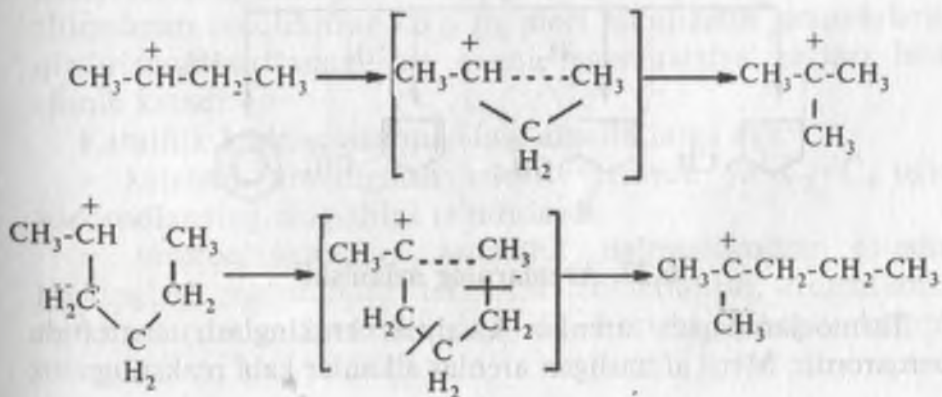


Shu tariqa zanjir reaksiya ketadi.

Aylanishlar quyidagi sxemalar bo'yicha boradi.



Izomerlanish reaksiyasi uchun oraliq siklik birikmalar hosil bo'lish mexanizmi berilgan.

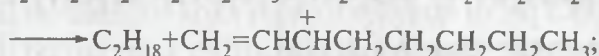
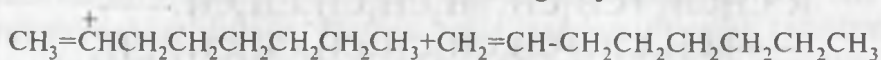


6.20. Alkenlarning aylanishi

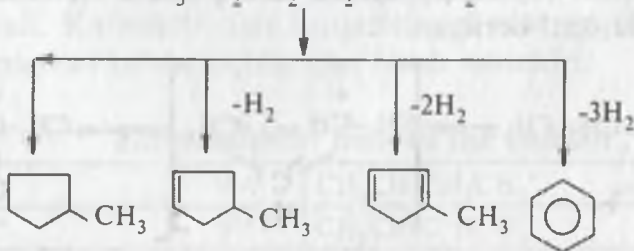
Alkenlar alkanlarga qaraganda oson krekinglanadi. Alkenlardan karbokationlar oson hosil bo'ladi.



Kislotali katalizator ishtirokida alkenlarning bir qismi vodorodni yo'qotib polito'yinmagan birikmalar, qolgan qismi esa vodorod birlashtirib olib alkanlarga aylanadi.



Katalizator sirtiga adsorbsiyalangan alkenlar asta-sekin vodorodni yo'qotib boradi. Kuchli to'yinmagan uglevodorodlar polimerlanadi, sikllanadi va asta-sekin vodorod bilan birikib koksga aylanib boradi. Alkenlar siklizatsiyasi natijasida siklopentan, siklopenten va arenlar hosil bo'ladi. Masalan:

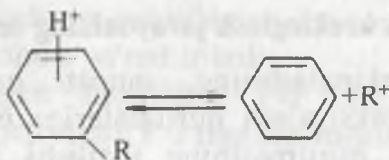


6.21. Arenlarning aylanishi

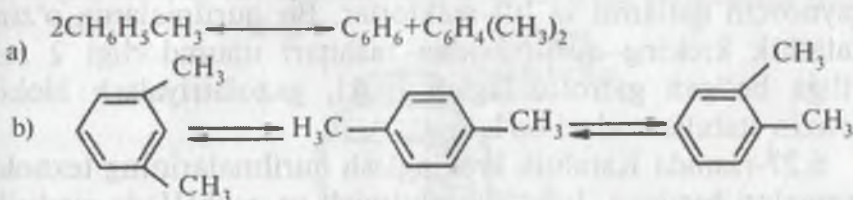
Tarmoqlanmagan arenlar katalitik krekinglash sharoitida barqarordir. Metil almashgan arenlar alkanlar kabi reaksiyaga tez

kirishadi. Zanjirida 2 va undan ortiq uglerod tutgan alkil arenlar alkenlar kabi krekinglanadi. Arenlarning alkil hosilalari asosan dealkillash reksiyasiga kirishadilar.

Reaksiya tezligi alkil zanjirining ortib borishi bilan oshadi. Metilarenlarda karbokationning uzilishi energetik jihatdan



qiyin bo'lgani uchun asosan diyenproporsiyalanish (a) va izomerlanish (b) reaksiyasi ketadi.



Polisiklik arenlar katalizator sirtiga mustahkam sorbsiyalanadi va asta-sekin destrukturaga uchrab koks hosil qiladi. Kokslanib qolgan katalizatorlar regeneratsiyasi mavhum qaynovchi qatlamli apparatlarga mikrosferik katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladi. Koks qizdirilganda ko'p miqdorda issiqlik ajraladi (25000–31500 kDj/mol, ya'ni 6000–7500 kkal/kg koks). Koks ko'miri CO va CO₂ gacha yonadi. Regeneratsiyadan chiqadigan issiqlikning ko'p miqdori katalizator granularini qizdirishga sarflanadi, oz qismi regeneratsiya gazlari bilan chiqib ketadi.

Katalitik krekinglash quyidagi afzalliklarga ega:

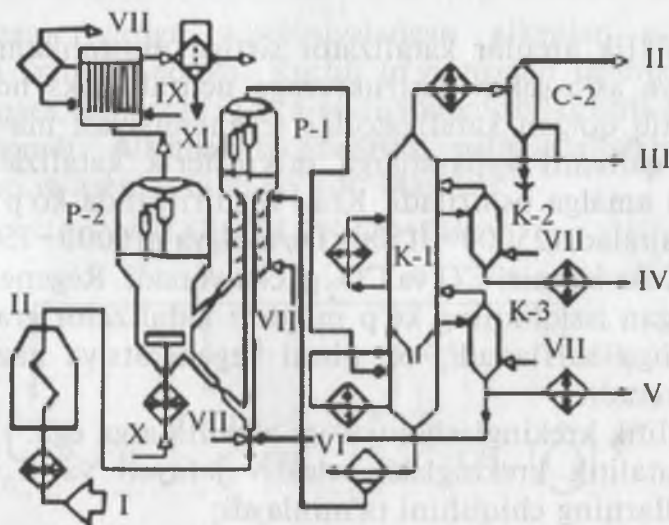
- katalitik krekinglash selektiv jarayon va C₃–C₄ uglevodorodlarning chiqishini ta'minlaydi;
- tarmoqlangan va aromatik uglevodorodlar miqdori krekinglash mahsulotlari tarkibida izomerlanish, aromatlanish reaksiyalarining intensiv ravishda borishi sababli ko'proq chiqadi;

- n-ko'chish reaksiyasiga muvofiq katalitik krekning mahsulotlarida diolifinlar bo'lmaydi, monoolefinlar kam miqdorda bo'ladi;
- katalitik jarayonda yuqori oktan sonli va kimyoviy barqaror benzin ko'p miqdorda olinadi.

6.22. Katalitik krekninglash jarayonining texnologik sxemasi

Katalitik krekninglashning sanoat qurilmalari krekning mahsulotlarini fraksiyalash qurilmalariga o'xshash bo'lib, bir-biridan reaksiyon qurilmasining tuzilishi va ishlash prinsipi bilan farq qiladi. Neftni qayta ishlashda turli avlodga tegishli qurilmalar ishlatiladi: aylanma sharikli katalizatorli, mavhum qaynovchi qatlamli va lift-reaktorlar. Bu qurilmalarda o'zining katalitik krekning qurilmasidan tashqari unumdorligi 2 mln/t yiliga bo'lgan gidrotozalagich bloki, gazofatriyalash bloki va benzin stabilizatorlari bo'ladi.

6.27-rasmda Katalitik krekninglash qurilmalarining texnologik sxemalari berilgan. Issiq almashtirgich va pech(II)da qizdirilgan

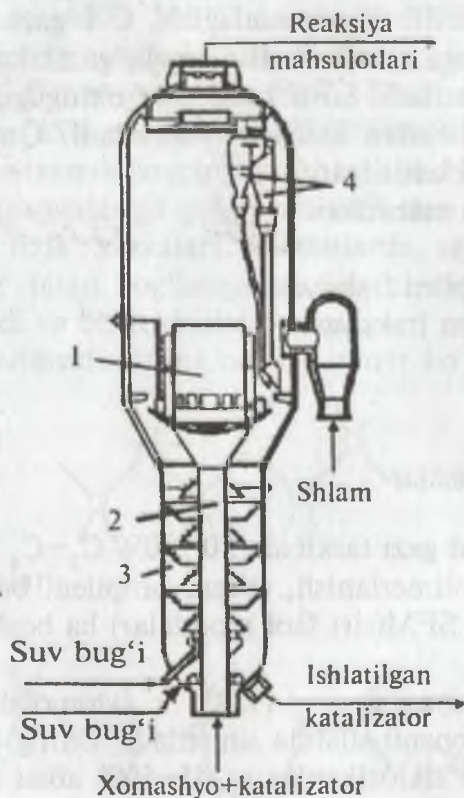


6.27-rasm. Katalitik krekning qurilmasining prinsipial texnologik sxemasi:

I — gidrotozalangan xomashyo; II — gazlar agfuga; III — stabillanmagan benzinni stabillashga; IV — yengil gazoyl; V — og'ir gazoyl; VI — dekantat; VII — suv bug'i; VIII — tutun gazlari; IX — suv; X — havo; XI — katalizator changi.

gidrotozalangan xomashyo retsirkulyat, suv bug'i bilan aralashtiriladi va lift-reaktor P-1 ga uzatiladi. Regeneratsiyalangan issiq seolit tutuvchi katalizator bilan to'qnashib xomashyo bug'lanadi, katalizatorlanadi va P-1 mavhum qaynash qatlamiga o'tadi. Reaksiya mahsulotlari katalizator changidan ikki pog'onali siklonlarga ajratiladi va rektifatsion minora K-1 ning pastki qismiga ajratish uchun yo'naltiriladi.

Kokslanib qolgan katalizator P-1 bug'latish maydonidan katalizator o'tkazgich orqali P-2 regeneratorning mavhum qaynash qatlamiga o'tkaziladi. Bu yerda koks yondirilib to'liq CO va CO₂ ga aylanadi. Regeneratsiyalangan katalizator pastki katalizator o'tkazgich orqali lift reaktoring aralashtirish tarmog'iga o'tadi.



6.28-rasm. Liftli reaktor:

- 1 — qo'zg'aluvchan qatlamli soha; 2 — lift reaktor; 3 — bug'latish bo'limi;
4 — siklonlar.

Regeneratsiya uchun havo havopuflagich orqali berib turiladi. Kerak bo'lganda u bosim ostida qizdirib beriladi. Ikki pog'onali siklondan chiqadigan tutun gazlarining issiqligi elektrofiltr va qozon-utilizatorga yo'naltiriladi.

K-1 da harorat rejimini boshqarib turish uchun yuqori va o'rta qismiga sirkulyatsion yuvuvchi moslamalar o'rnatilgan. Yengil va og'ir gazoyl fraksiyalari K-2 ba K-3 minoralarida ajratiladi. Minoraning pastki qismi (skubber) katalizator ishlashini P-1 ning bug'latgich maydoniga qaytariladi.

Og'ir fraksiyaning bir qismi retserkulyat sifatida lift reaktoring aralashtirish tarmog'iga uzatiladi. Minoraning yuqori qismidan reaksiya mahsulotlari: benzin bug'i, kretning gazi va suvi chiqadi. Aralashma sovitilib kondensatlagich, C-1 gazseparatorda gaz va nostabil benzina ajratiladi. Bu benzin gazfraksiyalash blokiga va stabillashga uzatiladi. Suvli kondensat oltingugurt birikmalaridan tozalanib qurilmadan chiqazib yuboriladi. Quyida qurilmaning moddiy balansi keltirilgan:

Krekinglash mahsuloti	Chiqishi, % da
Quruq gaz	1,96
Propan-propilen fraksiyasi	5,61
Butan-butilen fraksiyasi	9,04
n.q.—195°C	43,04
195—350°C	28
>350°C	8,35
Koks yo'qotishlar	4

Uglevodorod gazi tarkibida 80—90% C_3 — C_4 fraksiyasi bo'ladi. U alkilash, polimerlanish, etilen, propilen, butadiyen, izopren, poliizobutilen, SFM(sirt faol moddalar) ba boshqalardan olishda ishlatiladi.

Benzin fraksiyasi (q.t. — 195°C) — avtomobil va aviatsiya benzinining komponenti sifatida ishlatiladi. Uning tarkibida 20—30% arenlar, 8—15% sikloalkanlar va 45—50% alkanlar bo'ladi. Oktan soni 78—85 ga teng (motor usuli bo'yicha).

Yengil gazoyl (q.t. 175—200°C, q.t. 320—350°C) dizel yoqilg'isining komponenti sifatida ishlatiladi, yana qurum ishlab

chiqarishda xomashyo sifatida, mazut olishda erituvchi sifatida ishlatiladi. Setan soni: parafin xomashyosidan olinganida 45–56, naften aromatik xomashyodan olinganida 23–35 ga teng.

Og'ir gazoyl — katalitik kretinglashning qoldiq qismi. Mazut tayyorlashda va qurum ishlab chiqarishda, termik kretinglashda, kokslashda xomashyo sifatida ishlatiladi.

6.23. Neftning alkan uglevodorodlari

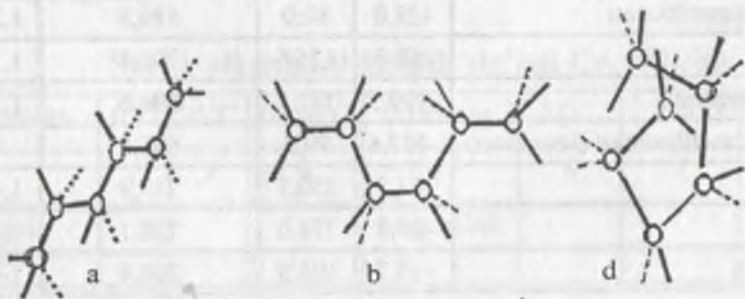
Alkan uglevodorodlar neftning asosiy komponenti hisoblanadi. Ular neftda 40–50%, ayrim turlarida 70% gacha bo'ladi. Neft fraksiyalarining o'rtacha molekulyar massalari ortishi bilan ularda alkanlarning miqdori kamayadi. 200–300°C da haydaladigan fraksiyasida ular 55–60%, 500°C da esa 20–50% gacha bo'ladi. Neftdagi alkanlarning miqdori qazib olingan joyiga qarab turlicha bo'ladi. Masalan Grozniy neftida 88%, Sibir neftida 52–71%, Tatariston neftida 55% va Boku neftida 30–40% bo'ladi. Neft alkanlar normal va tarmoqlangan tuzilishiga ega. N-uglevodorodlar miqdori boshqa izomerlariga qaraganda 50% dan ko'p bo'ladi.

Alkanlarning fizik xossalari. Alkanlarda uglerod atomlari o'zaro oddiy bog' bilan bog'langan bo'lib, chiziqli yoki zigzagli ko'rinishda bo'ladi va bir tekislikda yotadi.

Parafin uglevodorodlarining normal zanjir ko'rinishi:



Turli ko'rinishlari:



Alkanlarning fizik hossalari

Uglevodorod	T _{pl} , °C	t _{kip} , °C	ρ^{20} , kg/m ³	n ²⁰ _D
1	2	3	4	5
Metan	-182,6	-161,2	0,3020(-100°C)	
Etan	-183,6	-88,6	0,5612(-100°C)	—
Propan	-187,7	-42,3	0,57794(-100°C)	—
Butan	135,3	0,5	0,5789	—
Izobutan	-159,6	-11,7	0,5593	—
Pentan	-129,7	36,08	626,2	1,3577
2-Meilbutan	-159,6	28,0	620	1,3579
2,2-Dimetilpropan	-16,6	9,5	592	1,3513
Geksan	95,3	68,7	664,7	1,3750
2-Metilpentan	-153,7	60,2	654,2	1,3715
3-Metilpentan	-118	63,2	664,7	1,3765
2,3-Dimetilbutan	-128,4	58,0	661,8	1,3783
Geptan	-90,6	98,4	683,7	1,3876
2-Metilgeksan	-118,9	90,1	677,5	1,3877
3-Metilgeksan	-119,4	91,9	687,0	1,3887
2,2-Dimetilpentan	-123,8	79,2	673,0	1,3821
2,3-Dimetilpentan	—	89,8	695,4	1,3920
2,4-Dimetilpentan	-119,5	80,5	672,7	1,3814
3,3-Dimetilpentan	-135,0	86,1	693,3	1,3903
3-Etilpentan	-93,4	93,5	697,8	1,3934
2,2,3-Trimetilbutan	-25,0	80,9	689,4	1,3894
Oktan	-56,8	125,6	702,8	1,3976
2-Metilgeptan	-109,5	117,7	696,6	1,3947
2,2,4-Trimetilpentan (izooktan)	-107,4	99,2	691,8	—
Nonan	-53,7	150,7	717,9	1,4056
Dekan	-29,8	174,0	730,1	1,4120
Undekan	-25,7	195,8	740,4	1,4190

1	2	3	4	5
Dodekan	-9,65	216,2	748,9	1,4218
Tridekan	-6,2	234,0	756,0	—
Tetradekan	5,5	252,5	763,0	—
Pentadekan	10,0	270,5	768,9	—
Geksadekan (setan)	18,2	287,5	773,0	—
Geptadekan	22,5	303,0	758,0 ⁵⁰	—
Oktadekan	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰	—
Nonadekan	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰	—
Eykozan	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰	—
Geneykozan	40,4	356,0	775,0 ^{40.3}	—
Dokazan	44,4	368,0	778,0 ^{44.4}	—
Trikozan	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸	—
Tetrakozan	50,9	389,2	—	—
Pentakozan	54,0	405,0	79,0	—
Geksakozan	60,0	418,0	779,0	—
Geptakozan	59,5	423,0	779,6 ^{59.6}	—
Oktakozan	65,0	446,0	779,0	—
Nonakozan	63,6	480,0	—	—
Triakontan	70,0	461,0	—	—
Pentatriakontan	74,7	500	782 ⁷⁴	—
Pentakontan	93,0	607	—	—

Bir xil haroratda va normal bosimda alkanlar yuqori issiqlik sig'imga ega.

6.12-jadval

Suyuq alkanlarni issiqlik sig'imi C_v , kDj/kg

Alkanlar	0°C	25°C	0–50°C	Alkanlar	0°C	25°C	0–50°C
1	2	3	4	5	6	7	8
Normal tuzilish				Izotuzilish			

1	2	3	4	5	6	7	8
Nonan	—	—	2,1143	2,3,4-Trimetil-pentan	2,1756	2,2932	—
Dekan	—	—	2,1088				
Undekan	—	—	2,1055	2,2,4-Trimetil-pentan	1,9908	2,1000	—
Dodekan	—	—	2,0987				
Gridekan	—	—	2,0941	2-Metil-nonan	2,1168	2,2008	—
Getradekan	—	—	2,0887	3-Metil-nonan	2,0874	2,1756	—
Pentadekan	—	—	2,0857	4-Metil-nonan	2,1252	2,2386	—
Geksadekan	—	—	2,0819	5-Metil-nonan	2,1126	2,2176	—

6.13-jadval

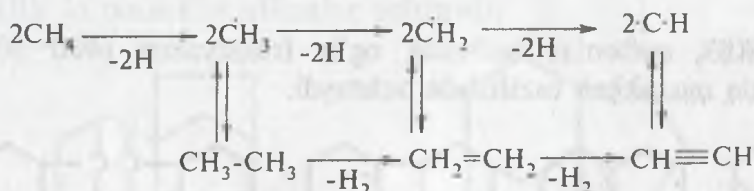
Alkanlarning 20°C da kinematik qovushqoqligi

Pentan	0,366
Geptan	0,601
Oktan	0,768
Nonan	0,988
Dekan	1,261
Dodekan	1,987
Tetrdekan	3,040
Alkan izotuzilishli	
Trimetilpentan	0,933
2,2,3-Trimetilpentan	0,849
2-Metil-Z-etelipentan	0,678
2,3,4,4-Tetrametilgeksan	1,0309
2,2,4,5-Tetrametilgeksan	1,2210

2,3,3,4-Tetrametilgeksan	1,0630
3,4-Dimetilgeksan	0,686
Z-Metilgeptan	0,708
2,3-Dimetiloktan	0,9848
5-Metilnonan	1,170

Alkanlarning termik aylanishi. Alkanlarning termik aylanishi radikal zanjir mexanizmda ketadi. Molekulyar reaksiyalar juda oz miqdorda boradi, ion reaksiyalar esa deyarli ketmaydi. Chunki C—C bog‘ning geterolitik tuzilishi uchun 1200 kJ/mol energiya talab etiladi. Gomologik uchun esa 360 kJ/mol ga teng.

Alkanlarning termik reaksiyasi natijasida alkinlar hosil bo‘ladi. Asosiy mahsulotlari asetilen, etilen, etan, uglerod va vodoroddir. Aylanishlar quyidagi sxema bo‘yicha boradi.

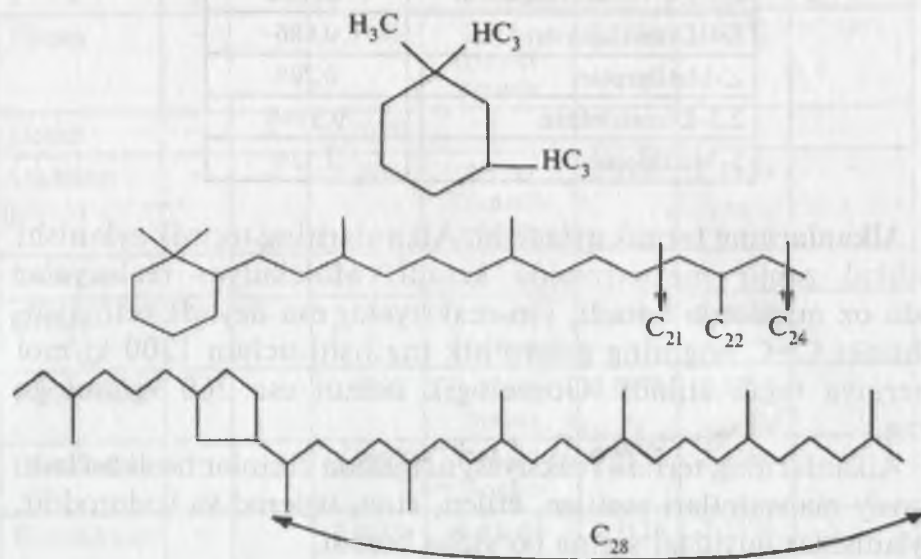


Uglevodorodlarning termik parchalanishi termik krekning sharoitida 470–540°C da piroliz sharoitida 700–1000°C ga ketadi.

6.24. Neftning sikloalkan uglevodorodlari

Sikloalkanlar neftning asosiy komponenti hisoblanadi. Neft (Baku, Amerika, neftlari)da ularning miqdori 75–80% gacha bo‘ladi. Sikloalkanlar neftning barcha turida va hamma fraksiyalarida uchraydi. Neft fraksiyalarining qaynash harorati oshishi bilan ularning miqdori ortadi. Ammo yuqori qaynovchi qoldiqlarda kamayadi. Beshdan sakkizta uglerod atomi tutgan monosiklik naftenlar 125°C da qaynovchi fraksiyada 14,5% dan 53% gacha bo‘ladi. Metilsikloalkanlar bu fraksiyada ko‘p miqdorda uchraydi 36–50%.

Neft tarkibida uch, to'rt radikal tutgan sikloalkanlar ham barqaror holatda uchraydi. Ular quyidagi tuzilishga ega:



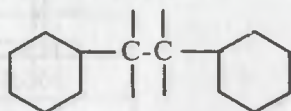
Bisiklik naftenlar neftning og'ir fraksiyalari (400–500°C) tarkibida murakkab tuzilishda uchraydi.



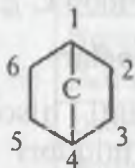
bitsiliklogeptanbisiklo-
oktan



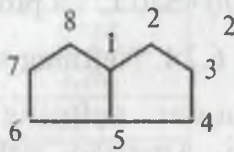
bitsiliklogeksil



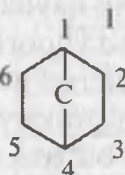
bitsiliklogeksiletan



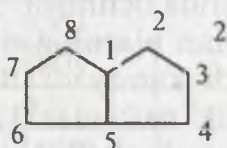
bitsiklo[2,2,1]geptan-norbornan



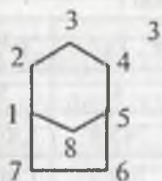
bitsiklo[3,3,0]oktan-pentalan



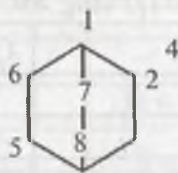
bitsiklo[2,2,1]geptan-norbornan



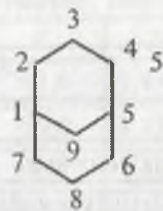
bitsiklo[3,3,0]oktan-pentalan



bitsiklo[3,2,1]oktan

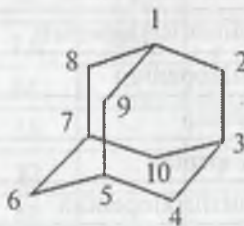
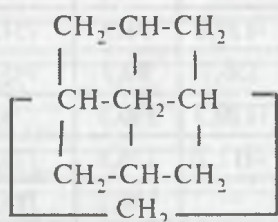


bitsiklo[2,2,2]oktan

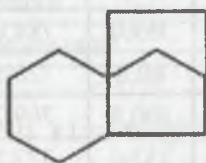


bitsiklo[3,3,1]nonan

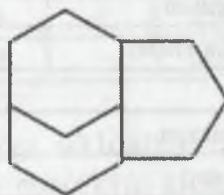
Bundan tashqari trisiklik (adamantan $C_{10}H_{16}$)



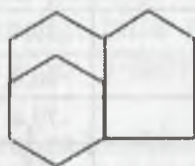
tetrasiklik va polisiklik alkanlar uchraydi:



tritsiklo[7,2,1⁶]dodekan



tritsiklo[5,3,1^{8,11}]dodekan



tritsiklo[6,3,1,0^{1,5}]dodekan

Sikloalkanlarning fizik xossalari. Sikloalkanlar yengil suyuqliklar (siklopropan va siklobutan – gaz holida) bo‘lib, suv bilan aralashmaydi, ammo nopolyar erituvchilar bilan barcha nisbatlarda yaxshi aralashadi.

Sikloalkanlarning asosiy fizik xossalari

Sikloalkan	$T_{pl}, ^\circ C$	$t_{kip}, ^\circ C$	$\rho^{20}, kg/m^3$	n_D^{20}
1	2	3	4	5
Sikloalpentan	-94,4	49,3	745,4	1,4064
Metilsiklopentan	142,7	71,9	748,8	1,4099
Etilsiklopentan	-137,9	103,4	765,7	1,4197
1,1-Dimetilsiklopentan	-76,4	87,5	752,3	1,4126
tsis- 1,2-Dimetilsiklopentan	-52,5	99,2	772,3	1,4276
trans- 1,2-Dimetilsiklopentan	-120,0	91,9	751,9	1,4120
1,3-Dimetilsiklopentan	136,7	90,7	745,6	1,4076
Propilsiklopentan	-120,3	130,8	775,6	1,4265
Izopropilsiklopentan	-112,7	126,8	776,6	1,4265
tsis-1,2-Metiletilsiklopentan	—	128,2	785,0	—
trans- 1,2-Metiletilsiklopentan	—	121,4	769,19	—
1,3-Metiletilsiklopentan	—	120,7	766,9	1,4210
Butilsiklopentan	-108,2	156,8	784,3	1,4315
Izoamilsiklopentan	—	169,0	784,0	1,432
Siklogeksan	-6,5	80,8	778,1	1,4264
Metilsiklogeksan	-126,3	100,8	769,2	1,4230
Etilsiklogeksan	-114,4	132,0	777,2	1,4324
1,1-Dimetilsiklogeksan	-34,1	120,5	784,0	1,4293
tsis-2,2-Dimetilsiklogeksan	-50,1	128,0	796,5	1,4333
trans-1,2-Dimetilsiklogeksan	-89,4	125,0	776,0	1,4303
tsis-1,3-Dimetilsiklogeksan	-86,0	121,0	783,5	1,4260
trans-1,3-Dimetilsiklogeksan	-79,4	119,0	762,0	1,4254
tsis-1,4-Dimetilsiklogeksan	-85	121,7	767,1	1,4230
trans-1,4-Dimetilsiklogeksan	-33,5	119,6	765,5	1,4205
Propilsiklogeksan	-94,5	154,7	793,2	1,4371
Izopropilsiklogeksan	-89,8	154,5	799,2	1,4410
1,2-Metiletilsiklogeksan	—	153,6	805,0	1,4400

1	2	3	4	5
1,3-Metiletilsiklogeksan	—	155,5	791,0	1,4344
1,4-Metiletilsiklogeksan	-78,6	151	789,0	1,4343
Butilsiklogeksan	—	179	799,7	1,4412
Amilsiklogeksan	—	204	804,0	1,4428
Siklogeptan	-12	117	810,0	—
Siklooktan	14,2	146	839,0	—
Siklononan	—	170	—	—
Siklodekan	9,6	201	—	—
Siklododekan	61	—	—	—
Siklotetradekan	53	—	—	—
Siklopentadekan	37	—	—	—
Siklogeksadekan	57	—	—	—
Siklogeptadekan	63	—	—	—
Siklogeksakozan	43	—	847,0	—
Siklotriakontan	56	—	854,0	—
Siklotetratriakontan	66	—	856,0	—

Fizik va kimyoviy xossalari ga ko'ra sikloalkanlarni shartli ravishda quyidagi guruhlar ga bo'lish mumkin: kichik (C_3-C_4) oddiy (C_5-C_6), o'rtacha (C_7-C_{12}) va katta sikllar ($>C_{12}$). Bu sikllar termodinamik barqarorligi bilan bir-biridan farq qiladi. Uglevodorodlar barqarorligi bitta metilen guruhining yonish issiqligi bilan aniqlanadi (6.15-jadval).

6.15-jadval

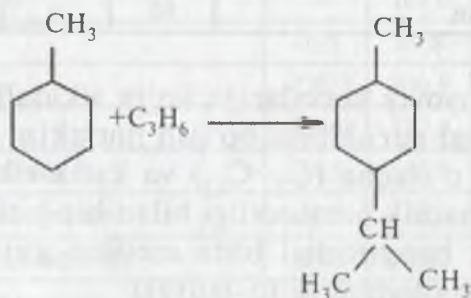
Bitta CH_2 — guruhga hisoblanganda sikloalkanlarning yonish issiqligi

Brikma	Uglerod atomlari soni	ΔH	Siklogeksan bilan taqqoslangandagi ortiqcha energiya (bitta CH_2 guruhga nisbatan hisoblanganda)
Siklopropan	3	166,6	9,2
Siklobutan	4	163,9	6,5

Siklopentan	5	158,7	1,3
Siklogeksan	6	157,4	0
Siklogeptan	7	158,3	0,9
Siklooktan	8	158,6	1,2
Siklononan	9	158,7	1,3
Siklodekan	10	158,5	1,1
Siklopentadekan	15	157,1	-0,3
Siklogeptadekan	17	157,0	-0,4

Sikloalkanlarning alkylanishi. Sikloalkanlarning alkylanishi bir nechta sikloalkanlar neft-kimyoviy sintezlarda qo'llaniladi. Shulardan muhimi ularning alkylanishidir.

Siklogeksan molekulasida simmetrik tuzilishga ega, unda uchlamchi uglerod atomi bo'lmaydi, shuning uchun u alkinlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Reaksiyaga kirishishi uchun katalizatorlar qo'llaniladi. Katalizator sifatida sulfat kislota va alyuminiy xlorid ishlatiladi:



Hosil bo'lgan alkilsikloalkanlar mustahkam va yuqori kaloriyali birikmalar bo'lib, reaktiv yoqilg'i komponentlari sifatida qiziqish uyg'otadi.

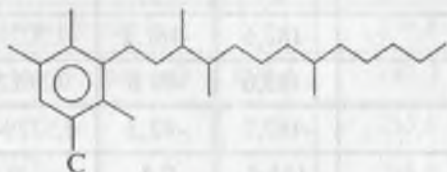
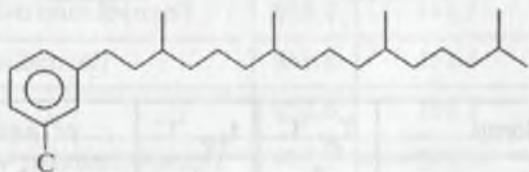
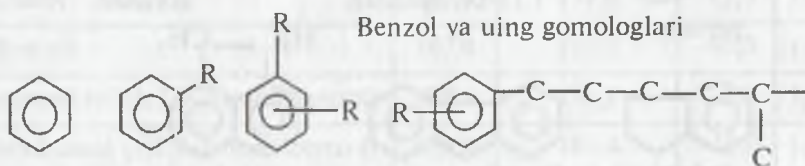
Adamantan alkylanishida mono-, di- va polialkil sikloalkanlar hosil bo'ladi. Adamantan normal va izo tuzilishli alkanlar bilan alyuminiy galogenidlar ishtirokida 40–160°C da yadrodagil uchlamchi uglerod atomi bo'yicha alkylanadi.

6.25. Neftdagi aromatik uglevodorodlar

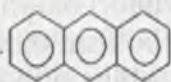
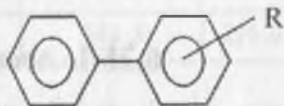
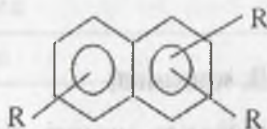
Arenlar neftning asosiy komponentlaridan hisoblanadi. Lekin ularning miqdori alkan va neftenlarga nisbatan kam — 15 dan 50% gacha bo'ladi.

Arenlar neft tarkibida benzol va uning gomologlari ko'rinishida, yana bi va polisiklik uglevodorodlar hosilalari sifatida uchraydi.

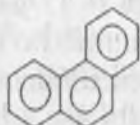
Benzin fraksiyasida benzol, toluol va arenlarning C_8 va C_9 barcha izomerlari bo'ladi. Quyida neft fraksiyalari tarkibida uchraydigan arenlar va gibril (aralash) uglevodorodlarning tipik strukturasi keltirilgan:



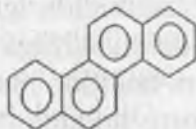
Naftalin va bifenil hosilalari



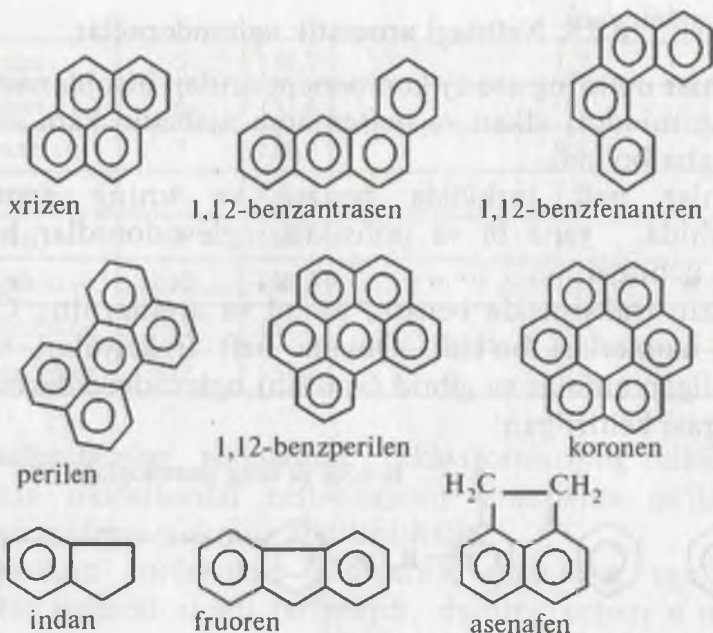
anrasen



fenanren



piren



6.16-adval

Uglevodorod	$T_{pl}, ^\circ C$	$t_{kip}, ^\circ C$	$\rho^{20}, kg/m^3$	n_D^{20}
1	2	3	4	5
Metan	-182,6	-161,2	0,3020(-100°C)	
Etan	-183,6	-88,6	0,5612(-100°C)	—
Propan	-187,7	-42,3	0,57794(-100°C)	—
Butan	135,3	0,5	0,5789	—

6.25.1. Arenlarning fizik xossalari

Arenlar alkan va sikloalkanlarga nisbatan yuqori zichlik va sindirish ko'rsatkichlariga ega (6.17-jadval).

Arenlar detonatsiyaga chidamli bo'lib yuqori oktan soniga ega. Meta va para holatida metil guruhlarining bo'lishi oktan sonining oshishiga, orto holatda bo'lishi esa kamayishiga olib keladi.

Arenlarning fizik xossalari

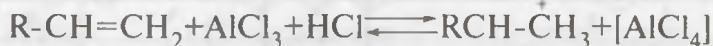
Uglevodorod	$\rho^{20}, \text{ k}$	$t_{\text{kip}} \text{ } ^0,1 \text{ MPa,}$ $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{kip}},$ $^{\circ}\text{C}$	n_D^{20}
1	2	3	4	5
Benzol	879,0	80,1	5,52	1,5011
Toluol	866,9	110,6	-95,0	1,4969
o-Ksiolol	880,2	144,4	-25,2	1,5054
m-Ksiolol	864,2	139,1	-47,9	1,4972
p-Ksiolol	861,0	138,4	-13,3	1,4958
Etilbenzol	867,0	136,2	-95,0	1,4959
Gemimellitol (1,2,3-trimetilbenzol)	894,4	176,1	-25,4	1,4959
Psevdokumol (1,2,4-trimetilbenzol)	875,8	169,4	-43,8	1,5048
Mezitilen (1,2,5-trimetilbenzol)	865,2	164,7	-44,7	1,4994
Kumol (izopropilbenzol)	861,8	152,4	-96,0	1,4914
Propilbenzol	862,0	159,2	99,5	1,4920
Prenitol (1,2,3,4-tetrametilbenzol)	905,2	205,0	-6,2	1,5203
Durol (1,2,4,5-tetrametilbenzol)	—	196,8	79,2	—
Izodurol (1,2,3,5-tetrametilbenzol)	890,4	198,2	-23,7	1,5130
Bifenil	—	255,6	69,0	—
Naftalin	—	218,0	80,3	—
Fenantren	—	340,1	99,2	—
Antrasen	—	342,3	216,0	—

6.25.2. Arenlarning alkillingishi

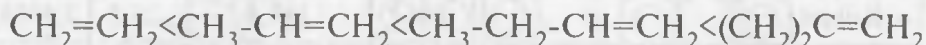
Arenlar uchun elektrofil almashinishi reaksiyalari xarakterlidir: alkillingish, nitrolash, sulfollash, galogenlash va hokazo. Arenlarning alkillingishi kuchli kislotalar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HP) va Lyune kislotasi ishtirokida olib boriladi. Alkillovchi agent

sifatida alkenlar, alkilgalogenidlar, spirtlar qo'llaniladi. Eng ko'p qo'llanadigani bu alkenlardir. Chunki ularning reaksiya qobiliyati yuqori va yana ularning miqdori neftning qayta ishlash mahsulotlari tarkibida yetarlidir.

Arenlar kislotalar bilan karbokation hosil qiladi:



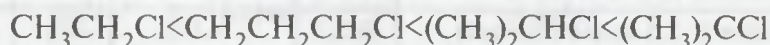
Alkillanish reaksiyasida faolligi bo'yicha alkinlar quyidagi qatorni tashkil etadi:



Alkenlar lyuns kislotasi bilan polyar komplekslar hosil qilib so'ng karbokationga parchalanadi:

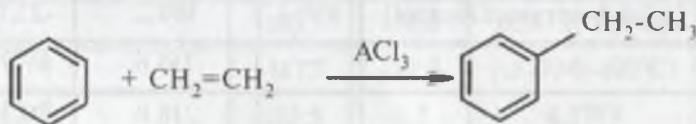


Alkil galogenidlar ham alkillanish reaksiyasidagi qobiliyatiga qarab quyidagi qatorni hosil qiladi:

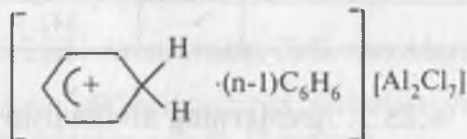


6.25.3. Benzolning alkillanishi

1. Neft kimyoviy sintezida benzolning alkillanishi ko'p qo'llaniladi. Benzol alkillanib etilbenzol va undan sterol olinadi. Jarayon 150–200°C da $AlCl_3$ katalizator ishtirokida olib boriladi.



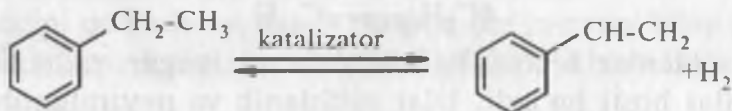
Katalizator bilan quyidagi kompleks hosil bo'ladi:



Polilkilbenzol kam miqdorda hosil bo'lishi uchun reaksiyada benzol mol miqdorda olinadi (etilen: benzol=0.5:1). Yuqori haroratda disproporsiyalanish reaksiyasi ketadi: formula

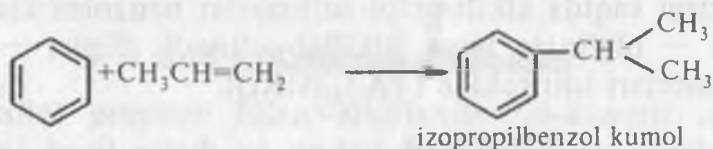
Etilbenzol olishning alternativ gaz fazali jarayoni 400–425°C da va 13,5 atm bosimda seolit katalizatorlari ishtirokida olib boriladi. Bu katalizator qurilmalar korroziyasini yuzaga keltirmaydi, zaharli emas va qayta ishlashni talab qiluvchi chiqindilarni hosil qilmaydi. Etilbenzol stirol olishda ishlatiladi.

Stirol etilbenzolni degidrolab olinadi:



$\text{K}=\text{Fe}_2\text{O}_3$ $T=700^\circ\text{C}$

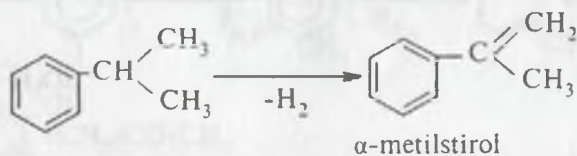
2. Sanoat miqyosida benzol propilen bilan alkillanib kumol olinadi. Alkillanish fosfat kislotasi ishtirokida (alyuminiy va kremniy oksidi bilan) 22°C da va 28 atm bosimida olib boriladi:



Bunday usulda olingan kumol 99,9% toza va 95% chiqadi.

Kumol ishlab chiqarishning iqtisodiy ko'rsatkichlarini yaxshilash maqsadida jarayon seolit katalizatorlarida olib borilganda kumol chiqishi 99,5–99,8% ga yetadi.

Kumol degidridlanib metil stirol olinadi:



α – metilstirol monomer sifatida sintetik kauchuk olishda ishlatiladi.

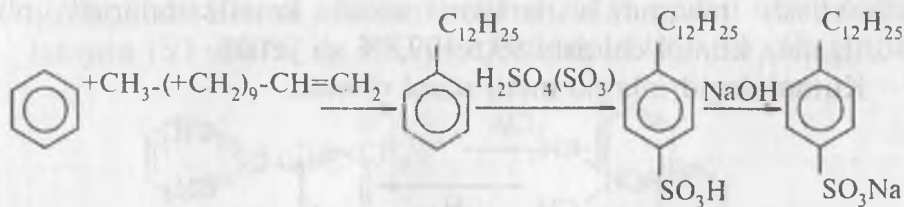
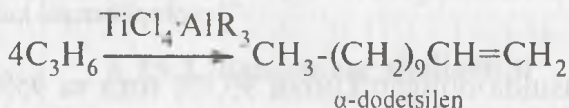
Ikkinchi jahon urushi davrida aviatsiya benzinida ishlatish uchun ko'p miqdorda ishlatilgan. U davrda kumol sulfat kislotasi ishtirokida benzol propilen bilan alkillangan (Y.T. Mamedaliyev usuli).

3. Alkil radikalida 10–15 ta uglerod atomining tutgan alkil benzol sanoatda katta ahamiyatga ega. Ularni olish propilenning tetramerlari, butenning trimerlari, propilenning pentamerlari ishlatiladi. Bu oligomerlar quyi alkenlarni sulfat kislota ishtirokida oligomerlab olinadi:



Bu alkenlar bilan alkillanib tormozlangan radikal alkil-benzollar hosil bo'ladi. Ular sulfolanib va neytrallanib alkil-benzolsulfo kislotaning natriyli tuzlari olinadi. Olingan tuzlar juda yaxshi sirt faol moddalar va detergentlar hisoblanadi, ammo ularning kamchiligi yomon bioparchalanishidir. Suvdagi mikroorganizmlar bu moddalarni parchalay olmaydilar, natijada oqova suvlarning ifloslanishiga olib kelinadi.

Hozirgi vaqtda alkilbenzol sulfonatlar benzolni xlorkersin yoki α – olefinlar bilan alkillab olinadi (Sigler – Natta katalizatorlari ishtirokida ($\text{TiCl}_4, \text{AlR}_3$)):

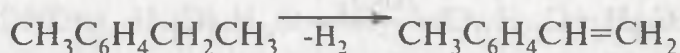


6.25.4. Toluolning alkillanishi

Benzol tanqisligini qoplash maqsadida uning o'rniga toluol ishlatiladi. Toluolni etilen bilan alkillash uchun AlCl_3 katalizatori ishlatiladi:

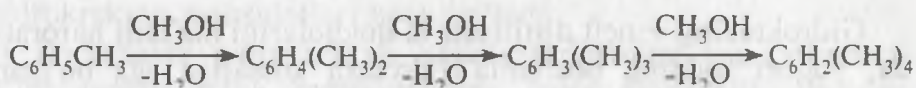


n- va m-metiletilbenzol aralashmasi orto izomerdan ajratib olinib degidrolanadi va n-, m viniltoluol aralashmasi hosil qilinadi:



olingan moddalar monomer sifatida ishlatiladi.

Toluolni qo'llashdan asosiy maqsad uni metanol bilan alkillab kamyob bo'lgan ksilol, ksevdokumol va durol ishlab chiqarishdir:

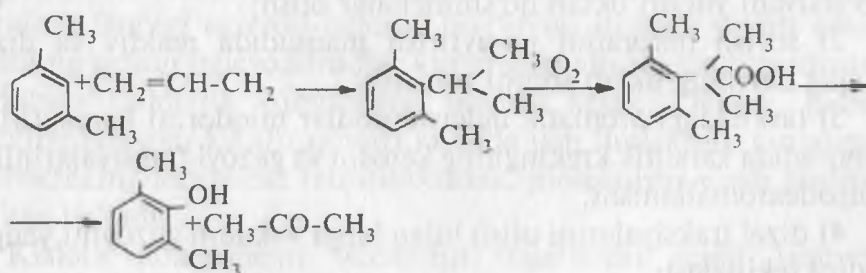


Reaksiya geterogen kislotali katalizator ishtirokida bug' fazada yuqori mahsulot chiqishi bilan ketadi. Bu usul metilbenzollar olishning boshqa usullari bilan raqobatlasha oladi.

6.25.5. Ksilolning alkillanishi

m-ksilol propilen bilan alkillanib 2,4-dimetil izopropil benzolni hosil qiladi va undan kumol usuliga o'xshab 2,4-ksilenol olinadi.

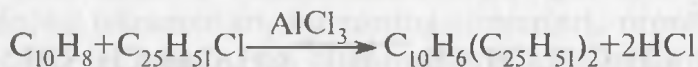
Ksilenol plastmassa, zaharli moddalar, dori preparatlarini ishlab chiqarishda qo'llanadi.



6.25.6. Naftalinning alkillanishi

Naftalinning ayrim hosilalari sanoatda katta ahamiyatga ega. Naftalin olefinlar (etilendan tortib yuqori olefinlargaacha) bilan AlCl_3 ishtirokida alkillanib polialkil naftalinlar hosil qilinadi. Ular sintetik surkov moylari sifatida ishlatiladi.

Naftalin va monoxlorparafin AlCl_3 ishtirokida reaksiyaga kirishib dialkil naftalin sintezlanadi.



Dialkil naftalinlar surkov moylari tarkibiga qotish haroratini pasaytirish maqsadida qo'shiladi (paraflou).

6.25.7. Neft xomashyosi gidrokrekingi

Gidrokreking – neft distillyati va qoldiqlarini ma'lum haroratda, yuqori vodorod bosimida gidrolash xossasiga ega bo'lgan polifunksional katalizatorlar ishtirokida qayta ishlovchi katalitik jarayondir.

Gidrokrekinglash natijasida ko'p miqdorda yuqori sifatli neft mahsulotlarini (siqilgan C_3 – C_4 gazlari, benzin, reaktiv va dizel yoqilg'isi, moylar) turli neft qoldiqlaridan olish mumkin.

Tanlangan katalizatorlar va texnologik sharoitlar yordamida olib boriladigan gidrokreking jarayoni iqtisodiy jihatdan qulay hisoblanadi.

Neftni zamonaviy qayta ishlashning bir nechta turlari mavjud:

1) yengil izoparafin uglevodorodlar, avtomobil benzina qo'shuvchi yuqori oktan qo'shimchalar olish;

2) sovish haroratini pasaytirish maqsadida reaktiv va dizel yoqilg'ilarining oktan sonini oshirish;

3) tarkibidagi aromatik uglevodorodlar miqdorini kamaytirish maqsadida katalitik krekingning kerosin va gazoyl fraksiyalarining gidrodearomatlanishi;

4) dizel fraksiyalarini olish bilan birga vakuum gazoylni yengil gidrokrekinglash;

5) motor yoqilg'isi va yuqori indeksli moy asoslarini olish maqsadida vakuum distillyatorlar gidrokrekingi.

Gidrokreking katalizatorlari.

Gidrokrekinglash gidrogenoliz (C-C , C-H va C-O bog' uzilishi) va degidro-gidrolash va krekinglash (S-S bog' uzilishi) jarayonlarning birgalikda ketish jarayoni bo'lib, koks hosil bo'lmaydi. Bunda xomashyoga qaraganda quyi molekulyar,

geteroatomlardan xalos bo'lgan, olefin tutmagan, katalitik krekinglashga qaraganda kam aromatlangan mahsulotlar hosil bo'ladi.

Gidrokreking natijalari (moddiy balans va mahsulot sifati) kuchli darajada katalizator xossasiga bog'liq: uning gidrolashi, kislotalik faolligi va ular nisbati.

Ko'zlangan maqsadga ko'ra gidrolovchi yoki faol krekinglovchi katalizatorlar qo'llanadi. Natijada mos ravishda yengil yoki chuqur gidrokreking mahsulotlari hosil bo'ladi.

Zamonaviy gidrokreking katalizatorlarining turi xilma-xil. Ular asosan uchta komponentdan iborat: kislotalik, degidrogidrolovchi va bog'lovchi. Kislota komponenti sifatida seolitlar, alyumosilikatlar va alyuminiy oksidi. Gidrolovchi komponent sifatida VIII guruh metallari Ni, Co, Pt yoki Pd va VI guruh metallari Mo yoki W; promotorlar sifatida reniy, iridiy, siyrak yer elementlari va bog'lovchi sifatida kislotalik komponentlaridan alyuminiy oksidi, alyumosilikatlar, kremniy, titan, sirkoniy, magniy oksidlari va siraoniy silikatlar ishlatiladi.

Molibden bilan volfram sulfidi va oksidlari promotorlar bilan bifunksional katalizatorlar hisoblanadi. Ular gidrolash-degidrolash reaksiyalarida hamda geteroatomli uglevodorodlarning gidrogenoliz reaksiyalarida ham faoldir. Ammo Mo va W ning katalitik faolligi uglerod-uglerod bog'larini uzishga yetarli emas. Shuning uchun uglevodorodlar krekingida albatta katalizatorning tarkibida kislotalik komponenti bo'lishi kerak. Demak, gidrokreking jarayoni katalizatorlari kamida uch funksiyali, tanlangan gidrokrekinglashda esa tetrafunksional molekulyar-elash xossasiga ega bo'ladi.

Kislota komponenti vazifasini bajaruvchi seolit tutuvchi alyumosilikatlar sirtida yirik g'ovakli tashuvchilar sirtida, asosan, birlamchi chuqur bo'lmagan krekinglash jarayoni ketadi. Seolitda esa keyingi chuqur krekinglash, o'rta molekulyar uglevodorodlarning izomerlanish reaksiyasi boradi.

Shunday qilib, gidrokrekinglash katalizatorlari ko'p funksiyali bo'lib ular quyidagi afzalliklarga ega:

1. Metan, etan va propan chiqishi past.

2. Butan fraksiyasida 60–80% izobutan bo'ladi.

3. Pentan va geksan fraksiyalari 90–96% izomerlardan, sikloparafinlar (S_6) esa 90% metilsiklopentandan iborat bo'ladi.

Olingan yengil benzinda (85°C gacha) 80–90% parafin, 5% benzol va 10–20% naften bo'lib, oktan soni 85–88 ga teng.

4. S_7 va undan yuqori uglerod tutgan benzinda 40–50% naftenlar, 0–20% aromatik uglevodorodlar bo'lib, ular riforming jarayoni uchun sifatli xomashyo hisoblanadi.

5. Yuqori miqdorda izoparafin va past miqdorda bisiklik aromatik uglevodorodlar tutgan kerosin fraksiyalari reaktiv dvigatel uchun yuqori sifatli yoqilg'i hisoblanadi.

6. Dizel fraksiyalarida aromatik uglevodorodlar miqdori kam bo'ladi, asosan siklopentan va siklogeksan hosilalaridan iborat bo'lib, sitan soni yuqori va qotish harorati past bo'ladi.

Xomashyoni gidrokrekinglash jarayoni dastlabki moddalar tarkibida yetarli darajada getero- va metall organik birikmalar borligi sababli ikki yoki undan ko'p bosqichlarda olib boriladi.

Birinci bosqichda polisiklik aromatik uglevodorodlar gidrotozalanadi va gidrokrekinglanadi, yana metallsizlantiriladi. Ikkinchi bosqichda xomashyo kislotali va gidrolovchi faollikka ega bo'lgan katalizator bilan qayta ishlanadi. Tanlangan gidrokrekinglashda katalizator sifatida molekulyar-elovchi xususiyatga ega bo'lgan seolitlar (mordenit, erionit va boshq) qo'llanadi. Ularning g'ovaklariga faqat normal parafin molekulalari o'ta oladi. Jarayon uchun optimal harorat $360\text{--}440^{\circ}\text{C}$ ni tashkil etadi. Katalizator faolligi kamayishi bilan harorat pastdan yuqoriga oshirib boriladi. Past haroratda kreking reaksiyalari kichik tezlikda ketadi, ammo mahsulotlar tarkibi naftenga va izoparafin: N-parafin nisbatiga boy bo'ladi. Yuqori harorat gaz va koks hosil bo'lishiga olib keladi.

Ko'pchilik sanoat gidrokreking qurilmalari 15–17 mPa bosim ostida ishlaydi. Qimmat katalizatorlar yordamida neft qoldiqlarini gidrokrekinglashda 20 mPa qo'llanadi.

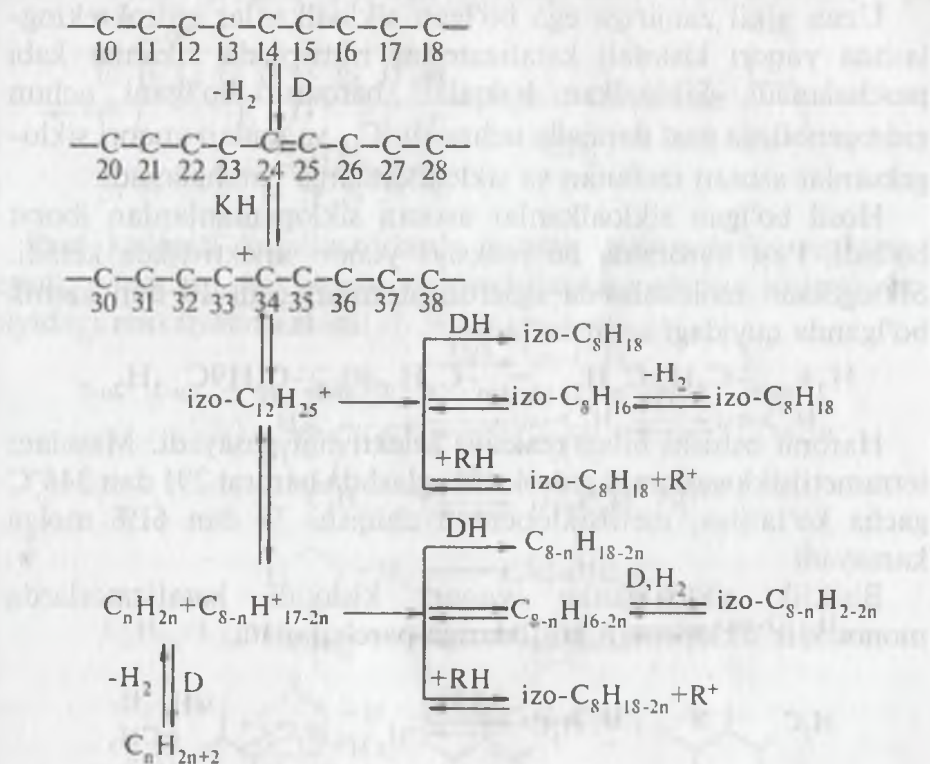
To'g'ri haydab olingan yengil gazoylni past bosim 7 mPa ga olib borish mumkin.

Gidrokreking jarayonida uglevodorodlarning aylanishi.

Gidrokreking sharoitida olingan uglevodorodlar quyidagi o'zgarishlarga uchraydi:



Alkanlar gidrokrekingi yuqori kislotaga faolligiga ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida karboniy-ion mexanizmi boradi. Bu mexanizmni quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:



bu yerda; D – gidrolash degidrolashning faol tarkibi;

KH – kislotali faol markaz.

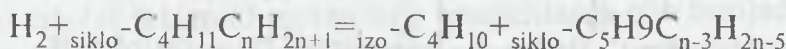
Chiqayotgan mahsulotlar nisbati karboniy ionlarining izomerlanishi, parchalanishi, stabillanishi tezliklarining nisbatiga bog'liq. Hidrokreking past haroratda olib borilgani uchun metan va etan deyarli hosil bo'lmaydi. Yuqori kislotali va past gidrolovchi faollikka ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida

karboniy ionlarining to'yinishi past darajada boradi. Shuning uchun izobutan ko'p miqdorda N-alkaning izomerlari esa kam miqdorda hosil bo'ladi.

Past kislotali va yuqori gidrolovchi faollikka ega bo'lgan katalizatorlarda karboniy ionlari jadal ravishda to'yinadi, natijada ko'p uglerod tutgan parafin molekulari hosil bo'ladi. Izobutan bilan n-alkanlar nisbati yuqori chiqmaydi.

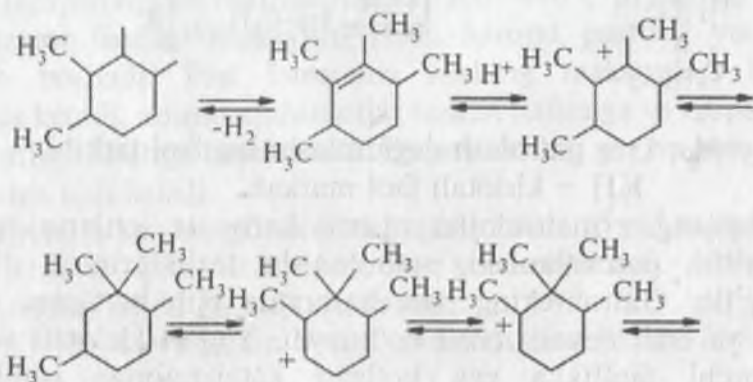
Uzun alkil zanjiriga ega bo'lgan sikloalkanlar gidrokrekinglashda yuqori kislotali katalizatorlar ishtirokida alkanlar kabi parchalanadi. Sikloalkan halqalari barqaror bo'lgani uchun gidrogenolizga past darajada uchraydi. C_{10} va undan yuqori siklogeksanlar asosan izobutan va sikloalkanlarga parchalanadi.

Hosil bo'lgan sikloalkanlar asosan siklopentanolardan iborat bo'ladi. Past haroratda bu reaksiya yuqori selektivlikda ketadi. Siklogeksan molekulasida uglerod atomlari soni 10 dan kichik bo'lganda quyidagi sodir bo'ladi:

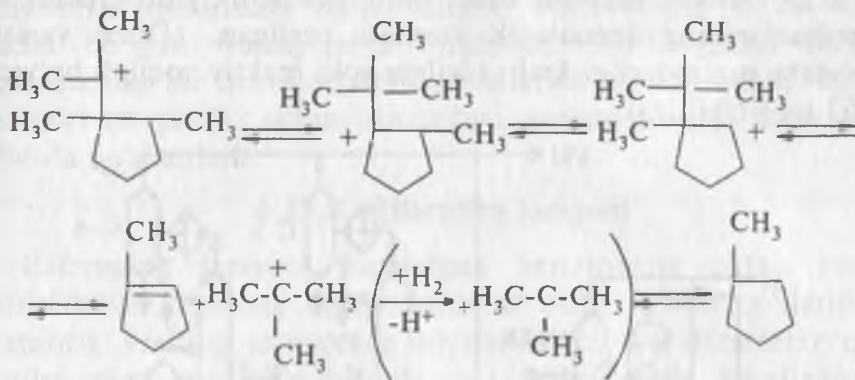


Harorat oshishi bilan reaksiya selektivligi pasayadi. Masalan: tetrametilsiklogeksanni gidrokrekinglashda harorat 291 dan 348°C gacha ko'tarilsa, metilsiklopentan chiqishi 77 dan 61% molga kamayadi.

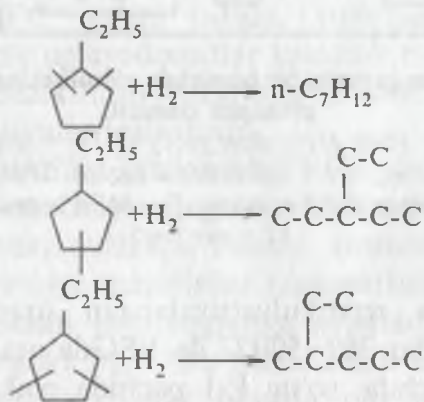
Bisiklik sikloalkanlar yuqori kislotali katalizatorlarda monosiklik siklopentan hosilalariga parchalanadi.



Uglerod atomi 10 va undan ortiq, alkil zanjiri qisqa bo'lgan siklogeksan gidrokrekingi quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



Past kislotali katalizatorlarda asosan gidrogenoliz reaksiya ketadi. Masalan, nokislotali tashuvchilardagi platina ishtirokida quyidagi reaksiyalar ketadi:

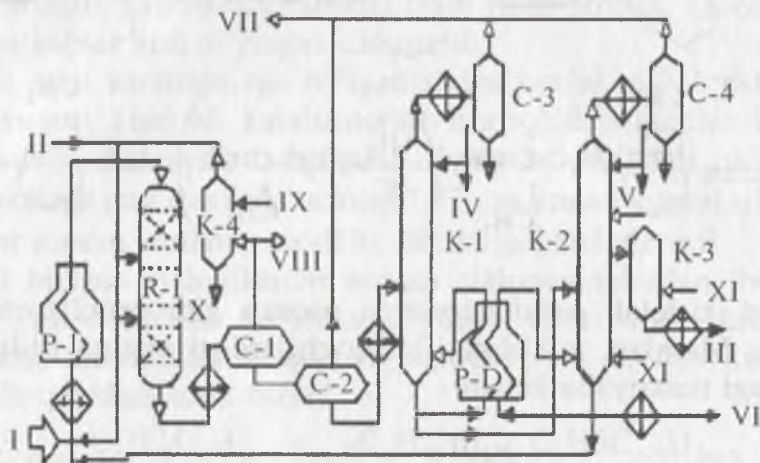


Aromatik uglevodorodlarni gidrolash issiqlik chiqishi bilan boradi.

To'liq gidrolashning muvozanat konstantasi qiymati halqalar soni oshishi bilan keskin kamayadi. Masalan, benzol, naftalin va fentren uchun 327°C da muvozanat konstantasi qiymatlarining nisbati 1:10⁻²:10⁻⁸ga teng. Bosqichma-bosqich gidrolash termodinamik jihatdan qulaydir.

Vakuum gazoylni gidrokrekinglash qurilmalarining texnologiyasi

6.29-rasmda vakuum distillyatni bosqichli gidrokrekinglash qurilmalarining texnologik sxemasi berilgan. (Dizel varianti bo'yicha unumdorligi 1 mln t/yilga yoki reaktiv yoqilg'i bo'yicha 0,63 mln t/yilliga).



6.29-rasm. Vakuum gazoylni bir bosqichda gidrokrekinglash qurilmasining prinsipial sxemasi:

I – xomashyo; *II* – VSG; *III* – dizel yoqilg'i; *IV* – yengil benzin; *V* – og'ir benzin; *VI* – og'ir gazoyl; *VII* – uglevodorod gazlari GFM; *VIII* – purkash gazlari; *IX* – regenerlangan MEA eritmasi; *X* – MEA eritmasini regeneratsiyaga; *XI* – suv bug'i.

Xomashyo va retsirkulyatsiyalangan (qaytarilib kelingan) gidrokreking qoldiq 350–500°C da VSGda aralashtiriladi. Avval issiqlik almashgichda, so'ng P-1 pechida reaksiya haroratgacha va R-1 (R-2 va hokazo)ga uzatiladi. Reaktsion aralashma avval issiqlik almashgichlardan so'ng sovitgichda sovitiladi. 45–55°C harorat bilan yuqori bosimli S-1 separatorga beriladi. Bu yerda VSG va nostabil gidrogenizatga ajratiladi.

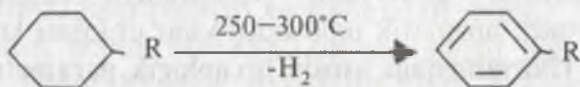
VSGK-U absorberda H₂S dan tozalanib kompressor orqali sirkulyatsiyaga beriladi. Nostabil gidrogenzat reduksion klapan orqali past bosimli S-2 separatorga o'tadi. Unda uglevodorod gazlari ajralib chiqadi, suyuq oqim esa issiqlik almashgich orqali

stabillash minorasi K-1 ga uglevodorod gazlari va yengil benzin ni haydab olish uchun beriladi. Stabil gidrolizat keyin K-2 atmosfera minorasida og'ir benzin, dizel yoqilg'isi va 360°C gacha bo'lgan fraksiyalarga ajratiladi. 360°C gacha bo'lgan fraksiyaning bir qismi retsirkulyat sifatida xizmat qiladi, balans miqdori esa piroliz uchun xomashyo, surkov moylari uchun asos sifatida qo'llaniladi.

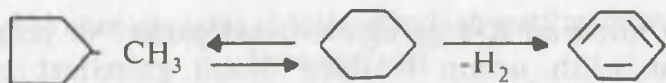
6.25.8. Riforing jarayoni

Riforing jarayoni haydalgan benzinning oktan sonini oshirish va aromatik uglevodorodlar olish uchun qo'llaniladi. Katalitik kreking jarayonida alyumosilikat katalizatorlar qo'llanilsa, katalitik riforingda esa bifunksiyali katalizatorlar qo'llaniladi. Ular orasida g'ovaksimon alyuminiy oksidga shimdirilgan platina katalizatori platformingda muhim ahamiyatga ega, oxirgi vaqtlarda esa kislota turidagi tashuvchiga shimdirilgan platina-reniy katalizatorlari qo'llanilmoqda. Ushbu ikki jarayon 470–540°C bosim ostida, vodorod ishtirokida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar katalitik riforing sharoitida izomerlanish va dealkillash reaksiyalariga uchraydi. Bosim ortishi bilan ushbu reaksiyalar tezlashadi.

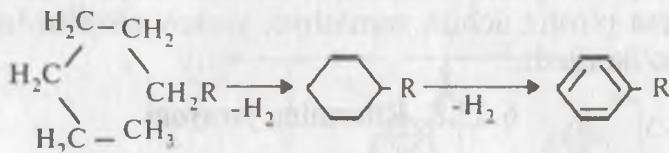
Katalitik riforing jarayonida sodir bo'layotgan kimyoviy o'zgarishlar katalizatorning bifunksionallik xususiyati bilan bog'liq. Kislota markazlarida, asosan, izomerlanish reaksiyalari sodir bo'lishi hisobiga parafinlar izoparafinlarga, besh halqali naftenlar siklogeksan gomologlariga aylanadi. Boshqa tomondan olganda Rt yoki Pt + Re metallarida bir qator gomolitik o'zgarishlar rivojlanadi, ular orasida olti halqali naftenlarni degidirlash reaksiyasi muhim ahamiyatga ega:



Besh halqali naftenlar dastlab siklogeksan va uning gomologlariga aylanadi, keyingi degidirlash natijasida aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi:



Siklik birikmalar hosil bo'lishida parafinlarni degidrosikllanish reaksiyasi muhim o'rinni egallaydi.



Beshta uglerod atomidan tashkil topgan izoparafinlar ham aromatlashish xususiyatiga ega.

Riforming jarayonida qo'llaniladigan katalizatorlar. Ushbu katalizatorlar ikkita asosiy: degidriqlash-gidriqlash va kislota vazifasini bajaradi. Katalizatoridagi degidriqlash-gidriqlash vazifasini VIII guruh metallari bajaradi. Platina komponenti degidriqlash-gidriqlash reaksiyalari tezligini eng ko'p oshiradi, chunki reaksiya tezligining ortishi aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishiga olib keladi, koks hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi oraliq mahsulotlarni qisman yo'qotadi. Katalizatoridagi platina miqdori 0,3–0,6% ni tashkil qiladi. Platina miqdori kam bo'lsa zaharga bardoshlilik xususiyati kamayadi, platina ko'p bo'lsa demetillash reaksiyalari kuchayishiga sabab bo'ladi.

Kislota funksiyasini katalizator tashuvchi — alyuminiy oksid bajaradi. Kislota funksiyasini kuchaytirish uchun katalizator tarkibiga galogen asosan xlor, fluor kiritiladi. Katalizatoridagi platinani boshqa metallarga (Re, Ge, Pb, Sn, Cd va h.k) almashtirish aromatik uglevodorodlar olish unumdorligini ancha ko'taradi. Bu katalizatorlar qo'llanilganda kokslanish jarayoni sekinlashadi, oraliq reaksiyalar kamayadi, parafinlarni degidrosikllanish reaksiyasi ortadi, aromatik uglevodorodlar chiqimi ko'payadi.

Katalitik riformingdagi asosiy texnologik parametrlar. Katalitik riformingda temperatura, bosim va xomashyoni kelish tezligi jarayonga katta ta'sir ko'rsatadi. Shuningdek, tanlangan katalizatorning xossalari va jarayon kimyosi ham hisobga olinadi. Katalitik riformingning o'ziga xos xususiyatlaridan biri shundaki,

naftnlarni degidrlash reaksiyalari issiqlik yutilishi hisobiga sodir bo'radi. Bosimni ortishi katalizatorni tez zaharlanishining oldini oladi, lekin aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishini kamaytiradi va gidrokreking, dealkillash reaksiyalarini tezlashtiradi.

Bosimning pasayishi natijasida aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishi tezlashadi, lekin katalizatorning kokslanishi tezlashadi. Shuning uchun riformingni polimetall katalizatorlari ishtirokida 1,5 MPa bosimda olib borish, jarayon temperaturasini 20°C ga pasaytirish va aromatik uglevodorodlar miqdorini ko'paytirish imkoniyatini yaratadi.

Temperaturaning ortishi katalitik riformingda katalizatda aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishini ko'paytiradi, shuningdek katalizatorda koks hosil bo'lishini ham tezlashtiradi.

Xomashyoning kelish tezligi ortishi bilan aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishi kamayadi, benzinni oktan soni ham kamayadi. Shuning uchun aniq bir temperatura va bosimda xomashyoni kerakli tezlikda berish uchun shart-sharoitni aniqlash kerak.

Yuqorida ko'rilgan omillardan ko'rinib turibdiki, riforming jarayonida bosim va temperatura muhim o'rinni egallar ekan.

Katalitik riforming texnologiyasi. Hozirgi vaqtda sanoatda riforming jarayoni ikkita asosiy maqsad uchun: 1) motor yoqilg'ilarining oktan sonini oshirish va 2) individual aromatik uglevodorodlar olish uchun qo'llaniladi.

1. Birinchi holatda xomashyo sifatida ligroin fraksiyasi yoki og'ir benzinlar qo'llaniladi. Ularning oktan soni 35–40 ni tashkil qiladi, riforming natijasida 80–95 ga yetadi.

2. Aromatik uglevodorodlar olish uchun xomashyo manbai neft fraksiyalari hisoblanadi. Ularning tarkibi C_6 va undan yuqori uglerod atomi bo'lgan parafin va naftendan iborat.

Benzol olish uchun 60–85°C da qaynovchi neft fraksiyalari, toluol olish uchun 85 dan 105–110°C da qaynovchi, ksilollar uchun esa 110 dan 130–135°C da qaynovchi neft fraksiyalari qo'llaniladi.

Takomillashib borishi natijasida katalitik riforming jarayonini texnologiyasi bir nechta bosqichga ajratish mumkin:

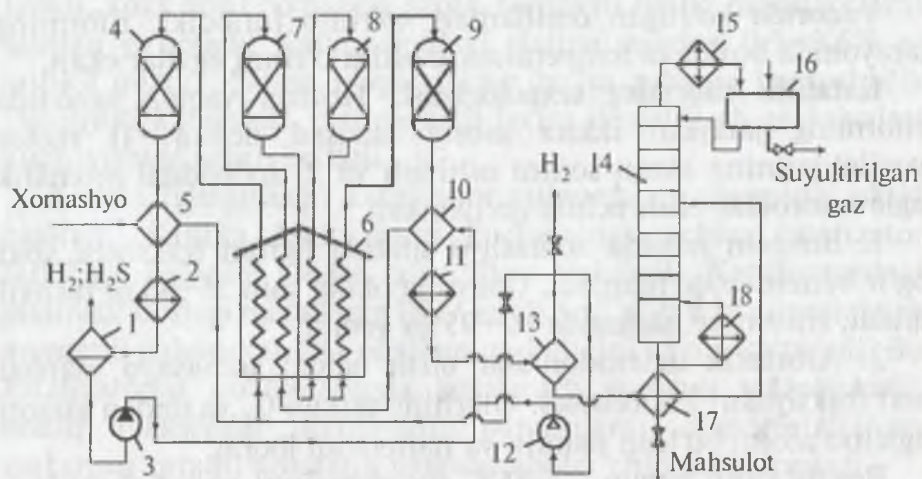
1. Turli alyumoplatina katalizatori bilan ishlaydigan qurilmalar (AP-56, AP-64).

2. Leningrad neft-kimyo instituti tomonidan ikki turdagi qurilmalar ishlandi. Birinchi turdagilari 62–85 va 62–105°C olingan benzinlardan benzol, toluol olish uchun mo'ljallangan bo'lib, 2 MPa bosimda ishlaydi; ikkinchi turdagi qurilmalar 4 MPa bosimda ishlaydi; unda oktan soni 78–80 ga teng bo'lgan avtomobil benzinlari olinadi. Xomashyo sifatida 85–180 va 105–180°C qaynaydigan neft fraksiyalari qo'llaniladi.

3. Modifikatsiyalangan alyumoplatina katalizatori AP-64 bilan ishlaydigan qurilma (promotor xlor). Bu qurilmada oktan soni 95 bo'lgan avtomobil benzinlari olinadi.

4. Reniy katalizatori ishtirokida 1 MPa bosimda ishlaydigan qurilmalar.

Endi platforming jarayoni texnologiyasi bilan tanishamiz (6.30-rasm). Xomashyo neft fraksiyasi 5 issiqlik almashtirgichda isitiladi, vodorod bilan aralashtiriladi va oltingugurtdan tozalash uchun kerakli temperaturada trubkali pech 6 da qizdiriladi.



6.30-rasm. Platforming jarayoning texnologik sxemasi:

- 1, 13 – separatorlar, 2, 11 – sovitgichlar, 3 – nasos, 4 – reaktor gidrotozalashi uchun, 5, 10, 17 – issiqlik almashtirgichlar, 6 – trubkasimon pech, 7, 8, 9 – reaktorlar, 12 – sirkulyatsiya kompressori, 14 – stabillash kolonnasi, 15 – kondensator, 16 – yig'gich, 18 – qaynatgich.

Katalizator solingan reaktorda gidrotozalash 4 jarayoni olib boriladi. 4 jihozdagi issiq gazlar 2 sovitgich apparatida sovitiladi. 1 separatora kondensat N_2 va H_2S dan ajratiladi va 3 nasos yordamida riforming bosqichiga uzatiladi, issiqlik almashtirgich 10 ga kelishdan ilgari xomashyo vodorod bilan aralashtiriladi, so'ngra issiqlik almashtirgich 10 da va trubkali pech 6 da isitiladi. Platforming jarayoni adiabat turdagi 7, 8 va 9 reaktorlarda olib boriladi.

Issiqlik gazlarni issiqligidan issiqlik almashtirgich 10 da, riforming jarayoniga kelayotgan aralashmani isitish uchun foydalaniladi, so'ngra gazlar sovitgich 11 da sovitiladi. separator 13 da kondensat vodoroddan ajratiladi va stabillash bo'limiga yuboriladi, separator 13 dan kelayotgan past parafinli vodorod aralashmasi uchta oqimga ajraladi. Bitta oqimni sirkulyatsiya kompressori 12 yordamida riforming jarayoniga yo'naltirilgan tozalangan neft fraksiyasi bilan birgalikda yuboriladi, qolganini sistemadan chiqarib yuboriladi. Riforming suyuq mahsulotlarini stabillash past uglevodorodlarni (C_4N_{10} , C_3N_8 va C_2N_6) haydash deganidir separator 13 dan kelayotgan kondensat issiqlik almashtirgich 17 da isitiladi va stabillash kolonnasi 14 ga yuboriladi. U yerda past uglevodorodlar haydaladi, ularning bug'lari kondensator 15 da kondensatsiyalanadi va idish 16 da yig'iladi. Uning bir qismi kolonnaning yuqori qismiga flegma sifatida yuboriladi, qolgan miqdori esa qurilmadan chiqariladi. Kolonna 14 da stabillangan mahsulot o'z issiqligini issiqlik almashtirgich 17 dagi kondensatga uzatadi va keyingi ishlab chiqarish bosqichiga yuboriladi.

Tayanch so'z va iboralar: neft, qayta ishlash, krekning, termik krekning, kinetika, termokatalitik jarayonlar, krekning katalizatorlari, alkanlar, alkinlar, arenlar, sikloalkanlar, texnologik sxema, uglevodorodlar, benzol, toluol, naftalin.

Takrorlash uchun mavzular:

1. Neftni qayta ishlashdagi termik jarayonlar.
2. Krekinglash va uning turlari.
3. Krekinglash kinetikasi.
4. Termik krekning.

5. Katalitik kreking.
6. Kreking katalizatorlari.
7. Alkanlarning aylanishi.
8. Alkenlarning aylanishi.
9. Arenlarning aylanishi.
10. Katalitik krekinglashning texnologik sxemasi.
11. Neftning alkan uglevodorodlari.
12. Neftning sikloalkanli uglevodorodlari.
13. Neftning aromatik uglevodorodlari.
14. Arenlarning alkillanishi.
15. Riforming jarayoni.

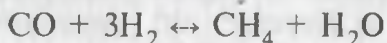
6.26. Uglerod oksidi, olinishi va xossalari

Uglerod oksidi asosidagi organik sintezlash jarayonini oxirgi o'n yilliklar ichida sanoatga tatbiq etishda katta ahamiyatga ega bo'ldi. Asosan amaliyotda qo'llanilganlari quyidagi jarayonlardir:

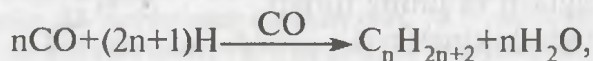
- 1) uglerod oksidi va vodoroddan alifatik uglevodorodlar va spirtlar olish uchun qo'llaniladigan sintezlar;
- 2) olefinlarni oksosintezi yoki gidrofillash jarayonlari natijasida aldegid va ulardan birlamchi spirtlar olish;
- 3) karbon kislotalar va ularning hosilalari sintezi (murakkab efirlar, angidridlar va h.k.)

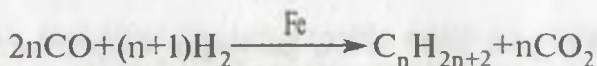
6.26.1. Uglerod oksidi va vodorod asosidagi sintezlar

CO va N₂ avvaldan ma'lum reaksiyalaridan biri bo'lib, bosim ostida, 200–250°C temperaturada nikel metalli katalizatori ishtirokida metan hosil bo'lish reaksiyasi hisoblanadi:



20-yillarda E.Fisher va G.Tropsh tomonidan CO va H₂ aralashmasiga ishqoriy metallar katalizatorlari ishtirokida 10–15 MPa gacha bosim ostida kislorodli birikmalar aralashmasi, bosimni 3 MPa pasayishi natijasida asosan uglevodorodlar hosil bo'lishi aniqlandi. Kobalt ishtirokidagi reaksiya natijasida suv ajraladi, temir bilan esa uglerod ikki oksidi hosil bo'ladi:





Uglevodorodlarni Fisher va Tropsh usuli bilan sintez jarayoni qaytmas tarzda va juda katta miqdordagi issiqlik ajralishi bilan sodir bo'ladi (165–205 kDj olingan uglevodloroddagi har bir CH_2 guruh uchun). Eng samarador katalizator sifatida arzon temir qo'llaniladi, promotor sifatida 0,5% K_2O qo'llaniladi, jarayon harorati 220–320°C va bosimi 1,5–2,5 MPa ni tashkil etadi.

Jarayonning ikki turi mavjud. Qo'zg'almas va qo'zg'aluvchan qatlamli katalizatorlar ishtirokida olib boriladi, ikkala holatda ham issiqlikni tashqariga chiqarishning samarali usuli qaynovchi suv kondensantni sovitish va yuqori bosimli bug'ni generirlashdan foydalaniladi.

Uglevodorodlar sintezini nafaqat CO va H_2 dan emas, balki metanolni seolitlar bilan katalizlash orqali ham olish mumkin. Uning ikki xil usuli sanoatga tatbiq etilgan:

1. Qo'zg'almas katalizator qatlamli adiabatik reaktorda ikki bosqichda amalda oshiriladi. Birinchi bosqichda metanolni degidratlanishi natijasida dimetil efiri va suv Al_2O_3 dagisi muvozanatli mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi. Ikkinchi reaktorda 340–410°C va 2 MPa bosimda seolit ishtirokida 80% dan yuqori chiqim bilan benzin va gazsimon uglevodorodlar hosil bo'ladi. Gazsimon uglevodorodlar 7–9 marta ortiqcha miqdorda ikkinchi bosqichli reaktorga retsirkulyatsiyalanadi, bu esa reaksiya issiqligini akkummulyatsiya qilish va jarayonni adiabatik sharoitda o'tkazish imkoniyatini yaratadi. Gazlar issiqligi bug' olishda qo'llanadi.

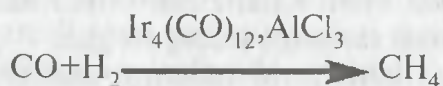
2. Jarayon qo'zg'aluvchan qatlamli katalizatorli reaktorda 400°C va 0,1–0,3 MPa bosimda bir bosqichda amalga oshiriladi. Bu sharoitda hosil bo'lgan issiqlik ichki sovitish vositalari yordamida amalga oshiriladi.

Hosil bo'lgan benzin tarkibida yetarli miqdorda aromatik uglevodorodlar bo'ladi, ularni ekstraksiya usuli yordamida ajratish mumkin. Gazlar tarkibida past olefin va parafinlar bo'ladi. Kuchsiz kislotali alyumosilikatli yoki borsilikagelli seolitlar ishtirokidagi katalitik jarayonda olefinlar chiqimi ortadi. Birinchi katalizatorlar ishtirokida etilen ko'proq miqdorda hosil bo'ladi,

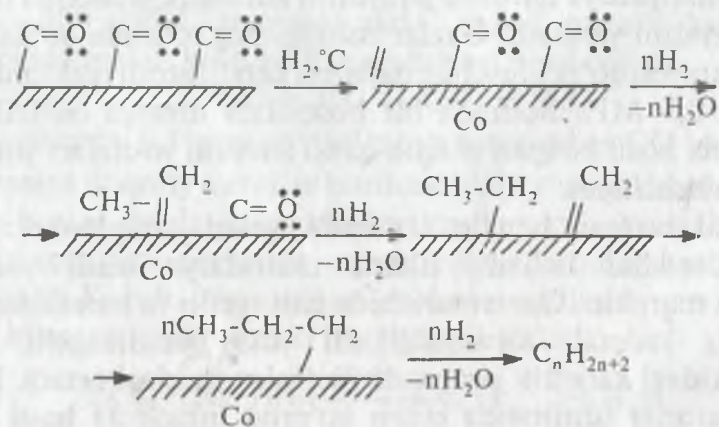
ular 300 dan past yoki 500°C ga yaqin temperaturada ishlaydi, ikkinchi katalizatorlar ishtirokida esa propilen va buten miqdori ko'payadi, jarayon temperaturasi 550°C ni tashkil qiladi.

Fisher-Tropsh usuli bo'yicha 1944-yilda Germaniyada 600 ming tonna yuqori molekulali alkanlar sintez qilingan. Hozirgi davrda Fisher-Tropsh usulidan foydalanib, motor yoqilg'ilari va ayrim uglevodorodlar olinadi.

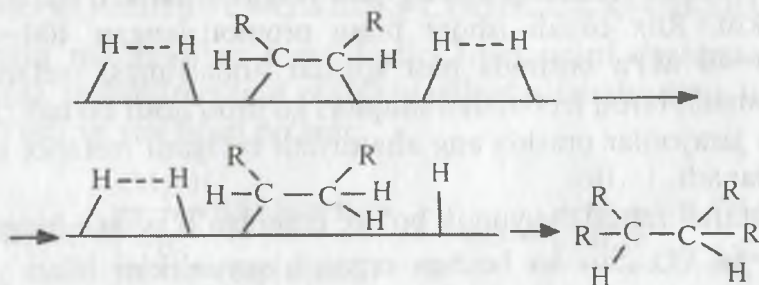
Reaksiya uchun turli katalitik sistemalar taklif etilgan va amaliyotda sinab ko'rilgan. Ammo shuni aytish lozimki, eng samarali katalizator qattiq yuzaga yotqizilgan nikel metallidir. Grafit va oraliq metallardan tayyorlangan katalizatorlar ishlatilsa asosan metan 95% unum bilan hosil bo'ladi. Iridiy metallining karbonil klasteri alyuminiy xlorid bilan birgalikda ishlatilsa faqat metan chiqadi:



Reaksiya mexanizmi juda murakkab bo'lib, jarayon katalizator yuzasida CO ning sorbsiyasi bilan boradi. Katalizator yuzasida kobalt metallining karbonil birikmasi hosil bo'ladi. Vodorod esa sorbsiyalangan uglerod oksidiga birikadi va katalizator yuzasi bilan bog'langan karben CH_2 va $\text{CH}_3\cdot$ radikallarini hosil qiladi. Karben esa $\text{Co}-\text{CH}_3$ bog'ini uzib, uglerod zanjirining o'sishini ta'minlaydi. Bu jarayonni quyidagicha tasvirlash mumkin:

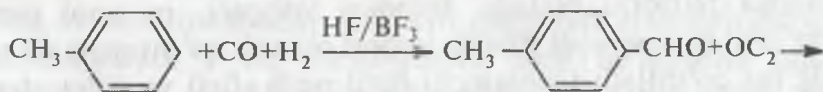


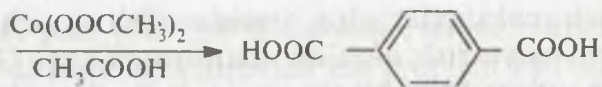
Qaytarish reaksiyalarining orasida qo'sh va uch bog' tutgan birikmalarni qaytarish alohida ahamiyatga ega. Hidrogenlash molekulyar vodorod hisobiga va ayrim hollarda vodorodini oson beradigan birikmalar hisobiga boradi. Geterogengidrogenlashda katalizator vazifasini mayda dispers metallar: Pt, Pd, Ro, Ru bajaradi. Ular vodorod molekularini yaxshi adsorbsiyalaydi va faollashtiradi. Ammo hozirgi davrgacha geterogen-katalitik gidrogenlashning mexanizmi oxirigacha aniqlangan bo'lmasa ham metall yuzasiga adsorbsiyalangan vodorod molekulasini gomolitik parchalanishi aniqlangan. To'yinmagan birikmaning molekulasini ham katalizator yuzasiga adsorbsiyalangan bo'lib, u ham faollashadi. Alken molekulasining katalizator yuzasiga adsorbsiyalanishi fazoviy jihatdan qulay tomondan sodir bo'ladi va adsorbsiyalangan vodorodning birikishidan hosil bo'lgan zarracha metall yuzasi bilan σ bog' hosil qiladi. Uglerod-metall bog'i yangi vodorod molekulasini hisobiga uziladi va alkan hosil bo'ladi, yuzadan desorbsiyalanadi. Bu jarayonni quyidagicha tasvirlash mumkin:



Natijada ikkita vodorod atomi qo'sh bog' π elektron buluti-ning bir tomonidan birikadi va sis-birikish sodir bo'ladi. Agar gidrogenlash N_2 va D_2 aralashmasi bilan olib borilsa, vodorod va bitta izotop atomining birikishi kuzatiladi.

Yaqinda toluol va uglerod oksidi (sintez-gaz)dan ikki bosqichda tereftal kislota olish usuli ishlab chiqildi:





Karbonat angidrid gazi simlarni payvandlashda inert muhit sifatida ishlatiladi.

Shunday qilib, SO va N₂ organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarishda istiqbolli xomashyo hisoblanadi (parafin, past va yuqori olefinlar, aromatik uglevodorodlar olishda qo'llaniladi).

6.26.2. Sintez gaz asosida spirtlarni sintez qilish

Metanol olish. Yuqorida bayon etilganidek, Efisher va G.Tropin yuqori bosim ostida CO va N₂ asosida kislorodli birikmalar (sintol) spirtlar, aldegidlar, ketonlar, karbon kislota va murakkab efirlarni sintez qilishdi. Ushbu birikmalar sintetik yoqilg'i sifatida o'z o'rnini topmadi, lekin ular asosida ba'zi bir yangi jarayonlar yaratildi. Jumladan, temir katalizatorligida, promotor sifatida oksidlar va ishqorlar qo'llanilib 160–190°C va 20–30 MPa bosim ostida chiziqli tuzilishga ega bo'lgan yuqori birlamchi spiralar olish mumkin. Rux oksidi ishqor bilan promotirlangan 400–475°C va 20–40 MPa bosimda past spirtlar aralashmasi metanoldan boshlanadi, biroq izobutanol miqdori ko'proq hosil bo'ladi. Lekin ushbu jarayonlar orasida eng ahamiyatli bo'lgani metanol sintezi hisoblanadi.

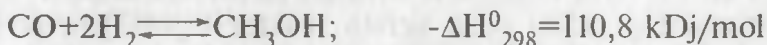
Metanol rangsiz suyuqlik bo'lib, etanolga o'xshash hidga ega, $t_{\text{suyuq}} = 64,7^\circ\text{C}$. Suv va boshqa organik suyuqliklar bilan yaxshi aralashadi. Uning yonuvchan havo bilan 6–34,7% aralashmasi portlaydi, hamda zaharli bo'lgani sababli katta xavfga ega.

Metanolning asosiy qismi formaldegid olish uchun qo'llaniladi. Shuningdek, u murakkab efirlar olishda oraliq mahsulot va metillovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Metanolning bir qismi erituvchi sifatida ishlatiladi, lekin uning zaharliligini e'tiborga olgan holda, boshqa erituvchi tanlash maqsadga muvofiq bo'ladi. Bundan tashqari, metanol motor yoqilg'isini komponenti sifatida yuqori oktanli qo'shimcha sifatida yoqilg'iga qo'shiladi (uchlamchi butilmetil efiri) va uglevodorod

yoqilg'ilari, past olefinlar va boshqalar sintezida istiqbolli oraliq mahsulot sifatida qo'llanishga tavsiya qilinmoqda.

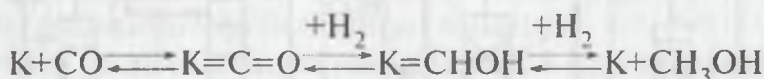
Uglerod oksidi va vodorod asosida metanol olish qaytar ekzotermik reaksiya asosida sodir bo'ladi:



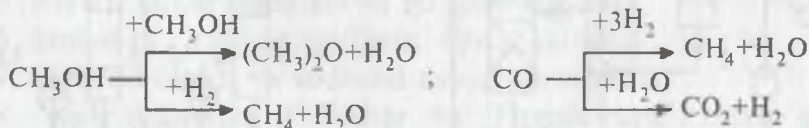
Jarayon ekzotermik bo'lgani uchun temperatura ko'tarilishi bilan muvozanat konstantasi kamayadi, uning qiymati 300°C da $2,316 \cdot 10^{-4}$ ga, 400°C da $1,091 \cdot 10^{-5}$ ga teng bo'ladi. Shuning uchun bosimni ko'tarish talab qilinadi, chunki reaksiya natijasida gaz aralashmasi hajmining kamayishi kuzatiladi.

Metanolni CO va H₂ asosida sintez qilish birinchi bo'lib 1924-yilda Patar taklif qilgan, jarayon katalizator sifatida ZnO qo'llanilgan. Keyinchalik rux oksidi xrom oksidi bilan faollashtirilgan (8 massa qism ZnO^I, massa qism Cr₂O₃).

Metanolni hosil bo'lish mexanizmini quyidagi sxema bo'yicha ifodalash mumkin:



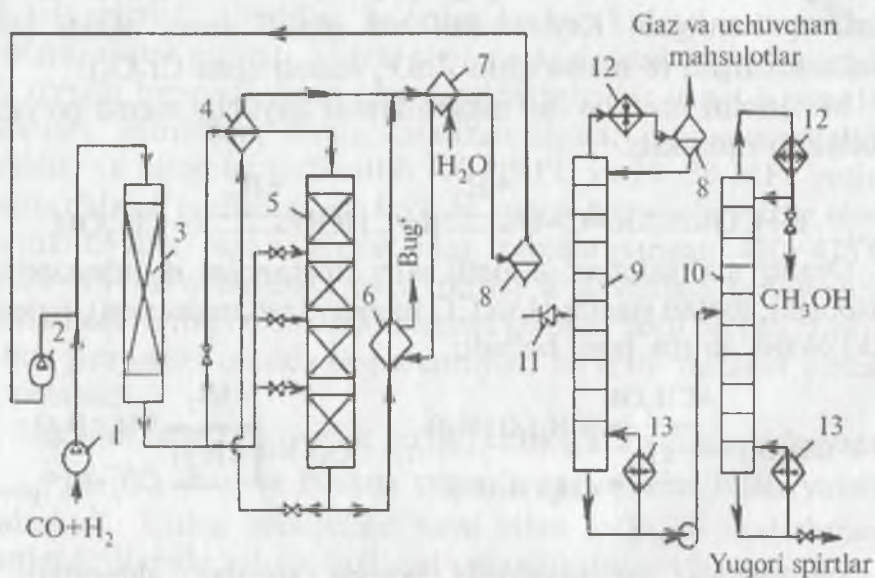
Oraliq mahsulotlar: dimetil efiri (metanolni degidratatsiyasi hisobiga), metan (metanol va CO ni gidrirlash mahsuloti), uglerod ikki oksidi va suv hosil bo'ladi:



Shuningdek, oz miqdorda boshqa spirtlar, aldegidlar va atseton hosil bo'ladi, lekin mis xrom oksidlari va ruxmisxromli katalizatorlar ishtirokida reaksiya selektivligi yuqori bo'ladi, 95% ga ortadi.

Metanol sintez qilish texnologik sxemasi 6.31-rasmda keltirilgan. Tozalangan sintez-gaz turbokompressor 1 da 5–10 MPa bosimda siqiladi va sirkulyatsiyadan keluvchi gaz bilan aralashtiriladi, uni turbokompressor 2 da ishchi bosim hosil bo'lguncha siqiladi. Aralashmani 3 adsorberdan o'tkaziladi, u yerda temir penta

karbinoldan tozalanadi. Bu modda CO bilan jihoz temirining o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi va reaktorda mayda dispers temir hosil qilib parchalanadi. Bunda CN_4 va CO_2 hosil bo'lishi reaksiyalari maqsadga muvofiq emas. Shu sababga ko'ra, shuningdek vodorod korroziyasining oldini olish uchun reaktor legirlangan po'latdan yasalishi kerak. Adsorberdan chiqadigan gaz ikki oqimga ajratiladi, bunda birinchi oqim issiqlik almashtirgich 4 da isitiladi va sintez uchun reaktor 5 ning tepa tomoniga yuboriladi, boshqa oqim esa reaktorda 5 katalizator qatlamiga sovuq holda temperaturani boshqarib turish va issiqlik sarflari uchun yuboriladi. Gaz yuqoridan pastga qarab katalizator qatlami bo'ylab o'tadi va reaktordan chiqqanda uning temperaturasi $\approx 30^\circ\text{C}$ teng bo'ladi.



6.31-rasm. Metanol sintez qilishning texnologik sxemasi:

1 – turbokompressor; 2 – sirkulyatsiyalovchi turbokompressor; 3 – adsorber; 7 – sovitgich; 8 – separator; 9, 10 – rektifikatsiya kolonnalari; 11 – drosselventili; 12 – deflegmatrlar; 13 – qaynatuvchi;

Ushbu gazni ham ikki oqimga ajratiladi: birinchi oqim issiqlik almashtirgich 4 dan o'tadi va sintezga kelayotgan xomashyoni bir qismini isitishga xizmat qiladi, boshqa oqim esa bug' generatoriga 6 yo'naltiriladi, uning issiqligidan yuqori bosimli bug' olishda

foydalaniladi. So'ngra gaz oqimlari birlashtiriladi va sovitgich 7 da sovitiladi, u yerda metanol kondensatsiyalanadi va yuqori bosimli separator 8 da gazdan ajratiladi. Separatorning yuqorisidan kelayotgan gaz sirkulyatsiya kompressori 2 da siqiladi va sintez jarayoniga qaytariladi.

Separatorni pastki tomonidan kelayotgan kondensat atmosfera bosimigacha drossellanadi va rektifikatsiya kolonnasi 9 da metanol yoqish uchun kelayotgan erigan gazlar va uchuvchan mahsulotlardan (dimetil efiri) ajratiladi. Rektifikatsiya kolonnasi 10 da metanol haydaladi, bunda metanolning tozaligi 99, 95%, chiqimi 95% tashkil qiladi.

Tayanch so'z va iboralar: *uglerod oksid, sintez gaz, spirt, sintez, metanol sintezi, oraliq mahsulotlar, texnologiya, ekzotermik reaksiya, karbon kislotalar, aldegidlar, olefinlar.*

Takrorlash uchun mavzular:

1. Uglerod oksidi va vodoroddan alifatik uglevodorodlar va spirtlar olish uchun qo'llaniladigan sintezlar.
2. Olefinlarni oksosintezi yoki gidrofillash jarayonlari natijasida aldegid va birlamchi spirtlar olish.
3. Karbon kislotalar va ularning hosilalari sintezi.
4. Metanol sintez qilish texnologik sxemasi.
5. Metanolning xossalari va qo'llash sohalari.
6. Sintez gaz asosida spirtlarni sintez qilish.
7. Uglerod oksidi va vodorod asosidagi sintezlar.
8. Uglevodorodlarni Fisher va Tropsh usuli bilan sintez jarayoni.

Glossariy

Alternativ yoqilg'i turlari — yoqilg'i turlari (siqilgan va suyultirilgan gaz, biogaz, generator gazi, biomassani qayta ishlash mahsulotlari, ko'mir yoqilg'isi va boshqalar) ulardan foydalanish natijasida qimmatbaho va kamyob energiya zaxiralari tejraladi yoki almashtiriladi.

Alternativ energetika — energiya olishning istiqbolli usullari yig'indisi bo'lib, atrof-muhit ekologiyasiga zarari kam bo'lgani uchun shu davrgacha qo'llaniladigan usullardan ahamiyatli hisoblanadi.

Absorbsiya — gazlarni suyuqlikda erishi yoki gazlarni suyuqlikda yutilishi.

Avtomobil benzini — yengil yoqilg'i, uchqun bilan yonuvchi dvigatellarda ishlatiladi (avtomobil, motosikl va boshqalar).

Alkillash — organik molekulaga alkil guruhi kiritish. Etil benzol olish uchun qo'llanadi.

Aromatik uglevodorodlar — tarkibida qo'shbog' saqlagan siklik organik birikmalar. Neft-kimyo sanoatida bu nom bilan benzol, toluol va ksilollar tushuniladi.

Birlamchi energiya — tabiiy energiya tashuvchilar: neft, tabiiy gaz, quyosh energiyasi, uran birlamchi energiya bo'lib xizmat qiladi.

Butan-butilen fraksiyasi (BBF) — katalitik krekingning uglerod soni 4 ga teng bo'lgan alkan va alken mahsuloti. Zanjiri to'g'ri chiziqli gaz aralashmasi.

Dastlabki xomashyo — neftkimyo yoki neftni qayta ishlash, gazni qayta ishlash korxonalariga beriladigan neft, tabiiy gaz yoki gaz kondensati.

Dizel yoqilg'isi — 180–350°C da qaynovchi neft yoqilg'isi, ichki yonish dizel dvigatellarida qo'llanadi. Dizel yoqilg'isining sifatini belgilovchi sifatlaridan biri — setan sonidir, ya'ni yonish kamerasida siqish ta'sirida o't olish xususiyatidir.

Degidridlash — organik birikmalardan vodorodni chiqarish jarayoni. Sanoatda olefinlar va dien uglevodorodlar olish uchun qo'llaniladi.

Distillyatsiya — (lotincha tomchilab oqish) haydash yoki suyuq aralashmalarni fraksiyalarga ajratish. Jarayon aralashma komponentlarini qaynash harorati farqiga asoslangan. Suyuq aralashmalardan ajralayotgan komponentlarning fizik xossalariga qarab turli distillyatsiya usullari qo'llaniladi.

Energiya tashuvchi — fizik muhit bo'lib, elektr, issiqlik yoki boshqa energiya turini tashuvchi texnik sistema (masalan, issiq tashuvchi, siqilgan havo, quyosh nurlanishi, ya'ni geliojihozlarda foydalanuvchi va boshqalar).

Energiya zaxirasi — fizik muhit bo'lib, yaqqol yoki yashirin ko'rinishda birlamchi tabiiy energiya turini saqlovchi jism yoki muhitdir (masalan, energiya tashuvchi, ko'mir, neft, okean to'lqinlari, yer osti issiqligi va boshqalar).

Energiya — mahsulot ishlab chiqarish uchun asosiy va yordamchi texnologik jarayonlarda iste'mol qilingan energiya yoki yoqilg'i miqdori.

Energiya ta'minoti — turli agregat holatda (qattiq, gaz, suyuq) yoki materiyaning turli shaklida (plazma, nurlanish) yig'ilgan va energiya sifatida ta'minlash uchun foydalaniladigan moddalar.

Energiyaning tejankor texnologiyasi — energiyadan foydalanish koeffitsienti yuqori bo'lgan yangi yoki takomillashtirilgan texnologik jarayon.

Fraksiyalash — aralashmalarni qaynash temperaturasi bo'yicha fraksiyalarga ajratish.

Gaz kondensati — turli tarkibli suyuq uglevodorodlar. Gaz konlarida gaz bilan birga chiqadi. Gazlarni ajratilayotganda kondensatsiyalanib suyuqlikka aylanadi. Gaz kondensati qayta ishlanayotganda stabillanadi, ya'ni propan, butan kabi erigan gazlardan ajratiladi.

Gazni fraksiyalash — gaz aralashmasini alohida uglevodorod gazlarga ajratish jarayoni.

Gidrotozalash — neft mahsulotlarini yuqori haroratda vodorod bosimida, alyumokobolt yoki alyumonikel molibden katalizatorligida oltingugurt, azot va kislorodli birikmalardan tozalash. Gidrotozalash natijasida neft mahsulotlarining

sifati oshadi, korroziyalovchi xususiyati kamayadi va yonish mahsulotlaridan atmosferaning ifloslanishi kamayadi.

Gazoyl — mazutni vakuumda haydaganda hosil bo'ladigan uglevodorodlar aralashmasi va geteroatomli (oltingugurtli va kislorodli) organik birikmalar. Qaynash harorati $190-350^{\circ}\text{C}$ (yengil gazoyl) va $350-520^{\circ}\text{C}$ (og'ir gazoyl). Asosan katalitik kreking uchun xomashyo hisoblanadi va dizel, qozon yoqilg'isi sifatida ishlatiladi.

Haydalgan benzin — neft, gaz kondensati, neftdagi yo'ldosh gazlar, tabiiy gaz, slanets, ko'mir va boshqa xomashyolarni qayta ishlash natijasida olingan benzin fraksiyalari (avtomobil benzinidan tashqari).

Haydash (distillyatsiya) — suyuqliklar aralashmasini ajratish jarayoni bo'lib komponentlarning qaynash temperaturasidagi farqqa asoslangan.

Ishlab chiqariladigan energiya tashuvchi — ishlab chiqarish texnologik jarayonlari natijasida olingan energiya tashuvchi.

Katalitik kreking — katta uglevodorod molekularidan kichik uglevodorod molekulasini hosil qilish usuli, asosan neft-kimyosi uchun propan-propilen fraksiyasi olishda ishlatiladi. Ikkilamchi qayta ishlash usulidir.

Katalizator — kimyoviy reaksiyalarda sarf bo'lmaydigan, lekin reaksiya jarayonini tezlatuvchi yoki muvozanatga ta'sir etuvchi va reaksiyaning yumshoq sharoitlarda borishiga yordam beruvchi modda.

Katalitik riforming — yoqilg'i komponent va neft-kimyo xomashyosi bo'lgan aromatik uglevodorodlar olish uchun neftni ikkilamchi qayta ishlash usuli.

Kreking — (bo'lish) neft fraksiya va qoldiqlarini yuqori temperaturada qayta ishlab, motor yoqilg'isi olinadi.

Mazut — neftning $350-360^{\circ}\text{C}$ da qaynovchi qovushqoq qora rangli suyuqlik. Bug' qozonlarida, isitish qozonlarida va sanoat pechlarida yoqilg'i sifatida ishlatiladi.

Neft gazi — neftga yutilgan plast sharoitidagi tabiiy gaz.

Nam tabiiy gaz — ko'p miqdorda yo'ldosh suyuqliklar saqlagan tabiiy gaz.

Neft — yonuvchi moysimon suyuqlik, yer qobig'ida keng tarqalgan muhim qazilma. Tarkibida alkanlar, siklanlar, arenlar, shuningdek kislorod, oltingugurt, azot birikmalari saqlagan murakkab aralashma. Yengil ($0,65-0,87 \text{ g/sm}^3$), o'rta ($0,87-0,91 \text{ g/cm}^3$) va og'ir ($0,91-1,05 \text{ g/sm}^3$) neftlarga bo'linadi. Yonish issiqligi $43,7-42,6 \text{ mDj/kg}$ ($10400-11000 \text{ kkal/kg}$). Oltingugurt miqdoriga ko'ra neft kam oltingugurtli ($0,5\%$ gacha), oltingugurtli ($0,5-2,0\%$) va yuqori oltingugurtli (2% ortiq) neftlarga bo'linadi. Haydash usuli bilan neftdan benzin, reaktiv yoqilg'i, kerosin, dizel yoqilg'i va mazut olinadi.

Neft konversiyasi — toza uglerod olish uchun xomashyo.

Neft plastlari — plastlardagi neft miqdorini baholash.

Nafta — qaynash harorati 180°C gacha, uglerod soni 5 dan 9 gacha bo'lgan, to'g'ri tuzilishli, neftni birlamchi haydashda hosil bo'ladigan uglevodorodlar fraksiyasi. Neft-kimyo sanoati uchun xomashyo hisoblanadi.

Neft fraksiyasi — neftning qism tarkibi. Neftni haydab fraksiyalarga ajratish asosida qaynash temperaturasi hisoblanadi.

Normal uglevodorodlar — to'g'ri zanjirli tuzilishga ega bo'lgan uglevodorodlar.

Og'ir neft — og'ir uglevodorodlarni ko'p saqlagan, zichligi katta bo'lgan neft.

Olefinlar — (alkenlar, to'yinmagan uglevodorodlar) qo'shbog' saqlagan nosiklik uglevodorodlar gomologik qatori. Dastlabki vakili — etilen.

Olefinlar — (to'yinmagan uglevodorodlar) polimerlar olish uchun ishlatiladi.

Oktan soni — ichki yonuv dvigatellari yoqilg'isining detantsiyaga chidamligini xarakterlovchi ko'rsatkich. Uning son ko'rsatkichi izooktanning ($\%$ hajmida) n — heptan aralashmasidagi miqdoriga tengdir.

Propan, propilen fraksiyasi — neftni katalitik kreking qayta ishlash jarayonida hosil bo'ladigan 3 ta uglerod atomi tutgan uglevodorod aralashmasi.

Parafinlar — (alkanlar, to'yingan uglevodorodlar) qo'shbog', uchbog' tutmagan nosiklik uglevodorodlar gomologik qatori (metan, etan, propan, butan va boshqalar).

Piroliz — uglevodorod xomashyosini termik parchalash jarayoni, natijada etilen, propilen, benzol, butadien, vodorod va boshqa mahsulotlar hosil bo'ladi.

Prisadkalar — yoqilg'ilarga, moylarga, yog'larga va maxsus suyukliklarga ularning xossalarini yaxshilash uchun, saqlash, tashish va foydalanish vaqtida sifatini saqlash uchun oz miqdorda qo'shiladigan moddalar.

Propilen — rangsiz, yonuvchan kuchsiz hidli gaz. Kimyo sanoati uchun muhim xomashyolardan biri hisoblanadi. Neft mahsulotlarini krekingleash jarayoni gazlarda uchraydi. Glitsirin, akrolein, akrilonitril, akril spirti, akril kislotalari, izopropil spirti, atseton, fenol, polipropilen olishda keng qo'llaniladi.

Qayta tiklanuvchi energiya turlari — quyosh, shamol energiyasi, yerdan chiquvchi issiq suv energiyasi, tabiatdagi temperaturalar gradientidan hosil bo'luvchi energiya.

Rektifikatsiya — moddalarning bug'latish va kondensatsiya qilish jarayonlariga asoslanib ajratish usuli.

Riforming — neftning benzin va ligroin fraksiyalarini qayta ishlab, yuqori oktan sonli avtomobil yoqilg'isi, aromatik uglevodorodlar, texnik vodorod olish usulidir.

Suyultirilgan neft gazi — neft plastlarida uchraydigan yengil uglevodorodlar aralashmasi. Normal sharoitda gaz holida bo'ladi. Siqilganda yoki sovutilganda suyuq holga o'tadi. Asosan propan va butandan iborat, shuningdek kondensat ham deyiladi.

Siqilgan tabiiy gaz — saqlash yoki tashish qulay bo'lishi uchun siqilgan yoki bosim ostidagi tabiiy gaz, odatda metandan iborat.

Sintetik tabiiy gaz — tabiiy gaz tarkibi bilan bir xil va yonish xossalari ham bir xil bo'lgan ko'mir yoki neftdan olingan gaz.

Sun'iy koks — qattiq yoqilg'i, sanoatda turli materiallarni (toshko'mir, qo'ng'ir ko'mir, torf va boshqalar) havosiz joyda 950–1050°C da qizdirib olinadi. Qanday xomashyodan olinishiga qarab toshko'mirli, pek-elektrodli va neftli kokslarga bo'linadi.

Tabiiy energiya tashuvchi — tabiiy jarayonlar natijasida hosil bo'luvchi energiya tashuvchi.

Tabiiy gaz — yengil uglevodorodlar aralashmasi, tabiiy sharoitda gaz holida bo'ladi.

Termik kreking — neft fraksiyalarini va qoldig'ini yuqori haroratda qayta ishlab, molekulyar massasi kichik bo'lgan motor va qozon yoqilg'isi, to'yinmagan uglevodorodlar olish usuli.

Termik kreking benzini — neftning qoldiq fraksiyalari — mazut va gudronni termik qayta ishlashdan olinadi. 40% gacha olefinlar bo'ladi, shuning uchun kimyoviy beqarordir. Oltinugurt miqdori 0,3–0,4%. Oktan soni 64–70.

Termik riforming — neft fraksiyasini yuqori temperaturada qayta ishlash usuli.

Toshko'mir — ko'mirlanish darajasi qo'ng'ir ko'mirga nisbatan yuqori bo'lgan gumus qazilmasi. Toshko'mirning yonuvchi massasida 75–97% gacha uglerod bo'ladi, yonish issiqligi 30,1–6,6 mDj/kg.

Torf — yoqilg'i qazilma, ko'mir hosil bo'lishida birinchi bosqichdagi mahsulot.

Uglevodorodlar — uglerod va vodoroddan tashkil topgan birikmalar. Uglerod va vodorodning o'zaro nisbatlari turlicha bo'ladi (10–90%). Tarkibiga ko'ra uglevodorodlar to'yingan (parafinlar) to'yinmagan (alkenlar) aromatik (arenlar) va naftenlarga (siklanlar) bo'linadi.

Uglerod — kimyoviy element, ko'p organik moddalarning asosi.

Xom neft — plastlardan olingan qayta ishlanmagan neft (yo'ldosh gazlarni ajratilgandan so'ng).

Yengil neft — zichligi kam, yengil uglevodorodlar foizi ko'p bo'lgan neft.

Yoqilg'i — uglerod saqlovchi yonuvchi moddalar. Yondirish natijasida issiqlik energiya hosil qilinadi. Yoqilg'i hosil bo'lishiga qarab tabiiy (neft, ko'mir, tabiiy gaz, slanets, torf, yog'och) va sun'iy (koks, motor yonilg'isi, generator gazlari va boshqalar)ga bo'linadi.

Yoqilg'i energiya resurslari — tabiiy va ishlab chiqarilgan energiya tashuvchilar jamlanmasi bo'lib, hozirgi rivojlangan texnika va texnologiyalar natijasida xo'jalik faoliyati uchun g'amlangan energiya zaxirasi.

Yog'lovchi moylar — texnikalarni yedirilishini, deformatsiyalanishini va ishqalanishini kamaytirish uchun ishlatiladigan suyuqliklar. Yog'lovchi moylar ko'p hollarda neftdan olinadi. Yog'lovchi moylar tarkibiga ko'ra mineral va sintetikka bo'linadi, shuningdek motor moylari, transmission moylar, industrial moylarga bo'linadi.

Yoqilg'ining element tarkibi — hamma yoqilg'ilarning organik qismini tashkil etuvchi elementlar: uglerod, vodorod, kislorodni o'z ichiga oladi. Yoqilg'ilarda qo'shimcha elementlar sifatida oltingugurt va azot bo'ladi.

Yo'ldosh gaz — neft bilan birga chiqadigan gaz. Neft zaxirasida neftning ustida yig'ilgan gaz.

Tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallar kimyoviy texnologiyasi darsligi bo'yicha test savollari

- 1. Uglerod nechta kovalent bog' hosil qiladi?**
 - A. Ikkita bog';
 - B. Uchta bog';
 - C. To'rtta bog';
 - D. Beshta bog'.
- 2. Uglerod atomlari orasidagi bog'ning barqoror bo'lish sabablari?**
 - A. Uglerod elektronlarining valent soni va valent orbitallari soni bir xil;
 - B. Uglerod elektronlarining valent soni kichik va valent orbitallari soni katta;
 - C. Uglerod elektronlarining valent soni valent orbitallari sonidan katta;
 - D. Uglerod elektronlarining valent soni valent orbitallari sonidan kichik.
- 3. Kislorodda yonib karbonat angidridga aylanadi:**
 - A. Olmos;
 - B. Karbin;
 - C. Grafit;
 - D. Fulleren.
- 4. Tabiiy moddalar ichida eng qattig'i:**
 - A. Fulleren;
 - B. Grafit;
 - C. Karbin;
 - D. Olmos.
- 5. O'zining shakliga ko'ra regbi o'yinidagi koptokni eslatuvchi modda:**
 - A. Karbin;
 - B. Fulleren;
 - C. Lonsdeylit;
 - D. Grafit.
- 6. Antratsitlar nima?**
 - A. Eng yetilgan gunitlar;
 - B. Eng yetilgan grafitlar;

- C. Eng yetilgan karbinlar;
- D. Eng yetilgan ligninlar.
- 7. Toshko'mir basseynlarining hosil bo'lishiga bog'liq bosqich:
 - A. Diagenez;
 - B. Metamorfizm;
 - C. Katagenez;
 - D. Metagenez.
- 8. Yoqilg'ilarning asosiy klassifikatsion ko'rsatkichi:
 - A. Namlik;
 - B. Zichlik;
 - C. Bosim;
 - D. Harorat.
- 9. Ko'mirlarda oltingugurt necha foizgacha bo'ladi?
 - A. 5%;
 - B. 6%;
 - C. 8%;
 - D. 10%.
- 10. Gumin kislotalar olinadigan manba:
 - A. Ko'mir;
 - B. Neft;
 - C. Gaz;
 - D. Suv.
- 11. Parafinlar qaysi sinf vakillari?
 - A. Alkanlar;
 - B. Alkenlar;
 - C. Alkinlar;
 - D. Arenlar.
- 12. Olefinlar qaysi sinf vakillari?
 - A. Alkenlar;
 - B. Alkanlar;
 - C. Alkinlar;
 - D. Arenlar.
- 13. Naftenlar qaysi sinf vakillari?
 - A. Sikloalkanlar;
 - B. Efirlar;
 - C. Aldegidlar;

- D. Alkanlar.
- 14. Arenlar vakili:**
- A. Hidroxinon;
 - B. Propilbenzol;
 - C. Benzoxinon;
 - D. Siklogeksan.
- 15. Neft mahsulotlari sifatini keskin yomonlashtiruvchi birikmalar:**
- A. Geteroatomli;
 - B. Gomoatomli;
 - C. Karbotsiklik;
 - D. Politsiklik.
- 16. O'rta fraksiyadagi neftlarda qaysi birikma ko'proq?**
- A. Dialkilsulfid;
 - B. Merkaptanlar;
 - C. Tiosiklik;
 - D. Sulfokislota.
- 17. Neft fraksiyalarining og'irlashuvini ko'rsatuvchi kattalik:**
- A. Zichlik;
 - B. Bosim;
 - C. Temperatura;
 - D. Namlik.
- 18. Neftning qaynash harorati oshishi bilan, uning...**
- A. Molyar massasi kamayib boradi;
 - B. Molyar massasi o'zgarmaydi;
 - C. Molyar massasi oshib boradi;
 - D. To'yingan bug' bosimi o'zgarmaydi.
- 19. Neftni qayta ishlashda qo'llaniladigan kattalik**
- A. Kinematik qovushqoqlik;
 - B. Dinamik qovushqoqlik;
 - C. Keltirilgan qovushqoqlik;
 - D. Nisbiy qovushqoqlik.
- 20. Neftning qovushqoqligiga bog'liq, uning...**
- A. Molyar massasi;
 - B. Kimyoviy tarkibi;
 - C. Qaynash harorati;

D. Bug' bosimi.

21. Uglevodorodlar orasida eng past qovushqoqlikka ega bo'lgani bu...

A. Parafinlar;

B. Olefinlar;

C. Naftenlar;

D. Arenlar.

22. Qovushqoqlik qanday ko'satkichga bog'liq?

A. Bosim;

B. Temperatura;

C. Massa;

D. Zichlik.

23. Koks olish uchun xomashyo:

A. Toshko'mir.

B. Neft.

C. Gaz.

D. Spirt.

24. Koks tarkibidagi asosiy element:

A. Vodorod;

B. Kislород;

C. Uglерod;

D. Azot.

25. Toshko'mir smolasining eng muhim komponenti:

A. Aromatik uglevodorodlar;

B. Naftenlar;

C. Parafinlar;

D. Olefinlar.

26. Toshko'mirni organik massasi tarkibini toping?

A. Naftenlar, spirtlar, fenollar va aromatik birikmalar;

B. Uglevodorodlar, kislород, oltingugurtli va azotli birikmalar;

C. Oddiy va murakkab efirlar, koks gazi, aldegidlar;

D. Karbon kislotalar, to'yinmagan spirtlar, galogenlar.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Мановян А. Технология переработки природных энергоносителей. — М.: Колос, 2004. 449 с.
2. Маггеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. — Баку: Изд-во «Баки Университети», 2009. 660 с.
3. Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В. Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Част 1. — СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2010. 156 с.
4. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. — РХТУ имени Д.И. Менделеева, 1999. 195 с.

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
-------------	---

I bob. UGLEROD VA UNING ALLOTROPIK MODIFIKATSIYA STRUKTURALARI

1.1. Uglerod	7
1.2. Uglerodning kimyoviy xossalari	10
1.3. Uglerodning allotropik modifikatsiya strukturasi	11
1.4. Olmos	14
1.5. Grafit	16
1.6. Karbin.....	19
1.6.1. Karbin olish usullari.....	21
1.7. Fulleren.....	24
1.7.1. Fizik xossalari	26
1.8. Uglerodli tolalar	30
1.8.1.Uglerodli nanotrubkalar	31
1.8.2. Nanotrubkalarning sinflanishi.....	31
1.8.3. Temir-uglerodli materiallar	33
1.9. Pirolitik uglerod	34
1.9.1. Kondensirlangan fazadan uglerod sintez qilish.....	36
1.9.2. Qurumlardan uglerod sintez qilish	37

II bob. YONUVCHI QATTIQ FOYDALI QAZILMALAR

2.1. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning kelib chiqishi	46
2.2. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarni hosil qilgan o'simliklarning tarkibi.....	47
2.3. Boshlang'ich o'simlik materialining dastlabki qayta shakllanisi.....	56
2.4. Ko'mir hosil bo'lishining torf bosqichi	59
2.5. Ko'mir hosil bo'lishining ko'mir bosqichi	63
2.6. Ko'mirlar metamorfizmi	71
2.7. Yonuvchi slanetslar	72

2.8. Sapropelitlar	74
------------------------------	----

III bob. YONUVCHI QATTIQ FOYDALI QAZILMALARNING TARKIBI VA SINFLANISHI

3.1. Texnik tahlil	78
3.2. Elementli tahlil	83
3.3. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning guruhii tarkibi	84
3.4. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning petrogradli tarkibi	85
3.5. Yonuvchi qattiq foydali qazilmalarning tasnifi	90

IV bob. NEFT

4.1. Neftning kelib chiqishi to'g'risidagi zamonaviy tasavvurlar	97
4.2. Neft uglevodorodlari asosiy sinflarining hosil bo'lishi	107
4.3. Neftning element va fraksiya tarkibi	108
4.4. Neftning geteroatomli birikmalari	118
4.5. Oltingugurtli birikmalar	118
4.6. Azotli birikmalar	123
4.7. Kislородli birikmalar	124

V bob. NEFTNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

5.1. Neftning zichligi.	127
5.2. Neft fraksiyalarining o'rtacha qaynash temperaturasi	128
5.3. Molyar massa	129
5.4. To'yingan bug' bosimi	130
5.5. Standart bo'lmagan bosimda qaynash harorati	131
5.6. Kritik xususiyatlari	132
5.7. Fugitivligi	133
5.8. Qovushqoqlik	133
5.9. Issiqlik xossalari	135
5.10. Past haroratdagi xossalari	137
5.11. Optik xossalari	138

VI bob. TABIIY ENERGIYA TASHUVCHILARNI KIMYOVIY QAYTA ISHLASH JARAYONLARI

6.1. Qattiq yoqilg'ilarni qayta ishlash	140
6.2. Ko'mirni kokslash	141
6.3. Kokslash mahsulotlari va ularning qo'llanilishi	143
6.4. Koks pechining ishlash prinsipi	145
6.5. Kokslash jarayonida mahsulotlarni ajratib olish	149
6.6. Kokslash mahsulotlarini ajratib olishning yangi yo'nalishlari	152
6.7. Yarimkokslash	155
6.8. Qattiq yoqilg'ilarni gazifikatsiyalash	161
6.8.1. Generator gazlarining kichik energetikada qo'llanilishi	162
6.9. Qattiq organik yoqilg'ilarni gazifikatsiyalash jarayonining fizik-kimyoviy mohiyati	164
6.10. Gazifikatsiya jarayonining kinetikasi	169
6.11. Gazifikatsiyalash jarayonining zamonaviy usullari.	170
6.11.1. Generator gazlarini gidrogazifikatsiyalab olish	176
6.12. Neftni qayta ishlashga tayyorlash	177
6.13. Neftni qayta ishlashdagi termik jarayonlar	182
6.14. Krekinglash kinetikasi	185
6.15. Termik kreking	186
6.16. Termokatalitik jarayonlar	188
6.17. Katalitik krekinglash	189
6.18. Krekinglash katalizatorlari	193
6.19. Alkanlarning aylanishi.	197
6.20. Alkenlarning aylanishi.	198
6.21. Arenlarning aylanishi	198
6.22. Katalitik krekinglash jarayonining texnologik sxemasi	200
6.23. Neftning alkan uglevodorodlari	203
6.24. Neftning sikloalkan uglevodorodlari.	207
6.25. Neftdagi aromatik uglevodorodlar	213
6.25.1. Arenlarning fizik xossalari.	214
6.25.2. Arenlarning alkillanishi	215

6.25.3. Benzolning alkillanishi	216
6.25.4. Toluolning alkillanishi	218
6.25.5. Ksilolning alkillanishi.	219
6.25.6. Naftalinning alkillanishi.	219
6.25.7. Neft xomashyosi gidrokrekingi	220
6.25.8. Riforing jarayoni	227
6.26. Uglerod oksidi, olinishi va xossalari	232
6.26.1. Uglerod oksidi va vodorod asosidagi sintezlar	232
6.26.2. Sintez gaz asosida spirtlarni sintez qilish.	236
Glossariy	240
Test savollari	247
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	251

Maksumova Aytura Sitdikovna,
Abduraimov Baxtiyor Mavlyanovich,
Pulatova Feruza Azadbekovna

TABIIY ENERGIYA TASHUVCHILAR VA UGLERODLI MATERIALLAR KIMYOVIY TEXNOLOGIYASI

Muharrir M. Tursunova
Musahhih M. Turdiyeva
Dizayner F. Rahimov

O'zbekiston faylasuflari milliy jamiyati nashriyoti
100029, Toshkent shahri, Matbuotchilar ko'chasi, 32-uy.
Tel.: 236-55-79; Faks: 239-88-61.

Nashriyot litsenziyasi: A1 №216, 03.08.2012.
Bosishga ruxsat etildi 12.09.2014-y. Ofset usulda chop etildi.
Qog'oz bichimi 60x84 1/16. «Uz-Times» garniturası. Kegli:
11,0. Bosma tabog'i: 16,0. Nashr tabog'i: 16,5. Adadi 300 nusxa.
Buyurtma 40.

«START-TRACK PRINT» XK bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent shahri, 8-mart ko'chasi, 57-uy.

