

NEFTKIMYOVIIY

SINTEZ



TOSHKENT

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

NEFTKIMYOVIIY SINTEZ

*O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi
tomonidan 5321300 – Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi
yo‘nalishi talabalari uchun o‘quv qo‘llanma sifatida
tavsiya etilgan*

TOSHKENT – 2015

UO'K: 665.71(075)

KBK 35.514ya73

N 50

N 50 Neftkimyoviy sintez. O'quv qo'llanma. –T.: «Fan va texnologiya», 2015, 160 bet.

ISBN 978-9943-998-06-3

Ushbu o'quv qo'llanma neft va gazni qayta ishlash sohasi hamda asosiy organik va neftkimyoviy sintezi sohalariga bo'yicha tayyorlanayotgan oliy ta'lim talabalariga mo'ljallangan. Undan neft va gaz uglevodorodlaridan turli-tuman kimyoviy mahsulotlar va sintetik materiallar ishlab chiqarishni zamonaviy usullari keltirilgan bo'lib, neftkimyoviy sintezni sanoatdagi ifodasidir.

Qo'llanma oliy o'quv yurti bakalavriatura talabalari va kasb-hunar kollejlari o'qituvchilariga mo'ljallangan. U asosiy organik va neftkimyoviy sintezi, neft va gazni qayta ishlash sohalariga muhandis-texnik xodimlari uchun ham foydalanishi mumkin.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов ВУЗов в области технологии переработки нефти и газа и основного органического и нефтехимического синтеза. В нем приведены современные методы синтеза различных химических продуктов и материалов из нефтяных и газовых углеводородов, которые представляют нефтехимический синтез в промышленном масштабе.

Учебное пособие предназначено для студентов бакалавриатуры и преподавателей профессиональных колледжей. Также оно представляет интерес инженерно-технического персонала, работающего в области основного органического и нефтехимического синтеза и переработки нефти и газа.

The present manual is intended for the students of high educational institutions in the field of the basic organic and petrochemical synthesis. In it the modern methods of synthesis of various chemical products and material from petroleum and gas hydrocarbons are given, which present petrochemical synthesis in industrial scale.

The manual is intended for magisters of high educational institutions. It can be used by bachelors and teachers of professional collages also it is of interest for engineers working in the field of basic organic and petrochemical synthesis and in oil and gas processing.

UO'K: 665.71(075)

KBK 35.514ya73

Mualliflar:

S.M.Turobjonov, O. G'.Azimov, B.O.Obidov, M.A.Eshmuhamedov,
U.A.Ziyamuhamedova

Taqrizchilar:

R.Karimov – O'zR FA «O'MKITI» laboratoriyasi mudiri, k.f.n.;

M.Musayev – t.f.n., dotsent.

ISBN 978-9943-998-06-3



«Fan va texnologiya» nashriyoti, 2015.

SO‘Z BOSHI

O‘zbekiston Respublikasi mustaqil rivojlanish yo‘lidan dadil odimlamoqda. Ushbu yillarda eng qiyin o‘tish bosqich – ma‘muriy - buyruqbozlikdan markazlashgan – rejali sistemaga, erkin bozor iqtisodiyoti asoslarini qurish yo‘li bosib o‘tildi. Bugun mamlakatimizda makroiqtisodiy va moliyaviy barqarorlikka erishildi, tarkibiy o‘zgarishlar dasturi amalga oshirilmoqda, ishlab chiqarish modernizatsiya qilinmoqda va texnik qayta qurollantirilmoqda, yangi sohalar yuzaga keltirilayapti, iqtisodiyotni keyingi barqaror va dinamik o‘sishi uchun kerakli poydevor va sharoitlar yaratilmoqda.

Ushbu o‘lkaga tabiat mo‘l-ko‘l in‘omlar bergan. Amudaryo va Sirdaryo oralig‘iga joylashgan O‘zbekiston o‘z tabiiy - iqlimiy sharoitlari bo‘yicha Markaziy Osiyoning eng ma‘qul regionlaridan biridir. O‘zbekiston o‘ta boy mineral xomashyo resurslariga ham ega. Uning sahnida Mendeleyev jadvalidagi hamma kimyoviy elementlar mavjud.

Respublika oltin zaxiralari bo‘yicha jahonda to‘rtinchi o‘rinni, uni qazib olish bo‘yicha – yettinchi, paxta tolasi ishlab chiqarish bo‘yicha – to‘rtinchi, eksporti bo‘yicha – ikkinchi o‘rinlarni, uran va mis zaxiralari bo‘yicha yettinchi va o‘ninchi o‘rinlarni egallaydi. O‘zbekiston rangli va nodir – yer metallari, neft, gaz, qurilish materiallari, fosforitlar, turli tuzlar, kvarts va boshqa foydali qazilmalarni katta zaxiralariga ega bo‘lsada, ularni ratsional va kompleks holda ishlatishga intiladi. Xuddi shu bois xorij kapitalini ishlatib foydali qazilmalarni qazib olishni tashkil qilish va ularni kompleks qayta ishlash – mamlakatimiz rivojining eng zaruriy, birinchi darajali mezonlaridandir.

O‘zbekistonning zamonaviy neft-gaz sanoati – iqtisodiyotning yirik sohalaridan biridir, mamlakatni eng zarur energetik bazasidir. Sohada talaygina ilmiy-texnik potensial vujudga keltirilgan, uni rivojlanishida ma‘lum yutuqlarga erishilgan.

Yoqilg‘i – energetik kompleksni tezkor rivojlantirish – davlatimiz siyosatidagi urg‘u berilgan yo‘nalishdir.

O'quv qo'llanmani tayyorlashda yordamlashgan laboratoriya mudirasi M.A. Qosimovaga mualliflar o'z minnatdorchiliklarini bildiradilar.

NEFTKIMYO SANOATI. VUJUDGA KELISH TARIXI VA RIVOJINING ASOSIY YO'NALISHLARI

Neftkimyo sanoati – kimyoviy sanoatning yangi sohasi bo'lib, arzon xomashyo bo'lmish neft va gaz uglevodorodlarini qimmatli kimyoviy moddalar bo'lgan plastmassalar, kauchuklar, sintetik smolalar va tolalar, sintetik yuvish vositalari hamda ko'pgina boshqa moddalarga aylantirib beradi.

Neftkimyo sanoati XX asrning 3-4 o'n yilligida rivojlana boshladi. Neftkimyoviy ishlab chiqarishlar Hamdo'stlik mamlakatlarida Ikkinchi Jahon urushi arafasida vujudga keldi. 1936-yili Bokuda etilenni sulfat kislotasihtirokida gidratatsiya qilish yo'li bilan etil spirti ishlab chiqarish bo'yicha birinchi sanoat qurilmasi ishga tushirildi. 1970-yili neft xomashyosini piroliz qilish orqali etilen va propilen ishlab chiqarish qurilmasi birinchi bor ishga tushirildi. Ushbu qimmatli xomashyolarni olish hozirgi paytda ham asosiy usul bo'lib kelmoqda.

Kimyo sanoatini rivojlanish ko'lamlarini va jarayonlari mazmun-mohiyatini neftkimyo rivoji tubdan o'zgartirib yubordi. Kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarish arzon va keng xomashyo manbalari va kimyoviy sanoatning an'anaviy manbalari bo'lmish kokskimyo va o'rmonkimyo sanoatlarini smolalari, mineral xomashyo, oziq-ovqat mahsulotlarini siqib chiqarayotgan neft va gaz uglevodorodlariga bog'lanib qolmoqda. Bu esa kimyoviy ishlab chiqarishni tez rivojlanishiga va klassik sintez usullariga taqqoslaganda o'lchab bo'lmaydigan darajada ko'proq quvvatga ega bo'lgan kimyoviy mahsulotlarni olishni boshqa usullarini qo'llashni talab qiladi.

Neftni qayta ishlash sanoati neftni qayta ishlash zavodlari bazasida yoki unga qo'shni holda rivojlanadi. Shu bois yirik neftkimyoviy kombinatlar Ufa, Kuybishev, Volgograd, Angarsk, Omsk va boshqa tumanlarda vujudga keltirildi.

Hamdo'stlik mamlakatlarida 1940–1975-yillarda amalda qazib olingan neft va gazlar

1-jadval

Mahsulot turi	Yillarda qazib olingan mahsulot			
	1940	1960	1970	1975
Neft, million tonna	31,1	148	353	480-500
Gaz, milliard m ³	3,4	47	200	300-320

Kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda uglevodorod xomashyosini keng qo'llash xalq xo'jaligi uchun muhim bo'lgan quyidagi vazifalarni yechadi:

1. Kimyoviy ishlab chiqarish uchun o'lchamsiz xomashyo bazasini vujudga keltirish.

2. Avvallari kimyoviy sanoatga xomashyo qilib ishlatilgan ko'p miqdordagi qimmatli oziq-ovqat materiallarini tejash.

3. Kimyoviy mahsulotlar tannaxsini va ularni ishlab chiqarishdagi mehnat sarflarini hamda zavodlar qurilishida ketadigan kapital xarajatlarni kamaytirish.

4. Ishlab chiqarilayotgan kimyoviy mahsulot hajmini bir necha bor ko'paytirish.

5. Mavjud bo'lgan xomashyo manbalari asosida ilgari amalda mumkin bo'lmagan yangi neftkimyoviy jarayonlarni vujudga keltirish.

Neftkimyo sanoatini katta iqtisodiy samaradorligi uni tez sur'atlar bilan rivojlanishini belgilaydi. Sanoatning boshqa turlariga nisbatan kimyo sanoati 1,5-2 barobar tez rivojlanayapti. Kimyo va neft kimyo sanoati rivoji 1971–75-yillarda 1,7 barobar, shu jumladan plastmassalar va sintetik smolalar–2, kauchuklar–1,7, maishiy kimyo tovarlari–1,9 barobar oshgan.

Neftkimyo sanoati o'z ichiga quyidagi bo'limlarni oladi:

– neftkimyoviy sintez uchun xomashyo ishlab chiqarish;

– uglevodorodlarni oksidlab va boshqa usullar (gidratatsiya, formilirlash va boshqalar) bilan kislorod saqlovchi mahsulotlar ishlab chiqarish;

– poliolefinlar va plastmassalar ishlab chiqarish;

– sintetik kauchuklar (ular uchun monomerlarni ham) ishlab chiqarish;

– sintetik smolalar va tolalar ishlab chiqarish.

Neftkimyo sanoati uchun xomashyo ishlab chiqarish neftkimyoning zaruriy bo'limidir.

Neft asosida xomashyodan organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarish xorijda (AQSH, G'arbiy Yevropa) 98%ga, neftkimyo ishlab chiqarish ko'лами esa 1950-yilda 3 mln t.dan 1970-yilda 40 mln t.ga yetgan.

Neft va gaz uglevodorodlaridan kimyoviy mahsulot ishlab chiqarish ko'mir asosidagidan ancha rentabelroq, chunki ushbu xomashyo ko'mirga nisbatan mos ravishda 10 va 20 barobar arzonroq, koks-lashda gaz va suyuq mahsulotlarning chiqish miqdori nisbatan ko'p emas. Neft va gaz tarkibida uglevodorod xomashyosi konsentrlangan holatda mavjud bo'lib, yirik ko'lamda olinadi.

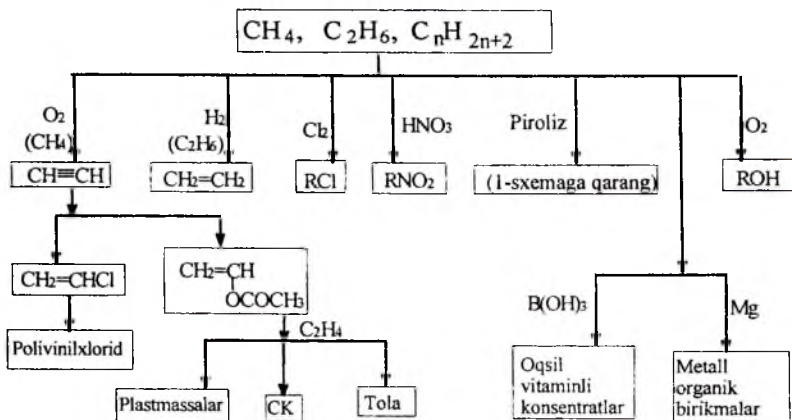
Ko'p hollarda neftni qayta ishlash va neftkimyo kombinat bir yoki ikki qo'shni joylashgan korxonada doirasida mavjud bo'lib, buning natijasida umumiy ishlab chiqarish rentabelligini oshiradi. Bunda transport xarajatlari qisqaradi, ishlab chiqarilayotgan, neftkimyoviy mahsulot esa neft mahsulotiga nisbatan 8-12 barobar qimmatroqdir.

1-rasmda neft xomashyosini destruktiv qayta ishlash jarayonlarida hosil bo'ladigan neftkimyoviy sintezi uchun ishlatiladigan asosiy uglevodorodlar bilan tanishtiradi.

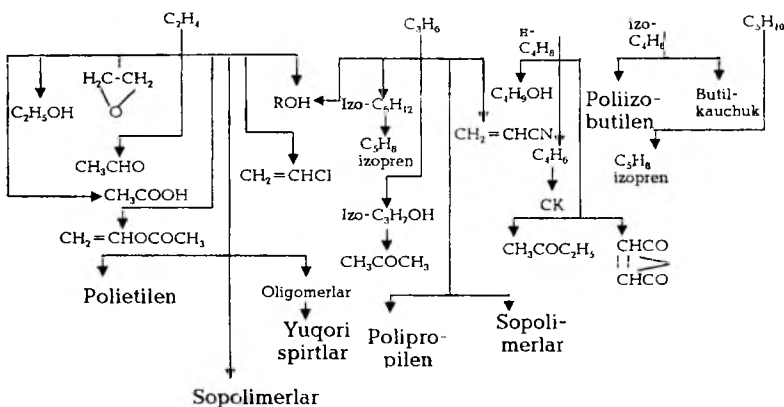
Neftkimyo sanoatini rivojida ishlab chiqarishning o'sishi bilan bir qatorda ma'lum bir umumiy tendensiyani anglash mumkin.

Bunday tendensiyalardan biri sifatida texnologik qurilmalarni yiriklashtirishni ko'rsatish mumkindir. Masalan, 1950–60-yillarda etilen gazajratgich qurilmalarining quvvati 50 mingdan to 100 ming tonna/yilga bo'lgan bo'lsa, 1960–70-yillarda shunday qurilmalarning quvvati 300-600 ming tonna/yilga ko'paygan.

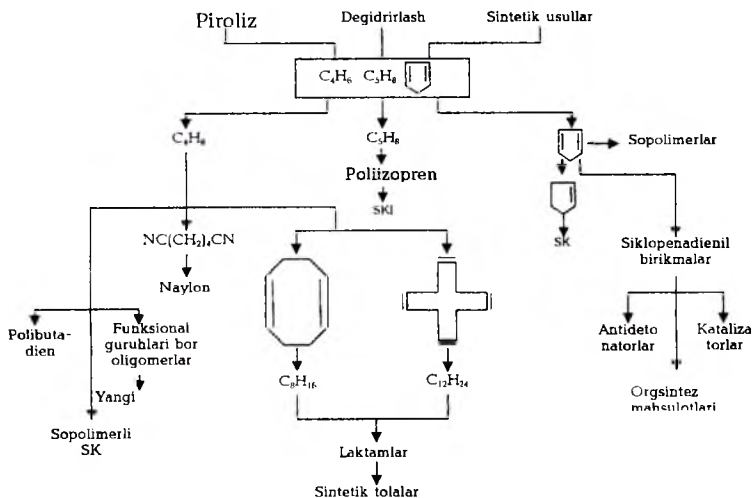
1970-yildan boshlab esa ushbu tipdagi yangi qurilgan qurilmalarning quvvati 900 ming tonna/yilga yetkazilgan. Shu bilan birga, etilen olish usuli esa deyarli o'zgarmagan. Etilen quvurchali pechlarda piroliz usuli bilan olingan. 60 ming tonna quvvatdan 300 ming tonna quvvatga o'tish etilen narxini taxminan 50% ga tushirish imkoniyatini beradi. Shu bilan birgalikda katta quvvatli qurilmalarda butadien va izoprenlarni ajratib olish rentabel bo'lib qoladi. Ularning yig'ma miqdori piroliz gazida 15% ga yaqin bo'ladi (etilenga nisbatan). Piroliz gazidan ajratib olingan butadien taxminan 1,5-2 barobar n-butan va n-butadienlarni degidrogenlab olinganidan arzondir.



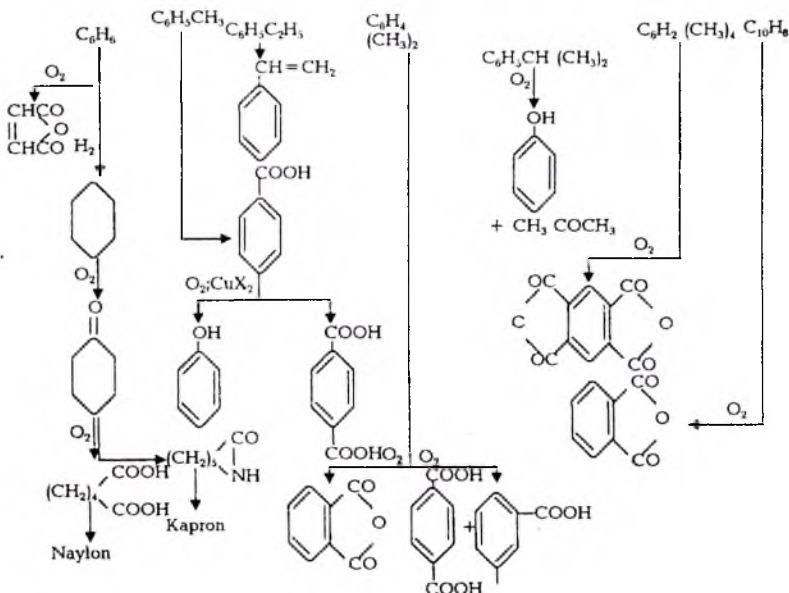
2-rasm. To'yingan uglevodorodlar asosidagi nefkimyo sintezlarining eng muhim yo'nalishlari.



3-rasm. Olefinlar asosidagi nefkimyo sintezlarning eng muhim yo'nalishlari.



4-rasm. Diyenlarning manbalari va ular asosidagi neftkimyo sintezlarning eng muhim yo'nalishlari.



5-rasm. Aromatik uglevodorodlar asosidagi neftkimyo sintezlarning eng muhim yo'nalishlari.

Neftkimyo sanoati uchun xomashyo ishlab chiqarish – neftkimyoning zaruriy bo‘limidir.

Neftkimyoviy sintez uchun xomashyo ishlab chiqarish

Neftkimyo sanoatiga xomashyo bo‘lib xizmat qiluvchi neft va gaz uglevodorodlari alifatik, sikloalifatik va aromatik qatorga mansubdir. Alifatik uglevodorodlarga parafin uglevodorodlari, olefinlar, diolefinlar va asetilenlar kiradi. Neftkimyoda sikloalifatik uglevodorodlardan eng ko‘p qo‘llaniladigani siklogeksandir. Neftkimyo korxonalarida olinadigan va qayta ishlanadigan aromatik uglevodorodlardan benzol, toluol, ksilollar hamda etil va izopropilbenzollardir.

Kichikroq ko‘lamda bisiklik aromatik uglevodorodlardan naftalin va uning gomologlari olinadi.

Yuqorida qayd qilib o‘tilganidek neftkimyo sintezi uchun xomashyo sifatida quyidagi turli gaz holdagi, suyuq va qattiq uglevodorodlar ishlatiladi:

1) To‘yingan uglevodorodlar (metan, etan, propan, butanlar va boshqalar).

2) To‘yinmagan uglevodorodlar: monoolefinlar (etilen, propilen, butenlar, pentenlar, yuqori olefinlar), asetilen va dien (butadien-1,3, izopren) uglevodorodlar.

3) Aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol, alkilbenzollar, naftalin).

4) Alisiklik uglevodorodlar: naftenlar (siklopentan, siklogeksan), sikloolefinlar (siklogeksen), siklodienlar (siklopentadien, siklogeksadien va boshqalar).

Eslatma: Materiallarni bundan keyingi talqini uglevodorod va ularning hosilalarini nomlash imkon boricha «toza va amaliy kimyo xalqaro ittifoqi komissiyasi» nomenklaturasi qoidasi (IUPAC qoidasi) asosida beriladi. Biroq juda ko‘p tarqalgan uglevodorodlar uchun ularning eski odatiy nomlari qoldirilgan. Masalan: eten o‘rniga etilen, etin o‘rniga, asetilen, propen o‘rniga propilen, 2-metilbutadien-1,3 o‘rniga izopren va boshqalar.

Neftkimyo ishlab chiqarish korxonalariga xomashyoni neft va gaz sanoati yetkazib beradi. To‘yinmagan uglevodorodlar sintezi maxsus qurilmalarda amalga oshiriladi; ular neftni qayta ishlash jarayonlarida ham hosil bo‘ladi.

1. Neftkimyoviy sintez xomashyolarining asosiy manbalari

Neftkimyoviy sintez xomashyolarining asosiy manbaalari quyidagilar:

1. Neft yo'ldosh gazi; 2. Gazli benzin; 3. Tabiiy gaz; 4. Gaz kondensati konlarining suyuq va gaz holdagi uglevodorodlari; 5. Neftni qayta ishlash zavodlari gazlari (distillatlar va qoldiqlar); 6. Suyuq neft mahsulotlari (distillatlar va qoldiqlar).

1.1. Neft yo'ldosh gazi

«Xom» neft bilan birga chiqadigan gaz holdagi uglevodorodlarni shunday deb atash qabul qilingan. Yer qa'ri bosimi sharoitida gaz neftda erigan bo'ladi va neftni qazib chiqarilish jarayonida, bosimning pasayishi bois, u ajraladi. Neft qazib chiqarilganda gaz maxsus separatorlarda neftdan ajratiladi. Biroq neft tarkibida bir qism erigan gaz holdagi uglevodorodlar qolib ketadi, yo'ldosh gaz tarkibiga esa ma'lum miqdorda yengil benzin fraksiyalari ham o'tib qoladi. Gaz holdagi uglevodorodlarni to'laroq ajratib olish va gaz holdagi hamda suyuq uglevodorodlarni keyingi yo'qotilishini kamaytirish maqsadlarida neft fizik stabilizatsiyalanadi, yo'ldosh gaz esa neftni stabillashdagi gaz bilan gazobenzin zavodiga undan suyuq uglevodorodlarni ajratish va fraksiyalarga ajratishga jo'natiladi.

Neft yo'ldosh gazi metandan pentanlargacha bo'lgan to'yingan uglevodorodlardan tarkib topgan va bir qancha miqdorda inert gazlar ham saqlaydi; ayrim konlar yo'ldosh gazlari tarkibida erkin vodorod sulfid ham mavjud bo'ladi. Ayrim neft yo'ldosh gazlarining tarkibi 2-jadvalda keltirilgan. Ushbu gazlar uchun metanni yuqori miqdori va qimmatli uglevodorodlar komponenti bo'lgan etan, propan va butanlarning bir qancha miqdori mavjud.

Ayrim neft yo'ldosh gazlarining tarkibi

2-jadval

Komponentlar	Tarkibi, hajmiy %					
	Tuymazin koni (Boshqir. dist avtanom resp.)	Romashkin koni (Tataris. avt.r.)	Shaim koni (Xanti-Manti milliy okrugi)		Ust-baliq koni (Tyumen')	
Etan	21	20	7,1	16,9	3,9	11,3

Propan	18,4	18,5	7,9	29,3	3,2	14,5
2-Metilpropan (izobutan)	Σ 6,8	Σ 6,2	1,3	5,2	0,6	2,7
n-Butan			1,9	7,7	1,0	5,2
2-Metilbutan (izopentan)	Σ 4,6	Σ 4,7	0,4	1,5	0,3	1,2
n-Pentan			0,3	1,4	0,3	1,6
C ₆ va undan yuqori uglevodo- rodlar			0,3	1,4	0,3	1,3
Vodorod sulfid	yo'q	yo'q	yo'q	yo'q	yo' q	yo'q
Uglerod dioksid	0,1	0,1	2,3	2,7	yuk	yuk
Azot	7,1	11,5	5,1	yuk	2,7	0,5

1.2. Gaz benzini

Gaz benzini – yengil benzin fraksiyasi bo‘lib, to‘yingan uglevodorodlardan tashkil topgan. Gaz benzinlari qimmatli uglevodorodlar komponentlarini o‘zida saqlaydi, shu jumladan 2-metilbutan (izopentan) va n-pentanni. Gaz benzinlarining tavsifi 3-jadvalda keltirilgan.

Ayrim gazobenzin zavod (GBZ) larini gaz benzinlari tavsifi

3-jadval

Ko'rsatkichlar	Tuymazin GBZ	Minibayev GBZ
1	2	3
Nisbiy zichlik	0,736	-
Fraksion tarkibi (GOST 1576-42 bo'yicha), °C qaynay boshlashi 26 27-30	26	27-30
10%	33	33-37
50%	46	43-46

90%	100	85-89
Qaynashni oxiri	121	110-114
Uglevodorod tarkibi, massaviy %		
2-metilpropan (izobutan)	Σ 12,9	izi bor
n-butan		2,5
2-metilbutan (izopentan)	25-30	Σ 30,2
n-pentan	20-25	
dimetilbutanlar	3,5-4,5	Σ 13,3
metilpentanlar	8,5-10,0	
n-geksan	≥5	
metilsiklopentan	yuk	1,4
siklogeksan	yuk	2,5
benzol	0,4	0,5
izopentan	10	5,9
C ₈ va undan yuqori uglevodorodlar	1,5-2,5	-

1.3. Tabiiy gaz

Toza gaz konlarining gazini tabiiy gaz deb nomlash qabul qilingan. Tarkibiy qismi bo'yicha u yo'ldosh gazlardan anchagina farq qiladi. Tabiiy gazda metanning miqdori yo'ldosh gazdagidan ko'p bo'lib, 98% gacha yetishi mumkin; C₂ va ayniqsa C₃-C₄ uglevodorodlarning miqdori tabiiy gazda, odatda yuksak emas. Ko'pgina tabiiy gazlarda ko'proq miqdorda inert gazlar (N₂, CO₂) va kamyob gazlar (Ar, He va boshqalar) ham mavjud. Ayrim tabiiy gazlarni tarkibi 4 va 5-jadvallarda keltirilgan. Tabiiy hamda yo'ldosh gazlar tarkibiga faqat to'yingan uglevodorodlar kiradi.

Ayrim gaz konlari tabiiy gazlarining tarkibi

4-jadval

Komponent-lar	Tarkibi, hajmiy%				
	Nibel koni (komi AR)	Dashav koni (Ukraina)	Elman-Kufrom koni (Saratov vil-ti)	Shimoliy Stavropol koni	Vveden koni (Boshqird AR)
Metan	87,9	97,5	93,3	96,86	70,87
Etan	1,3	0,5	2,0	0,1	8,0

Propan	0,15	0,2	0,5	0,03	4,3
2-Metilpropan (izobutan)	0,06	Σ 0,1	0,2	0,1	0,5
n-Butan	0,03				0,7
2-Metilbutan (izopentan)	Σ0,03	yuk	0,1	yuk	0,2
n-Pentan					0,12
C ₆ va undan yuqori uglevodlar	yuk	yuk	yuk	yuk	0,01
Uglerod dioksidi	0,04	0,1	0,1	2,0	0,2
Azot	10,5	1,6	3,8	1,0	15,1

**Sho'rtton gaz koni O'zbekiston «xom» tabiiy
gazining tarkibi, hajmiy%**

5-jadval

Azot	1,58	Geksan	0,119
Uglerod dioksid	2,307	Geptan	0,112
Metan	90,529	H ₂ S	0,080
Etan	3,537	n-butan	0,260
Propan	1,060	i-pentan	0,110
i-butan	0,209	n-pentan	0,093

**1.4. Gaz kondensati konlarining suyuq va gaz holatdagi
uglevodorodlari**

Yuqori bosimli plastlardan gaz konlarida qazib olinadigan gazning tarkibida bir talay suyuq uglevodorodlar ham bo'ladi. Bosimning pasaytirilishi oqibatida kritik oblastda fazoviy muvozanat sharoitidan kelib chiqqan holda ushbu suyuq uglevodorodlar kondensatlanadi va ular gazdan ajratib olinishi mumkin. Ushbu holat retrogradli kondensatsiya deb ataladi. Gazdan ajratib olingan suyuqlik kondensat deb, bunday konni gazokondensat koni deb nomlash qabul qilingan. Tarkibi bo'yicha gazokondensat koni gazi tabiiy gazga yaqin bo'lib, kondensat esa benzin va kerosin fraksiyalarini o'z ichiga oladi.

Muhim gazokondensat konlarining gazlarini va kondensatlarini tavsifi 6 va 7-jadvallarda keltirilgan.

Ayrim gazokondensat konlarining gazlarini tavsifi

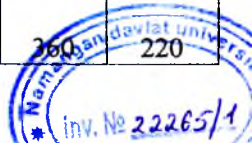
6-jadval

Komponentlar	Krasnodar(RF)	Shebelin (Ukr.r)	Berezyan (Krasnodar)	Vuktil (Qomi AR)	Gazli (O'z b.r)
Gazni	Tarkibi,		hajmiy	%	
Metan	86	93,6	87,7	75,7	94,2
Etan	6	4	4,9	9,1	3
Propan	2	0,6	1,9	3,1	0,9
Butanlar	1	0,7	0,9	0,7	0,4
C ₆ va undan yuqori uglerodlar	1,5	0,4	1	7,5	0,5
Uglerod dioksid	1,5	0,1	2,5	0,2	0,4
Azot	2	0,6	1,1	3,8	0,6

Ayrim gazokondensat konlarining kondensatlarini tavsifi

7-jadval

Komponentlar	Krasnodar (RF)	Shebelin (Ukr.r)	Berezyan (Krasnodar)	Vuktil (Komi AR)	Gazli (O'z b.R)
Kon Fraksion tarkibi qaynay boshlash, °C	densatni 40	44	<i>tavsifi</i> 47	31	54
Hajmiy %					
100°Cgacha	30	27	22	35	36
150°Cgacha	65	63	64	55	83
200°Cgacha	83	80	78	72	92
qaynashni oxiri, °C	300	289	315	300	220



Guruhni tarkibi, massaviy%:					
<i>Aromatik</i>					
<i>uglevodorodlar-</i>	25	14	33	15	26
<i>Naftenlar -</i>	35	32	44	25	29
<i>Parafinlar -</i>	40	54	23	65	45

Ayrim konlarda naften uglevodorodlar 40% gacha mavjud bo'lib, bu ko'rsatkich kondensatlarni neftkimyoning qimmatli xomashyosiga aylantiradi.

1.5. Neftni qayta ishlash zavodlari

Neft zavodi gazlarida C₁ dan C₄ gacha to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar mavjud. Undan tashqari, ushbu gazlar tarkibiga odatda vodorod, vodorod sulfid va ko'p bo'lmagan miqdorda oltingugurt-organik birikmalar kiradi.

Neftni qayta ishlash zavodi gazining tarkibi u yerda qanaqa jarayonlar olib borilishiga bog'liq. Gazning asosiy manbai neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari qurilmalari (termik va katalitik kreking, kokslash, katalitik riforming); va neftni to'g'ridan-to'g'ri haydash qurilmalari bo'lib, ular tarkibida ko'p bo'lmagan gaz va neftda erigan gaz ajratib olinadi.

Kreking va kokslash gazlarida to'yingan uglevodorodlar bilan bir qatorda ko'pgina olefinlar va bir qancha miqdorda vodorod mavjud. Katalitik riforming gazi vodorodga boy (60 % gacha) bo'lib, u faqat to'yingan uglevodorodlarni o'z ichiga olgan. Neftni qayta ishlash jarayonlarida gazlarning bunday turli tarkibdaligi va hattoki uni bir zavod doirasida ham o'zgarib turishini belgilaydi. Neft zavodi gazlari tarkibining o'zgarib turishi ularni qayta ishlashni murakkablashtiradi.

1.6. Suyuq neft mahsulotlari (distillatlar va qoldiqlar)

Suyuq neft mahsulotlarida neftkimyoda ishlatiladigan qator qimmatli komponentlar mavjud. Masalan, to'g'ridan-to'g'ri haydab olingan va kreking benzinlarida pentanlar, pentenlar, siklopentan, metilsiklopentan, siklogeksan va uning gomologlari bor. Kerosin va

gazoyl fraksiyalarida qattiq va suyuq to'yingan uglevodorodlar (yumshoq parafin deb nomlangan), moy fraksiyalarida esa qattiq to'yingan uglevodorodlar (qattiq parafin) mavjud.

1.7. Uglevodorod xomashyosiga qo'yilgan talablar

Neftkimyo jarayonlari uchun uglevodorod xomashyosiga neftni qayta ishlashdagi xomashyoga nisbatan, odatda, ko'proq va qattiq talablar qo'yiladi. Neftkimyo sintezida qo'llaniladigan reaksiyalarning ko'pchilik qismi katalitik yoki radikal-zanjirli bo'lib, talab qilinayotgan mahsulotlarni olishda katalizator yuqori selektiv bo'lishi, yonaki reaksiyalarni ketishi esa butunlay mumkin emas va shu kabilar.

Neftkimyo sintezi uchun xomashyoni tayyorlashda yana bir boshqa o'ziga xos tomoni mavjud bo'lib, unda qaynash temperaturalarini o'zaro yaqin bo'lgan, yoxud juda past temperaturada qaynaydigan komponentlarni bir-biridan ajratish zarurati bor. Shu sababli komponentlarni ajratishda umumqabul qilingan rektifikatsiya va absorbsiya jarayonlari qatori adsorbsiya, azeotrop va ekstraktiv haydash, selektiv erituvchilar yordamida ekstraksiya qilish, Kristallizatsiya va termodiffuziyalar qo'llaniladi. Ayrim hollarda xemosorbsiya jarayonini qo'llashga to'g'ri keladi. Masalan, buten-butadien fraksiyadan mis asetatning ammiakli eritmasi bilan xemosorbsiya qilib butadienni ajratib olish. Yoki maxsus kimyoviy reaksiyalar o'tkaziladi (masalan, etilenni asetilendan tozalashda selektiv gidrogenlash jarayoni).

Neftkimyo sintezi uchun xomashyo sifatida ishlatilish ko'lami bo'yicha 1-o'rinda parafin uglevodorodlar turadi.

2. Parafin uglevodorodlar

Neftkimyo sanoati uchun xomashyo sifatida xizmat qiluvchi parafin uglevodorodlarga, birinchi navbatda, quyi molekular C_1-C_5 parafin uglevodorodlar kiradi. Uglerod atomlari soni 6-10 dan iborat bo'lgan parafin uglevodorodlar chegaralangan miqdorda qo'llaniladi.

$C_{10}-C_{20}$ va $C_{20}-C_{40}$ parafin uglevodorodlar sintetik yuvish vositalari yarim mahsulotlarini ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Parafin uglevodorodlarni ishlatishda oqsil-vitaminli konsentratlarni

bakteriyalar vositasida bijg'itish usuli bilan olish yangi yo'nalish hisoblanadi.

Parafin uglevodorodlar uch turga bo'linadi: gaz holatdagi, suyuq va qattiq.

2.1. Gaz holatdagi parafin uglevodorodlar

Gaz holatdagi parafin uglevodorodlarga metan, etan, propan, butan va izobutanlar kiradi. Tabiiy gazlar bevosita yer qa'ridan qazib chiqariladi; ko'pchilik hollarda neft qazib chiqarishda yo'ldosh gazlar sifatida ajralib chiqadi; ko'p hollarda esa alohida kon hosil qilishi mumkin.

Neftkimyo uchun stabilizatsiya gazlari, gaz-kondensat konlari uglevodorodlari, neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan gazlar katta ahamiyat kasb etadi.

Tabiiy gazning tarkibiga qarab ularni 2 guruhga: quruq va yog'li gazlarga bo'linadi. Quruq gaz asosan metandan tashkil topgan bo'lib, tarkibida biroz etan ham bo'ladi. Gaz tarkibida uglevodorodlardan tashqari uglerod dioksid, azot, kislorod, vodorod sulfidlar, gohida geliy ham bo'ladi. Gaz tarkibida 3-4%dan kam bo'lmagan miqdorda etan bor bo'lsa, -20°C da uni yengil absorbsiya moyi bilan absorbsiya qilib ajratib olinib, neftkimyo sintezi qimmatli xomashyosi bo'lmish etilenga degidrogenlashda ishlatiladi. Gaz tarkibidan 4 % gacha etan ajratib olinadi, qolgan gazni asetilen ishlab chiqarishda yoki yoqilg'i sifatida ishlatiladi.

Neftkimyo uchun qimmatli bo'lgan gaz-yog'li (yo'ldosh) gazdir. Yog'li gaz komponentlari 3 guruhga bo'linishi mumkin:

1) metan, etan va qo'shimchalar (N_2 , CO_2 , O_2 va boshqalar), boshqacha aytganda quruq gaz;

2) propan, butan – 20at bosimda va normal temperaturada suyuq holatga o'tadigan uglevodorodlar (suyultirilgan gazlar);

3) pentan, geksan va geptan – normal sharoitda suyuq holatda bo'lgan uglevodorodlar (gaz benzini).

Chuqur burg'lash hajmlarini oshishi neftkimyo sintezi xomashyolari manbai sifatida gaz kondensat konlari tobora ko'proq ahamiyat kasb etayapti. Kondensat konlaridan chiqqan gaz etan, propan va butanni miqdori bo'yicha tabiiy va yo'ldosh gazlar oralig'idan o'rin oladi.

Kondensatsiyalangan komponentlarni, ya'ni suyulgan gazlarni va gaz benzinini ajratib olish uchun 3 ta usul qo'llaniladi:

1. kompression (bosim ostida haydash);

2. adsorbsion (katta solishtirma yuzaga ega bo'lgan materiallar bilan adsorbsiyalash, masalan, aktivlangan ko'mir bilan).

Ushbu usul gazda yuqori molekular komponentlar kam bo'lganda qo'llaniladi.

3. absorpsion (moy bilan absorbsiyalash).

Hozirgi paytda eng ko'p qo'llanilayotgan usul-absorpsion usul bo'lib, bunda 35 atm bosim ostida turgan gazdan C_3 va undan yuqori uglevodorodlarni absorpsion moyda eritib, ajratib olinadi. Yutilgan uglevodorodlarni desorbsiyalash va absorbentni regeneratsiya qilish to'yingan absorpsion moy (yog'li moy) ni isitish orqali amalga oshiriladi; shundan so'ng absorbent «ochiqqan moy» yana absorbsiyaga yuboriladi. Yog'dan ajratib olingan parafin uglevodorodlardan gaz benzini olish uchun bosim ostida propan va butanlar haydalib, so'ng ajratish uchun jo'natiladi.

Neftni qayta ishlash zavodlarida turli jarayonlar mavjud bo'lib, ularda neftkimyo sintezi uchun xomashyo bo'lgan gazlar hosil bo'ladi. Yengil parafin uglevodorodlar asosan neftni to'g'ri haydash jarayonida, dizel yoqilg'isini gidrotozalashda hamda gidrokrekingda olinadi.

Quyi molekular parafin uglevodorodlar neftkimyo sintezi uchun qimmatli xomashyo hisoblanadi. Etan va propan neftkimyo uchun qimmatli xomashyo turi bo'lgan etilen va propilenni olishga ishlatiladi, butan va pentan esa sintetik kauchuklar olish uchun dastlabki monomer bo'lgan butilen, butadien va izoprenlarni olishda qo'llaniladi.

Parafin uglevodorodlar shu bilan birgalikda nitrolash, xlorlash va oksidlash jarayonlarida ham ishlatilishi mumkin. Hosil bo'ladigan nitroparafinlar (erituvchi), metilxlorid, xloroform, uglerod IV-xlorid, etil xlorid (tetraetilqo'rg'oshin olish uchun ishlatiladi), formaldegid, metanol, asetaldegid va boshqalar qimmatli moddalardir.

2.2. Suyuq parafin uglevodorodlar

C_5 ($t_{qayn} 30^{\circ}C$) dan C_{16} ($t_{qayn} 286^{\circ}C$) gacha bo'lgan parafin uglevodorodlar normal sharoitda suyuqlikdir. Ushbu uglevodorodlar

neftni to'g'ridan-to'g'ri haydash natijasida mos holda benzin (20-200°C) va kerosin (170-285°C) fraksiyalarida mavjuddir. Keyingi kimyoviy qayta ishlashlarga normal tuzilishga ega bo'lgan parafin uglevodorodlar hosil qiladi. Mos fraksiyalardan rektifikatsiya yo'li bilan ajratib olish imkoniyati yo'q, chunki fraksiyada normal parafinlar bilan birga o'sha oraliqda qaynaydigan izoparafin, aromatik va naften uglevodorodlar ham bor.

2.3. To'g'ri zanjirli parafin ugdevodorodlarni ajratib olish usullari

Hozirgi paytda parafin uglevodorodlarni to'g'ri maqsadga muvofiq neft fraksiyalaridan mochevina (karbamid) bilan ekstraktiv kristallizatsiya qilish usuli bilan ajratib olinadi.

Ushbu usul normal tuzilishga ega bo'lgan parafin uglevodorodlar mochevina bilan birikib, kristall mahsulot (kompleks) hosil qilishiga asoslangan, uglevodorodlarning boshqa turlari bunday kompleksni hosil qilmaydi.

Parafin uglevodorodlarning mochevina bilan bergan kompleksini stabilligi uglevodorod zanjiri uzunligining hamda mochevinani eritmadagi konsentratsiyaning oshishlari bilan ortib boradi.

Kristallizatsiya jarayonini 35°C temperaturada mochevinaning to'yingan suvli eritmasi ishtirokida olib borilib, temperaturani sekin-asta 25°C gacha (eritmani to'yingan holatda doimiy ushlab turish maqsadida) pasaytiriladi, bu esa kompleks hosil bo'lish tezligiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Kompleks sentrifuga yoki filtrda ajratilib, erituvchi bilan yuviladi va suv yordamida 70-80°C gacha isitib, uni parchalaydilar. Shu kabi normal parafin uglevodorodlar va mochevina ajratib olinadi, mochevina esa qayta kompleks hosil qilish uchun jarayonga qaytariladi.

Keyingi paytlarda karbamid yordamidagi deparafinlash o'rniga iqtisodiy nuqtayi nazardan samaraliroq bo'lgan n-parafinlarni molekular elaklarda ajratish usuli kirib keldi. Molekular elak (seolitlar)-natriy va kalsiyli sintetik alyumosilikatlar g'ovaklarining o'lchamlari (4-5Å⁰) tuslanishi mumkin bo'lib, faqat n-parafinlarni o'zlarinigina ajratib olib qolish imkoniyatini beradi. Molekularlarining diametri katta bo'lgan izoparafin, aromatik va naften uglevodorodlarni esa yutmaydi. Dastlabki fraksiya seolit bilan to'latilgan adsorber orqali

o'tkaziladi; ularda n-parafin uglevodorodlar adsorbsiyalanadi. Desorbsiya bosimni tushirib, temperaturani ko'tarib, adsorbentni biron-bir erituvchi bilan yuvish orqali amalga oshiriladi. Ushbu jarayonning 200 dan 400°C gacha temperaturada, 5-10atm bosimda o'tkaziladigan turli modifikatsiyalari mavjud. Adsorbent 1000-3000 soat ishlagandan so'ng oksidlab regeneratsiya qilinadi (koksi kuydiriladi).

2.4. Suyuq parafin uglevodorodlarni qo'llanilishi

Izopentan –sintetik kauchuk monomeri izopren ishlab chiqarishda ishlatiladi. C₆-C₁₀ parafin uglevodorodlarni asosiy qo'llanish sohasi – maxsus erituvchilar sifatida ishlatilishi bilan chegaralanadi. C₁₀-C₂₀ parafin uglevodorodlar esa spirtgacha oksidlashda ishlatilib, hosil bo'lgan mahsulotlar sintetik yuvish vositalarini olishda qo'llaniladi.

2.5. Qattiq parafin uglevodorodlar

Qaysi neft konidan chiqqanligiga qarab neftni moy fraksiyasi (300-500°C) ni deparafinlaganda 30% gacha parafini bo'lgan C₂₀-C₄₀ qattiq parafin uglevodorodlar olinadi. Moylarni deparafinlash erituvchilar yordamida olib boriladi. Surkov moylari fraksiyasi to'g'ri keladigan erituvchi (metiletiketone-benzol, aseton-benzol, benzoldixlorethan aralashmalari, suyuq propan)da eritiladi, so'ngra eritma sovutiladi va bunda ajralib qolgan parafin filtrlash yo'li bilan ajratiladi. Erituvchi filtratdan haydaladi va u jarayonga qaytariladi. Parafin qoldiq moydan qaynoq erituvchi, (masalan, metilen xlorid) bilan yuviladi.

C₂₀-C₄₀ qattiq parafin uglevodorodlar sintetik yuvish vositalari ishlab chiqarish uchun boshlang'ich xomashyo bo'lgan α -olefinlar va sintetik karbon yog' kislotalarini olishda ishlatiladi. Bundan tashqari, t_{erish} 40-42°C li parafinlar gugurt, teri sanoatida, t_{erish} =50-52°C li parafinlar sham ishlab chiqarishda, ho'l mevalarni konservalashda, kosmetikada, farmasevtika sanoatida, fotografiyada va shu kabilarda qo'llaniladi.

3. Olefin uglevodorodlar

Yuqorida ko'rib chiqqan parafin uglevodorodlardan farqli o'laroq, olefinlar neft va gazni tarkibida bo'lmaydi, destruktiv qayta ishlash jarayonlari natijasida hosil bo'ladi. Neft to'g'ridan-to'g'ri haydalganda uning tarkibida mavjud bo'lgan uglevodorod fraksiyalari faqat ajraladi. Destruktiv qayta ishlash destruksiyani, ya'ni og'ir (yuqori temperaturada qaynaydigan) uglevodorodlarni quyi temperaturada qaynaydiganlarga parchalashni o'z ichiga oladi.

O'tgan asrning 20 yillarida neftni destruktiv qayta ishlash usullari rivojlana boshlagan va destruktiv qayta ishlash mahsulotlarida quyi qaynash uglevodorodlarning, ya'ni benzinning miqdori oshganligi bois, ular motor yoqilg'isi resurslarini oshirishga xizmat qilgan. Bunday qayta ishlashning destruktiv usullarini qo'llash ko'rsatkichlarni nafaqat miqdoran (benzin resurslarini oshirish), balki jarayonida hosil bo'lgan mahsulot sifatini oshiruvchi yuqori oktan sonli uglevodorodlar hisobiga yaxshilash orqali ham erishiladi.

Sanoatda etilen uglevodorodli xomashyoni piroliz qilib olinadi. Pirolizda etilen bilan bar qatorda ko'pgina miqdorda propilen va biroz butenlar, butadienlar hosil bo'ladi. Propilen va butenlarning boshqa manbai – neftni qayta ishlash zavodlarining gazlaridir.

3.1. Gaz holiday olefin uglevodorodlar

Neftkimyo sanoati uchun gaz holiday olefin uglevodorodlar eng ko'p ahamiyat kasb etadi. Neftkimyo sintezi uchun ushbu uglevodorodlar nechog'lik kerakligini AQSH davlatining olefinlarga bo'lgan talabidan ko'rish mumkin (8-jadval).

AQSH neftkimyosi uchun olefinlarni ishlatish o'sish ko'rsatkichlari, mln.t/y

Y i l l a r

8-jadval

1971	1975	1980
13,2	20,5	37,5

Gaz holiday olefin uglevodorodlarga etilen, propilen, butilenlar (butilen-1; butilen-2, izobutilen) taalluqli. Ushbu uglevodorodlarni

olish uchun xomashyo sifatida tabiiy va yo'ldosh gazlar hamda suyuq neft mahsulotlari xizmat qiladi.

3.2. Gaz holdagi olefin uglevodorodlarni olish usullari

Gaz holdagi olefin uglevodorodlarni olish usullarini ikkita asosiy tipga bo'lish mumkin:

A. Termik va katalitik kreking – neftni destruktiv qayta ishlash natijasida hosil bo'lgan gazlardan ajratib olish. Ushbu jarayonlarda gaz- yonaki mahsulotdir.

B. Olefin uglevodorodlar ishlab chiqarishning maxsus usullari – gaz holdagi parafin uglevodorodlarni degidrogenlash, gaz holdagi va suyuq neft mahsulotlarini piroliz qilish. Ushbu jarayonlarda hosil bo'lgan olefinlar maqsadga muvofiq mahsulotlardir.

3.3. Neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari

Neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari kreking va riforming nomi bilan ataladi.

Krekingning 2 xil turi mavjud – **termik va katalitik.**

Destruktiv qayta ishlashga berilayotgan dastlabki xomashyoga va jarayonni olib borish sharoitiga qarab gazning miqdori va tarkibi keng doirada o'zgarib turishi mumkin.

Termik kreking maqsadi – «xom» neft fraksiyasini faqat termik yo'l bilan destruksiya qilishdir, bunda xomashyo sifatida ko'pincha gazoil deb ataladigan 200-400⁰C fraksiya ishlatiladi. Bunga ikki yo'l bilan erishish mumkin: bug' fazada ($t=580-650^{\circ}\text{C}$, $P=5-10\text{at}$) kreking yo'li bilan va aralash fazada ($t=350-500^{\circ}\text{C}$, $P=25-70\text{at}$) kreking bilan. Birinchi holda olefinlarga boy bo'lgan ko'p (30% gacha, xomashyoga nisbatan) gaz hosil bo'ladi; ikkinchi holda gazning salmog'i kamroq 10-12%, xomashyoga nisbatan, u kamroq (15% olefinlardan iborat bo'ladi).

Termik krekingning boshqa bir ko'rinishi bo'lgan va benzinlarni antidetonatsion xususiyatlarini yaxshilashga yo'naltirilgan yuqori qaynovchi benzin fraksiyalarini termik riformingidir. Uni 550-600⁰C temperaturada va 40 at bosimda olib boradilar. Gazlar termik riformingda ancha ko'p miqdorda, o'rtacha 16-17 og'irlik %da (boshlang'ich xomashyoga nisbatan) hosil bo'ladi.

Termik kreking o'z o'rmini yuqoriroq oktan sonli benzin olib beruvchi katalitik krekingga bo'shatib bermoqda. Jarayon $t=450^{\circ}\text{C}$ temperaturada va 1-15at bosimda alyumosilikat katalizatorlari ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) ishtirokida olib boriladi.

Katalitik kreking gazlarida ayrim hollarda termik krekingdagiga nisbatan ancha ko'proq olefin uglevodorodlar mavjud bo'ladi. Katalitik krekingda C_3 va C_4 uglevodorodlar va izotuzilishga ega bo'lgan uglevodorodlar ko'proq bo'ladi.

Katalitik krekingning boshqa bir ko'rinishi bo'lgan katalitik riforming gazlari asosan vodorod (90% gacha) va to'yingan uglevodorodlardan iborat, shu sababli u gaz holiday olefinlar olish manbai bo'lib xizmat qila olmaydi. Ushbu jarayon benzinlarni antidetonatsion xususiyatlarini yaxshilashga va aromatik uglevodorodlarni olishga yo'naltirilgan. Shunday qilib, neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari gaz holiday olefin uglevodorodlarni olish uchun xizmat qilishi mumkin, biroq neftni destruktiv qayta ishlash gazlaridan etilenni ajratib olish, uni gazlardagi miqdori quyi bo'lganligi bois, maqsadga muvofiq emas.

Olefin uglevodorodlarni olishning maxsus usullari neftkimyo uchun ko'proq ahamiyat kasb etadi.

3.4. Gaz holiday olefinlarni olishning maxsus usullari

Hozirgi vaqtda neftkimyo sanoatini gaz holiday olefin uglevodorodlarga bo'lgan talabini qondiruvchi asosiy jarayon – *piroliz jarayonidir*. «Piroliz» tushunchasini yuqori temperaturadagi kreking bilan bog'laydilar.

Pirolizga uchrayotgan xomashyoga bog'liq holdagi jarayonlarni quyidagicha farqlaydilar:

1) gaz holiday xomashyoni pirolizi-tabiiy va yo'ldosh gazlarni, neftni qayta ishlashdagi gazlar fraksiyasini pirolizi;

2) suyuq neft asosidagi xomashyoni pirolizi: quyi oktan sonli gaz holiday va to'g'ridan-to'g'ri haydalgan benzinlarni katalitik riformingdan keyin aromatikasi ajratib olingan rafinatlarni, kerosin-gazoyl fraksiyasini og'ir neft asosidagi qoldiqlarni va hattoki neftni o'zini krekingi.

Piroliz jarayonining «chuqurligi» uch asosiy faktorlarga bog'liq: kontakt vaqti, temperatura va uglevodorodlarning parsial bosimiga.

Eng afzallari quyidagilar: kichik kontakt vaqti katta bo‘lmagan parsial bosim va ushbu xomashyo turiga mos maksimal temperatura.

Xomashyoning guruh tarkibi quyidagicha ta’sir ko‘rsatadi:

Olefinlarni olish uchun eng afzali – parafin uglevodorodlar bo‘lib, ayniqsa, normal tuzilishga ega bo‘lsa. Ular olefinlarni maksimal miqdorda ta’minlaydi. Aromatik uglevodorodlar maqsadga muvofiq emas, chunki ular yuqori koks hosil qilishga va polikondensatsiya reaksiyalariga moyildir. Naften uglevodorodlar degidirlash va yon zanjirni uzilish reaksiyalariga moyil – bu, bir tarafdin (aromatika holi uchun ham zichlashish reaksiyalariga olib keladi), ikkinchi tarafdin – alkil zanjirni krekingi hisobiga olefinlarni hosil bo‘lishiga olib keladi.

Xomashyoning fraksiyali tarkibi o‘zini quyidagicha ta’sirini o‘tkazadi: xomashyo og‘irlashishi natijada C₂-C₃ olefinlarning hosil bo‘lish salmog‘i kamayadi, koks hosil bo‘lishi ortadi. Boshqa tarafdin esa og‘irroq bo‘lgan xomashyo pirolizga osonroq uchraydi, biroq ko‘p miqdorda yonaki mahsulotlar beradi.

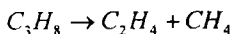
Neftkimyo sintezi sanoati uchun gaz holidagi olefinlarni yetkazib beruvchi eng ahamiyatli usul gaz holidagi xomashyoni piroliz qilish usuli bo‘lib, bunda xomashyo sifatida tabiiy va yo‘ldosh gazlar yoki neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan gaz fraksiyalari ishlatiladi.

Etilenni olishda eng ma’qul xomashyo – etan va propandir.

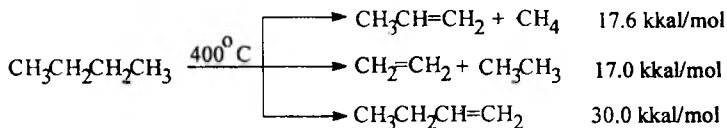
Metan pirolizga eng qiyin uchraydigan xomashyodir: uning pirolizi 700⁰C dan yuqorida boshlanadi. 1000-1200⁰C da undan etilen va asetilen olish mumkin; 1200⁰C dan yuqorida temperatura piroliz mahsuloti asetilendir.

Etanni pirolizida eng ma’quli 750-850⁰C temperaturadir; bunda etilen eng ko‘p miqdorda hosil bo‘ladi.

Propanni piroliz qilinganda (t=700-800⁰C) mahsulot tarkibida eng ko‘p etilen va metandir, chunki C-C bog‘i C-H bog‘iga nisbatan yengilroq uziladi:



Butanni pirolizi 400⁰C dan boshlanadi va quyidagi uch yo‘nalishda boradi.



Keltirilgan tenglamalardan ko‘rinib turibdiki, birinchi ikki reaksiya kamroq issiqlik sarfi bilan ketadi va shu sababli nisbatan quyi temperaturada olib boriladi: butanni pirolizi 400°C da boshlanadi; degidriqlash faqat >600°C temperaturada boradi.

Amalda piroliz uchun individual uglevodorodlar emas, balki tabiiy va yo‘ldosh gazlar yoki neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan gaz fraksiyalari ishlatiladi.

Biroq individual uglevodorodlar uchun keltirilgan qonuniyatlar sanoat fraksiyalari uchun ham qo‘llanilishi mumkin. 9- va 10-jadvallarda turli uglevodorodlar va neft asosidagi fraksiyalar uchun piroliz ma‘lumotlari keltirilgan.

Gaz holdagi uglevodorodlar pirolizi

9-jadval

Ko‘rsatkichlar	Xomashyo		
	etan	propan	n-butan
Temperatura, °C	850-900	800-850	800-850
Suv bug‘ining sarfi, xomashyoga nisbatan og‘irlik % da	20-25	20-25	20-25
Bir o‘tkazishda konversiya, %da	60	70-90	90
Gaz holdagi uglevodorodlarni miqdori, og‘irlik %da			
H ₂ +CH ₄	15,30	30,00	20,60
C ₂ H ₄	76,98	42,00	36,40
C ₃ H ₆	2,88	16,20	20,50
C ₄ H ₆	1,35	3,15	3,04
C ₄ H ₈	0,61	1,39	12,65

Neft asosidagi suyuq xomashyoni pirolizi

10-jadval

Ko‘rsatkichlar	Gaz benzini	Benzin - ligroin fraksiyasi	Kerosin-gazoyl fraksiyasi	Og‘ir neft mahsulotlari
Temperatura, °C	810	785	750	680
Suv bug‘ini Sarfi, og‘irlik %da	20	75	60	60

Gaz holidayi uglevodorodlarni salmog'i, og'irlik %da:	78	62	60	48
Olefinlarni salmog'i, og'irlik%da				
etilen	35	27	23	18
propilen	12	13	12	5
butilen	3	5,5	4,8	2,2

Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, ilk xomashyoni og'irlashishi oqibatida jarayonni olib borish sharoitlari yumshatilayapti, biroq shunda ham gaz holidayi olefin uglevodorodlarining salmog'i kamayib borayapti.

Suyuq neft asosidagi xomashyoni pirolizida pirogaz, suyuq mahsulotlar (piroliz smolasi) va koks taxminan 50:48:2 nisbatda olinadi.

Piroliz gazlari jarayonni olib borish shart-sharoitlariga va ilk xomashyoga bog'liq holda yuqori miqdorda hosil bo'lgan to'yinmagan uglevodorodlar bilan xarakterlanadi.

3.5. Piroliz jarayonlarida sanoat qurilmasi

Ilk xomashyo qanday bo'lishidan qat'i nazar, gaz holidayi yoki suyuqlikmi piroliz jarayonlarini issiqlik olib kelish usuliga qarab 2 guruhga bo'lish mumkin:

A) tashqi isitishli piroliz jarayoni;

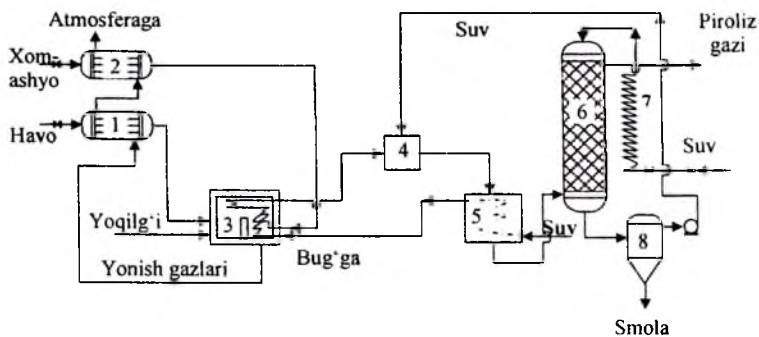
B) ichki issiqlik olib kelish bilan piroliz jarayoni.

Hozirgi vaqtda tashqi isitishli birinchi guruh jarayoni eng ko'p tarqalgan bo'lib, quvurli pechlardagi pirolizning turli sxemalari mavjuddir.

Xomashyo va sirkulatsiya gazlari suv bug'i bilan aralashib, quvurli pechga kiradi va u yerda 780-800°C gacha (ilk xomashyo va maqbul mahsulotga qarab) juda qisqa vaqt ichida (1sekunddan ko'p emas) qiziydi (6-rasm).

Pechdan chiqayotgan pirogaz unga moy, suv yoki benzin sochilib tezda sovutiladi, so'ng siqiladi, suvsizlantiriladi, mexanik va kim-

yoviy qo‘shimchalardan tozalanadi hamda tarkibiy qismlarga ajratish uchun jo‘natiladi.



6-rasm. Uglevodorod gazlarining pirolizi texnologik sxemasi: 1,2-issiqlik almashtirgichlar; 3-quvurli pech; 4-«toblash» uskunasi; 5-utilizator; 6-skrubber-sovutgich; 7-sovutgich; 8-separator.

Quvurli pechlarda piroliz qilishning kamchiliklari quyidagilar-dan iborat:

- 1) kichik ishlab chiqarish quvvati;
- 2) pechni ilon izi quvurlari uchun yuqori legirlangan po‘latni ishlatish zarurati;
- 3) ilon izi quvurlarning yuqori gidravlik qarshiligi, bu esa kirishda bosimning oshishiga va olefinlarni salmog‘ini pasayishiga olib keladi;
- 4) ishining davriyligi – koksni yoqib yuborish uchun pech ishini to‘xtatish zarurati.

Biroq ushbu kamchiliklar jarayonni texnologik bezashdagi oddiylik orqali o‘zini oqlaydi.

Quvurli piroliz pechlarini effektiv ishlashi ilon izi quvurchalar uzunligi bo‘yicha optimal temperatura profilini hosil qilish imkoniyatlari bilan aniqlanadi, bu esa pechning ilon izi quvurchasi ishlangan metallning fizik xossalari va teplotexnik imkoniyatlari – ilon izi quvurchaga lokal issiqlik olib kelishning quvvati bilan belgilanadi. Ilon izi quvurchalarni maxsus joylashtirish pechni yengil uglevodorod xomashyosini qayta ishlashda to‘xtamay ishlash davrini deyarli 6 oygacha yetkazadi.

Zamonaviy ko'p kamerali piroliz pechlarining etilen bo'yicha quvvati 50 ming tonna/yilga va undan ko'pga yetgan bo'lib, bu bir korpusda 16 tagacha parallel ishlovchi piroliz ilon izi quvurchalari bo'lgan bir necha oqim kameralarini (4-5 tagacha) blokirovkalash natijasida erishilgan.

Ikkinchi guruh jarayonlari – issiqlikni ichki yetkazish usulida, ya'ni xomashyoni o'ta qizdirilgan gazlar yoki suv bug'i bilan kontakt holda amalga oshiriladi.

Issiqlik tashuvchi sifatida koks yoki qandaydir inert materialli issiqlik tashuvchi ishlatiladi, bunda piroliz jarayonining o'zi va issiqlik tashuvchining regeneratsiyasi turli uskunalarda reaktor va regeneratorda olib borilishi jarayonni uzluksizligini ta'minlaydi, shu bilan birgalikda uni texnologik bezash murakkablashib ketadi.

Issiqlik tashuvchi statsionar qatlamli piroliz sxemalari ishlab chiqilgan. Bunda piroliz jarayoni murakkab figura profilli keramik nasadkalar yordamida amalga oshiriladi. Ushbu holda piroliz va regeneratsiya bosqichlari galma-gal boradi, regeneratsiya issiqligi piroliz bosqichida ishlatiladi. Bu sxemaning asosiy kamchiliklari sifatida jarayonni boshqarishning murakkabligi va pirogazni koks yonish mahsulotlari bilan ifloslanishini ko'rsatish mumkin.

Issiqlik tashuvchilar vositasidagi hamma jarayonlar deyarli bir sxema asosida amalga oshirilib, bunda xomashyo avvalombor issiqlik almashtiruvchida 350-450⁰C temperaturagacha isitilib, suv bug'i bilan aralashma holda reaktorga yuboriladi. Reaktorda 700-900⁰C gacha (qanday xomashyoligiga qarab) issiqlik tashuvchi hisobiga qizdiriladi.

Kislorodda piroliz (avtotermik piroliz) quyidagicha amalga oshiriladi: 550-650⁰C temperaturagacha isitilgan xomashyo kislorod bilan aralastiriladi (100 qism xomashyo 30 qism kislorod); bunda xomashyoning bir qismi yonib va yonish mahsulotlari qolgan xomashyo bilan aralashib, temperatura piroliz boruvchi 800-900⁰C gacha ko'tariladi.

Avtotermik pirolizning boshqa bir ko'rinishi *gomogen piroliz* deb ataladi. Ushbu holda xomashyo (masalan, metan) ning bir qismi va kislorod alohida uskunada birlashtiriladi va keyin yonish mahsulotlari yuqori bo'lmagan 1200-1500⁰C temperaturada xomashyoning asosiy qismi bilan piroliz haroratigacha ko'tarib aralastiriladi.

Avtotermik pirolizning asosiy kamchiliklari: pirogazda 20% gacha CO va CO₂ mavjudligi uni tozalashni qiyinlashtiradi; xomashyoning bir qismi to'g'ri maqsadga sarf qilinmaydi.

Keyingi vaqtlarda *adiabatik sharoitdagi piroliz* keng tarqalmoqda. 650-750°C gacha isitilgan xomashyo 925-950°C li o'ta qizdirilgan suv bug'i bilan aralashiriladi. Pirolizni ushbu turining afzalliklari:

1) pechlarni ishlash vaqtining ko'proq davomiyligi – xomashyo ko'pincha pastroq temperaturasigacha isitiladi;

2) reaksiyon massada temperatura reaktor devoridagiga nisbatan yuqoriroq – bu esa koksni hosil bo'lishini kamaytiradi;

3) suv bug'i hisobiga suyultirilgan uglevodorodlarning parsial bosimi past – bu esa olefinlarni miqdorini oshishiga olib keladi.

Jarayonni kamchiliklari sifatida ikki pechni mavjudligi – biri xomashyoni isitishga, ikkinchisi suv bug'ini qizdirishga ishlatiladi, oqibatda kapital xarajatlarni ko'paytiradi.

3.6. Gaz holdagi uglevodorodlar aralashmasidan olefinlarni ajratib olish

Neftkimyo sintezi sanoati olefin uglevodorodlarning sifatiga juda yuqori talablar qo'yadi. Shu sababli, olefin tarkibli gazlar qanday usul bilan olinishidan qat'i nazar ajratish jarayonidan avval xomashyoni neftkimyo sinteziga tayyorlaydigan ma'lum operatsiyalarga uchratish lozim.

3.7. Xomashyoni neftkimyoviy jarayonlarga tayyorlash

Odatda dastlabki tayyorlash quyidagi operatsiyalarni o'z ichiga oladi:

- a) mexanik qo'shimchalardan tozalash;
- b) qo'lansa hidli birikmalardan tozalash;
- d) quritish.

3.8. Mexanik qo'shimchalardan tozalash

Gazlar temir oksidi va sulfidi hamda boshqa mahsulotlarni o'z ichida saqlashi mumkin. Ular apparaturani korroziyasi oqibatida hosil

bo'lishi mumkin gazlardan mexanik qo'shimchalarni chiqarib yuborishni turli usullari mavjud:

- 1) mexanik qo'shimcha zarrachalarini og'irlik kuchlari yoki markazdan qochma kuchlar ta'sirida cho'ktirish;
- 2) g'ovak materiallar orqali gazlarni filtratsiyasi;
- 3) yuqori kuchlanish maydonida elektr yordamida cho'ktirish;
- 4) moy qatlami orqali gazni borbotaq qilib yoki moy bilan gazni qarama-qarshi oqimda yuvish – bu eng ko'p qo'llaniladigan usul.

Mexanik qo'shimcha zarrachalarini va suyuqlik tomchilarini olib chiqib ketilishini oldini oluvchi mukammal usuli – bu gazni metall setkadan tayyorlangan matlar orqali o'tkazishdir. Qalinligi 10-12 sm qilib tayyorlangan bunday matlar gaz o'tkaziluvchi kolonnalarga bir necha qavat qilib o'rnatiladi.

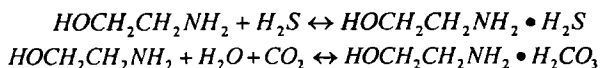
3.9. Qo'lansa hidli kimyoviy birikmalardan tozalash

Piroliz gazlarida yoki neftni qayta ishlash jarayonlari gazlarida ko'pgina hollarda vodorod sulfid va uglerod II oksid mavjud. Ushbu qo'shimchalar juda ko'p jarayonlarda ishlatiladigan katalizatorlarni zaharlaydi va o'zini nordon xususiyati bois apparaturani korroziyaga uchratadi.

Neftkimyoda ilgarilari gazni H_2S va CO_2 lardan to'la tozalashda ishqor keng qo'llanilgan (ishqor yordamida tozalash) ikki bosqichda – sovuq va qaynoq ishqor vositasida amalga oshiriladi: I bosqich $50^{\circ}C$ da 11,6% li ishqor eritmasida; II bosqich $85^{\circ}C$, 40 at bosim va o'sha konsentratsiyali ishqorda.

Hozirgi vaqtda etanolamin yordamida tozalash keng tarqalgan bo'lib, eng ko'p monoetanolamin $HOCH_2CH_2NH_2$ qo'llaniladi. Undan tashqari dietanolamin $HN(CH_2CH_2OH)_2$ va trietanolamin $N(CH_2CH_2OH)_3$ lar ham qo'llaniladi. Odatda, etanolaminlarning 15-30% li suvli eritmalari ishlatiladi.

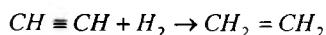
Tozalashga quyidagi reaksiyalar sabab bo'ladi:



Reaksiyalar monoetanolamin bilan $t=25-40^{\circ}C$ da chapdan o'ngga, $t=105-110^{\circ}C$ da esa o'ngdan chapga (erituvchini regeneratsiyasi) boradi.

Agarda CO_2 ga tegmagan holda faqat vodorod sulfid ajratilsa, CO_2 bilan o'zaro reaksiyaga kirishmaydigan trietanolamin ishlatiladi. Etanolaminlar yordamida 34% gacha H_2S va 5% gacha CO_2 bo'lgan gazlar muvaffaqiyat bilan tozalanadi. Etanolaminlar bilan tozalangan gazlar ishqor yordamida qo'shimcha tozalanadi.

Piroliz mahsulotlarida ko'p bo'lmagan miqdorda (0,5 dan kam mollyar % da) atsetilen mavjud. Atsetilen misdan tayyorlanishi mumkin bo'lgan apparatura bilan portlovchi birikma – mis atsetilenidni hosil qiladi. Undan tashqari atsetilen yengil polimerlanadi, bu esa apparaturani tiqilib qolishiga olib keladi. Shuning uchun neftkimyoviy qayta ishlashga ishlatiladigan gazlarni tarkibida atsetilenni bo'lishi o'ta nojoiz. Atsetilenni etilenga selektiv gidrogenlash yo'li bilan yo'qotiladi:



Gidrogenlash 200-300⁰C temperaturada 3-25 at bosimda olib boriladi. Katalizator sifatida yoyuvchidagi nikel (5% Ni, 95% Cr_2O_3), silikageldagi palladiy (Pd/SiO_2) yoki aluminiy oksididagi molibden sulfid (MoS , Al_2O_3) ishlatiladi.

Ushbu jarayonni gazlarni komponentlarga ajratishgacha ham, ajratgandan keyin ham ishlatish mumkin. Birinchi holda gidrogenlash qurilmasi orqali katta hajmdagi gazlarni o'tkazishga to'g'ri keladi, biroq gidrirlash uchun pirogaz tarkibidagi vodorod ishlatiladi. Ikkinchi holda ma'lum miqdorda vodorod kiritishga to'g'ri keladi va gidrirlashdan so'ng reaksiyaga kirishmay qolgan vodorod va etilenni qo'shimcha ajratish lozim bo'ladi.

Atsetilenni dimetilformamid yoki atseton bilan absorbsiyalab yo'qotish ham mumkin.

3.10. Gazlarni quritish

Gazlardan suv bug'larini ajratish zaruriy operatsiya bo'lib, bunga sabab –gazlarni komponentlarga ajratish jarayoni ko'pincha juda past temperaturalarda (-100⁰C) amalga oshiriladi. Suv ayrim katalizatorlarni zaharlaydi, u uglevodorodlar bilan quvurlarga tiqilib qoluvchi kristallogidratlar hosil qila oladi.

Quritishni suyuq va qattiq qurituvchilar yordamida amalga oshiriladi. Suyuq qurituvchilar sifatida ko'p atomli spirtlardan di- va trietilenglikollar qo'llaniladi. Quritish jarayoni qarama-qarshi oqimda harakatlanuvchi gaz va qurituvchi vositasida kolonnada amalga oshiriladi. Jarayon normal sharoitda olib boriladi. Quritilgan gaz kolonnalarning yuqorisidan qattiq adsorbentlarda oxirigacha quritish uchun yo'naladi, qurituvchi esa regeneratsiyaga yuboriladi. Suyuq qurituvchilarning qo'llanilishi yetarli yaxshi quritilgan gaz olishga imkon bermaydi, undan tashqari suyuq qurituvchilar agressivdir.

Hozirgi vaqtda tobora keng doirada qattiq adsorbentlar ishlatila boshladi. Ular aluminiy oksidi, alumogellar, silikagellar, turli tabiiy va sintetik alumosilikatlar va boshqalar. Quritish jarayoni gaz oqimini adsorbent bilan to'ldirilgan kolonnadan o'tkazish orqali odatdagi yoki yuqoriroq temperaturada amalga oshiriladi. Regeneratsiya tabiiy adsorbentlar uchun 140°C temperaturada, sintetik adsorbentlar uchun esa $270-300^{\circ}\text{C}$ da issiq metan-vodorod aralashmasi oqimi bilan amalga oshiriladi. Ushbu adsorbentlarni kamchiliklari sifatida ularni past o'tkazish qobiliyati, yuqori bo'lmagan namlik sig'imi (5-8%) va $\text{C}_3\text{-C}_4$ uglevodorodlarini g'ovaklarni to'ldirib qo'yadigan va kokslashga olib keluvchi polimerlash qobiliyatini ko'rsatish mumkin. Keyingi vaqtlarda molekular elaklar yoki seolitlar deb nomlangan sorbentlarni muvaffaqiyatli qo'llay boshladilar. Seolitlar C_2 va undan yuqori uglevodorodlarni adsorbent ichiga kirishiga yo'l qo'ymasligi oqibatida ularni namlik sig'imini (20%gacha) va o'tkazuvchanlik qobiliyatini oshiradi. Undan tashqari seolitlar 100°C temperaturagacha ishlashlari mumkin, ular regeneratsiyasini adsorbent strukturasi 400°C temperaturagacha buzmay o'tkazish mumkin. Seolitlarning katta afzalligi H_2S va CO_2 larni bir qismini adsorbsiyalashi va buning natijasida gazlarni ushbu qo'shimchalardan tozalanishidir.

3.11. Gazlarni tarkibiy qismlarga ajratish

Neftkimyo sanoati uchun kreking, piroliz va shu kabi jarayon gazlaridan toza olefinlarni ajratib olish o'ta ahamiyatlidir. Qator jarayonlar uchun yuqori darajali tozalikka ega bo'lgan olefinlarni ishlatish talab qilinadi. Masalan, yuqori bosim polietilenni olish uchun 99,9% konsentratsiyali etilen, etil spirtini olish uchun esa etilening konsentratsiyasi 97% dan kam bo'lmasligi kerak.

Hozirgi vaqtda sanoatda gazlarni ajratishning quyidagi usullari qo'llaniladi:

- 1) compression;
- 2) sorbsion (adsorbsiya, absorbsiya, xemosorbsiya);
- 3) quyi temperaturali rektifikatsiya;
- 4) kombinatsiyalangan.

3.12. Kompresion usul

Kompresion usul bosim oshirilganda ko'proq og'ir komponentlarni suyulishi oqibatida uglevodorod gazlarini fraksiyalanib ajralishiga asoslangandir. Ushbu usul gaz benzinini ajratib olishda keng qo'llaniladi, biroq gazlarni aniq fraksiyalarga ajralishini ta'minlay olmaydi, shu sababli u boshqa usullar bilan birga kombinatsiyada qo'llaniladi.

3.13. Sorbsion usul

Turli fraksiyadagi uglevodorod gazlarini ma'lum shart-sharoitlarda suyuq adsorbentlar (absorbsiya), qattiq adsorbentlar (adsorbsiya) da yutilishiga yoki ayrim uglevodorod gaz komponentlarining ma'lum kimyoviy birikmalar bilan ta'sirlashuvi (xemosorbsiya) ga asoslangan.

A) Absorbsion usul neftkimyo sanoatida yetarli darajada keng qo'llaniladi. Suyuq erituvchilar sifatida turli neft distillatlari (yengil C_4-C_5 uglevodorodlar, solyar- kerosin- yoki ligroin fraksiyalari) ishlatiladi. Adsorbent u yoki bu uglerod fraksiyasini ajratib olishni nazarda tutgan holda sharoitlar tanlab olib va aynan shu yo'l bilan gazni bir xil uglevodorod atomli fraksiyalariga (etan- etilen, propan-propilen va boshqalar) to'la ajratish mumkin. Ushbu usul bilan fraksiya ichidagi uglevodorodlarni bir-biridan ajratish mumkin emas, shuning uchun uni boshqa usullar bilan birga olib boriladi.

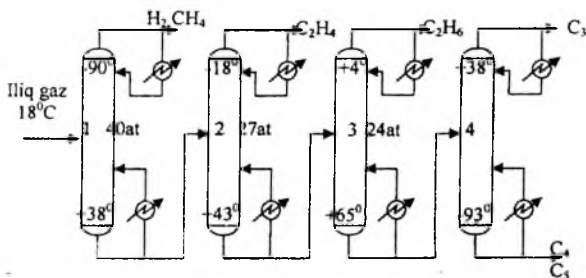
B) Adsorbion usul – qattiq adsorbentda turli molekular og'irlikdagi uglevodorodlarni turlicha adsorbsiyalanishiga asoslangan. Uglevodorod molekular og'irligi qancha katta bo'lsa, u shuncha oson adsorbsiyalanadi. Ko'pincha adsorbent sifatida aktivlangan ko'mir qo'llaniladi. Ko'mirga adsorbsiyalangan quyi molekular uglevodorodlar

kattaroq molekular og'riqlik uglevodorodlar bilan siqib chiqariladi, oxirgilari o'z navbatida suv bug'lari bilan siqib chiqarilishi mumkin.

3.14. Quyi haroratli rektifikatsiya

Ushbu usul gaz tarkibiga kirgan uglevodorodlarni qaynash temperaturalarini turlicha ekanligiga asoslangan. Bunday uglevodorodlarni chuqur sovutish hisobiga ajratishga erishiladi. Masalan, metan ($t_{qay} = -161,5^{\circ}\text{C}$) qaynash temperaturasi yuqori bo'lgan boshqa uglevodorodlardan oson ajraladi. Qaynash temperaturalarini farqiga ko'ra etilen etandan ajraladi. Ushbu usul orqali propilenni propandan ajratish esa mushkulroq.

Quyi temperatura hosil qilish uchun drossel effekti, ya'ni gaz bosimini keskin tushishi oqibatida temperaturaning pasayishi kuzatiladi va qo'llaniladi. Yoki ushbu usulni sovutishning kaskad usuli deb ham yuritiladi. Ushbu usul quyidagicha amalga oshiriladi: Gaz 40 at bosim va $t = -18^{\circ}\text{C}$ da 1-metan kolonnasiga keladi (7-rasm).



7-rasm. Gazlarni quyi temperaturali rektifikatsiya yo'li bilan ajratishni prinsipial sxemasi:

1-demetanizatsiya kolonnasi; 2-etilenni ajratish kolonnasi; 3-etanni ajratish kolonnasi; 4- C_3 va C_4 fraksiyalarni ajratish kolonnasi.

1-kolonnaga berilayotgan metan 2-kolonnadan chiqayotgan etilen yordamida suyultiriladi. 2-kolonnada etilenni, 3-kolonnada esa etanni ajratilishi amalga oshadi. Ushbu kolonnalarda propanni bug'lanishi hisobiga etan va etilenlarni sovushi oqibatida suyuqlik taralishi amalga oshiriladi. 4-kolonnada C_3 fraksiyasi ajralishi kuzatilib, kolonna suv bilan sovutib ishlatiladi.

Uglevodorod gazlarini quyi temperaturali rektifikatsiya yo‘li bilan ajratish usuli judda qimmat, katta energiya sarfi bilan bog‘langan va apparaturani tayyorlashda maxsus materiallar ishlatish talab qilinadi.

3.15. Kombinatsiyalangan usullar

Amaliyotda absorbsion- rektifikatsion usullar ko‘proq qo‘llanilib, unda C_3 dan yuqori bo‘lgan ilk gazning hamma komponentlari suyuq absorbent bilan ajratib olinadi, so‘ngra absorbsiyalanmay qolgan uglevodorodlar quyi temperaturali rektifikatsiya yo‘li bilan ajratiladi. Ushbu usul etilenni 99,9% tozalikda olish imkonini beradi.

3.16. Gaz holdagi olefinlarni qo‘llanilishi

Neftkimyo sintezi sanoatida gaz holdagi olefin uglevodorodlar o‘ta keng qo‘llaniladi.

Polietilen, etil spirti, stiroil va vinilxlorid olishda etilen qo‘llaniladi. Uni oksidlab asetaldegid, etilen oksidlari olinadi.

Propilen esa polipropilenni va u orqali quyi molekular polimer bo‘lmish sintetik yuvish vositalari xomashyosini olishga, izopropil spirtini, glitserinlarni ham olishga ishlatiladi.

Butilenni asosiy ishlatilish joyi –uni sintetik kauchuk uchun eng zarur monomer bo‘lmish butadienga degidirlash hamda spirtlar ishlab chiqarishdir; uni oksidlab va xlorlab ham qimmatli mahsulotlar olinadi.

Izobutilen–sintetik kauchuk ishlab chiqarishda monomer hisoblanadi.

Izoamilenlar ham sintetik kauchuk ishlab chiqarishdagi izoprenni olishga yo‘naltiriladi.

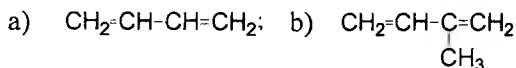
3.17. Suyuq olefin uglevodorodlar

Neftkimyo sanoati uchun parafinlarni krekning mahsuloti bo‘lgan to‘g‘ri zanjirli α -olefinlar yoki quyi molekular polimerlar sintez qilinyotgandagi metallorganik katalizatorlar ishtirokida etilenni polimerlash jarayonlari zarur ahamiyat kasb etadi: Fosforli (nordon) katalizatorlarda propilen va butilenni polimerlab olinadigan tarmoq-

langan zanjirli olefinlar ham katta ahamiyatga ega. Ushbu suyuq olefin uglevodorodlar asosan sintetik yuvish vositalari ishlab chiqarishda ishlatiladi.

4. Diolefin uglevodorodlar

Diolefin uglevodorodlarga butadien (a) va izopren (b) lar mansub bo'lib, ular sintetik kauchuk ishlab chiqarishda monomer sifatida ishlatiladi.



4.1. Butadien olishning asosiy sanoat usullari

Butadien olishning asosiy sanoat usullari quyidagilar:

1. Lebedev usuli bo'yicha etil spirtidan olish.
2. Butanni degidriqlash (bir va ikki bosqichli usullar bilan).
3. Piroliz jarayoni C₄ fraksiyasidan ajratib olish.

Butadien ishlab chiqarish hajmlari 11-jadvalda keltirilgan.

Butadien ishlab chiqarish hajmlari

11-jadval

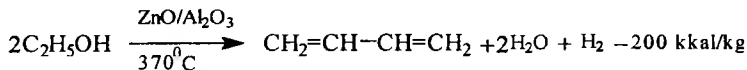
Mamlakatlar	Butadien ishlab chiqarish hajmi, <i>mln.t.</i>			
	1960	1970	1975	1980
AQSH va Kanada	0,9	1,6	1,8	2,7
G'arbiy Yevropa	0,2	0,8	1,4	2,3
Yaponiya	-	0,4	0,6	1,0

4.2. Butadienni etil spirtidan olish

Butadienni etil spirtidan olish S.V.Lebedev tomonidan ishlab chiqilgan (Rossiya).

Hozirgi paytda ushbu usul bilan 25% ga yaqin butadien olinadi. Ushbu usul yetarli darajada mukammal ishlab chiqilgan.

Reaksiya quyidagi tenglama orqali berilishi mumkin:



Reaksiya murakkab yo‘l bilan boradi, butadien bilan birga 30% gacha yonaki mahsulotlar (butilenlar, propilen, etilen, vodorod) hosil bo‘ladi. Rektifikatsiya orqali butadien 90-93% konsentratsiyada ajratib olinadi.

4.3. Butanni degidriqlash

Butandan butadien olish – eng keng tarqalgan usuldir. Hamdo‘stlik mamlakatlarida butanni ikki bosqichli degidriqlash jarayonida olingan butadienning tannarxi 8% ga, nisbiy kapital xarajatlar 70% ga butadienni etil spirtidan olish usulidagi mos ko‘rsatkichlarga nisbatan pastdir. Sanoatda butadienni C₄ uglevodorodlaridan olishning 2 usuli qo‘llaniladi:

1. Butanni ikki bosqichli degidriqlash.
2. Butanni bir bosqichli degidriqlash (Gudri metodi) xorijda qo‘llaniladi.

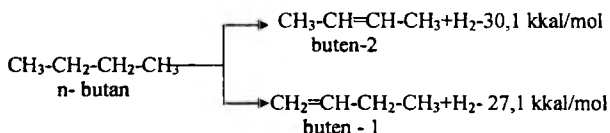
4.4. Butanni ikki bosqichli degidriqlash

Butanni ikki bosqichli degidriqlash yo‘li bilan butadien olish ikki bosqichdan iborat bo‘lib:

1. n-Butanni degidriqlab n-butilenlarni olish.
2. n-Butilenlarni degidriqlab butadien olish.

4.5. Butanni degidriqlab n-butilenlarni olish

n-Butanni degidriqlash reaksiyasi quyidagi sxema bo‘yicha ketadi:



Reaksiya issiqlik yutilishi va hajmi oshishi bilan degidriqlash jarayoni uchun yuqori harorat ($550-580^{\circ}\text{C}$) va quyi bosim (atmosfera) ahamiyatlidir.

Katalizator sifatida quyidagi tarkibli yoyuvchi aluminiy oksididagi xrom oksidi ishlatiladi: 40% CrO_3 , 10% BeO va 50% Al_2O_3 .

Uglevodorodlarni parchalanish va zichlanish jarayonlari yuqori temperaturada katalizator ishtirokida borib, uglerodli moddalar – koksni yig'ilishiga olib keladi, bu esa aktivlikni pasayishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun katalizator davriy ravishda regeneratsiya qilinib, yuzasidagi ko'mir moddalar yoqiladi.

n-butanni konversiyasi (parchalangan xomashyoni reaktordan o'tkazilgan miqdoriga nisbati) 35% dan oshmaydi. n-butilenlarni salmog'i xomashyoni ko'p martalab resirkulatsiya qilingandan keyin parchalangan butanga nisbatan 80% ga yaqindir. Degidriqlash natijasida gazlar tarkibida 25-30% butilenlar mavjud bo'lib, ular butan-butilen fraksiyasidan suvli aseton yordamida ekstraktiv haydash bilan ajratib olinadi. Bunda butilenlar miqdori 77% gacha ortadi.

Butanni degidriqlash jarayoni quvurchali reaktorlar (384 quvurcha, $\text{Ø}50\text{mm}$, $l=3\text{m}$, 27% xromli po'latdan tayyorlangan) da statsionar katalizatorlarda amalga oshiriladi. Yarim reaktorlar degidriqlashda, qolgan yarmisi esa regeneratsiyada ishlaydi.

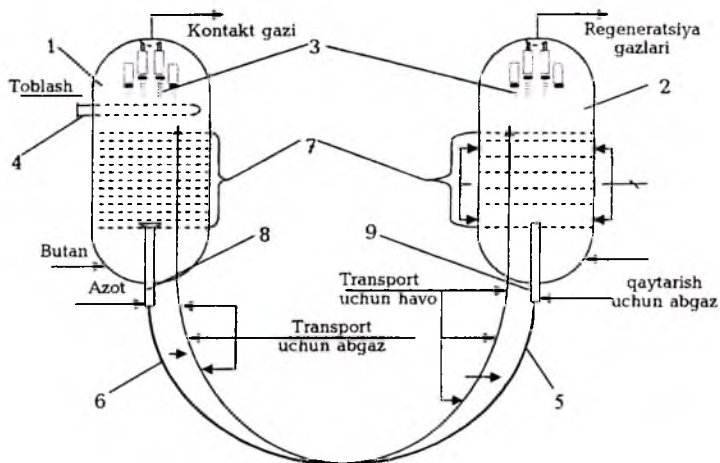
Usulning kamchiliklari sifatida jarayonni davriyligi, metall sarfining ko'pligi, kichik ishlab chiqarish quvvati, katalizatorni yetarli bo'lmagan bir tekis isishi (ayrim yerlarda katalizatorni isib ketishiga olib keladi) ni sanab o'tish mumkin. Rossiyada butanni degidriqlash jarayoni «qaynar» qavatli katalizatorida birinchi bo'lib amalga oshirildi. Degidriqlash va regeneratsiya jarayoni alohida apparatlarda olib boriladi. Reaktor va regeneratrlar parallel joylashgan (8-rasm).

Reaktor seksiyalashtirilgan. Reaktorning seksiyalashtiriluvchi katalizator qattiq zarrachalarini intensiv aralashishini kamayishiga, bu esa n-butilenlar salmog'ining oshishiga olib keladi.

Reaktorning texnik xarakteristikasi

1. Apparatning yuqori qismidagi ortiqcha bosim -0.3 kgs/sm^2 .
2. Apparatning quyi qismidagi ortiqcha bosim $-1,35 \text{ kgs/sm}^2$.

3. Muhit-kuchli eroziyali kuchsiz korroziyali.
4. Korpus materiali –uglerodli po‘lat.
5. Ichki futerovka materiali –o‘tga chidamli g‘isht.
6. Ichki sirt materiali –yuqori legirlangan po‘lat.
7. Apparatning maksimal balandligi –28400mm.
8. Tashqi korpus bo‘yicha diametr –6400mm.

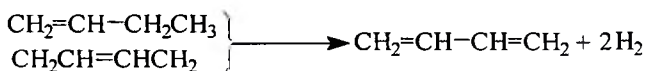


8-rasm. Qaynar qatlamli butanni butilenlarga degidriqlash reaktor-regenerator blokining prinsipial sxemasi.

1-reaktor; 2-regenerator; 3-siklonlar; 4-toblash ilon izi quvurchalari; 5-regenerator transport chizig‘i; 6-reaktor transport chizig‘i; 7-qaynar qatlam (qavat) zonasi; 8-desorber; 9- katalizatorni qaytarilish zonasi.

4.6. n-butilenlarni degidriqlash

n-butilenlarni degidriqlash quyidagi sxema bo‘yicha ketadi:



Reaksiya yuqori temperaturada (620-650⁰C) va quyi parsial bosimda (70-100mm simob ustuni)da olib boriladi. Uglevodorodlarni

parsial bosimini suv bug'lari bilan suyultirish (bug': butilenlar= $=10:20:1$ molyar nisbatda) hisobiga pasaytirishga erishiladi.

Katalizator sifatida K-16 (temir, magniy, xrom, rux va kaliy oksidlari) yoki KNF (kalsiy nikelfosfatli), ya'ni suv bug'ini sezmaydigan katalizatorlar ishlatiladi. Jarayon quyidagi ko'rsatkichlar bilan xarakterlanadi (12-jadval):

12-jadval

Ko'rsatkichlar	K-6	KNF
n-Butilenlar konversiyasi (% da)	21,3	39
Butadienni umumiy salmog'i (%da)	80	85

Gazlar aralashmasidan butadien xemosorbsiya usuli bilan ajratib olinadi. Ushbu usul bo'yicha misning bir valentli eritmasi quyi temperatura ($0-10^{\circ}\text{C}$) da butadien bilan kompleks birikma hosil qilishiga asoslangan.

Hosil bo'lgan kompleks birikma $60-80^{\circ}\text{C}$ gacha isitilsa parchalanadi.

n-butilenlarni degidriqlash statsionar (qo'zg'almas) katalizatorlarda adiabatik (shar) tipdagi reaktorlarda suv bug'i ishtiroki bilan amalga oshiriladi. Suv bug'i uch vazifani bajaradi: uglevodorodlarni parsial bosimlarini pasaytirish; issiqlik tashuvchi vazifasi; katalizator kokslanishini pasaytirish.

4.7. n-butanni bir bosqichda degidriqlash (Gudri metodi)

Gudri metodi bilan bir bosqichda n-butanni degidriqlashda jarayon vakuum ostida (qoldiq bosim 0,2 ato) olib boriladi.

Katalizator sifatida alumoxrom ishlatiladi. U 18-20% Cr_2O_3 dan iborat bo'lib, jarayon $590-620^{\circ}\text{C}$ temperaturada boradi.

Suv bug'i bilan suyultirish ko'zda tutilmaydi, chunki u katalizatorni zaharlaydi.

Parchalangan xomashyoga nisbatan butadienning salmog'i -56% , butanni konversiyasi esa $-19,9\%$.

Jarayonning asosiy kamchiligi $-$ avtomatikaning murakkabligi.

4.8. Pirolizda olinadigan C₄ fraksiyadan butadienni ajratish

Benzin va og'irroq xomashyoni piroliz qilinganda etilen va propilenlar bilan birga butadien ham hosil bo'ladi, uni ajratib olinishi esa piroliz jarayonini iqtisodiy ko'rsatkichini ko'taradi.

To'g'ridan-to'g'ri haydab olingan benzin (qaynashining oxiri 180°C) turli sharoitlarda piroliz qilinganda hosil bo'lgan butadienni salmog'ini keltiramiz (13-jadval):

13-jadval

Temperatura (°C)	780	750	725-730
Bug'ning miqdori (xomashyoga nisbatan%)	50	30	30
Reaksiyaning davomiyligi (sek)	1,0	0,8-1,0	1,0
O'tkazilgan xomashyoga nisbatan butadienni salmog'i (og'irlik % da)	2,8	3,1	3,0

Butadien bilan birgalikda butilenlar, izobutilen hosil bo'lib, hamma C₄-fraksiyaning pirogazdagi umumiy miqdori bo'yicha 6,4% dan 11,1% gacha o'zgarib turadi (temperatura 780°C dan 725°C gacha o'zgarganda).

Piroliz orqali olinadigan C₄ –fraksiyaning mumkin bo'lgan qayta ishlash variantlaridan birini quyidagicha talqin qilish mumkin: avvalo C₃- va C₅ qo'shimchalarni yo'qotish uchun C₄ fraksiya rektifikatsiyaga uchratiladi, so'ngra u asetilendan gidrirlash yo'li bilan tozalanadi va keyin mis tuzlari eritmasi yordamida xemosorbsiya yo'li bilan yoki selektiv erituvchilar (furfurol, asetonitril va boshqalar) ishlatib ekstraktiv rektifikatsiya bilan butadien tozalanadi.

4.9. Izopren ishlab chiqarish

Hozirgi vaqtda sanoatda izopren olishning quyidagi usullari ma'lum:

- 1) izopentanni degidrlash (bir va ikki bosqichli usullar);
- 2) izobutilenni formaldegidga ta'sir ettirib dimetildioksan hosil qilish va so'ngra mahsulotni parchalash;
- 3) asetonni asetilenga ta'sir ettirish;
- 4) propilenni dimerizatsiya qilish.

4.10. Izopentanni bir bosqichda degidriqlash usuli

Izopentanni bir bosqichda degidriqlash alumoxrom katalizatorida 660°C da 80 mm simob ustuni bosimida olib borilib, izoprenni salmog'i 62% ni tashkil qiladi.

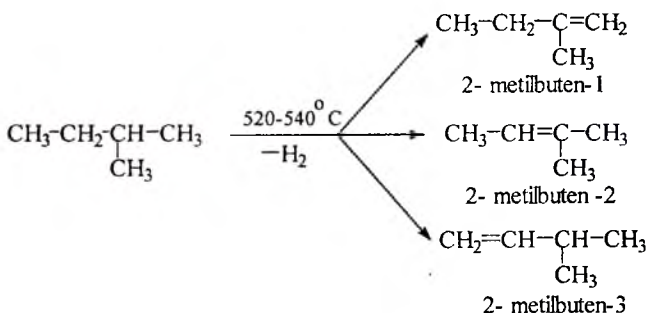
Reaksiyalar sxemasi:



Izopren olishning ushbu usuli jarayonni texnologik bezash va texnik-iqtisodiy ko'rsatkichlar nuqtayi nazardan juda istiqbolli usuldir.

4.11. Izopentanni degidriqlashning ikki bosqichli usuli

Izopentanni degidriqlash $520-540^{\circ}\text{C}$ temperaturada alumoxrom katalizatori ishtirokida quyidagi sxema bo'yicha olib boriladi:

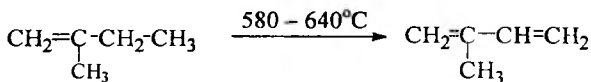


Izopentanni konversiyasi 33-40%, izoamilenlarning umumiy salmog'i 80-85%. Xomashyo sifatida termik va katalitik krekingi benzin fraksiyalarida 17-20% miqdorda mavjud bo'lgan izoamilenlar ishlatilsa izopren ishlab chiqarish jarayoni anchagina soddalashadi.

Rossiyada ishlab chiqilgan sxema bo'yicha pentan-amilen fraksiyasidan izoamilenlarni 65% li sulfat kislota yordamida $0-10^{\circ}\text{C}$ temperaturada ajratib so'ngra uglevodorod asosli erituvchi vositisida ekstraksiya qilib olinadi.

Xomashyoda mavjud bo'lgan amilenlarga nisbatan izoamilenlar salmog'i 70%ni tashkil etadi.

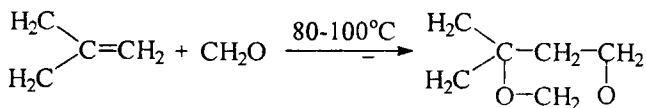
Izoamilenlarni degidriqlash butilenlarni degidriqlashdagi ishlatiladigan K-16 yoki KNF katalizatorlari yordamida olib boriladi:



Suvli aseton, furfurol vositasida ekstraktiv distillatsiya usuli bilan izopren ajratib olinadi.

4.12. Izobutilen va formaldegiddan izopren olish

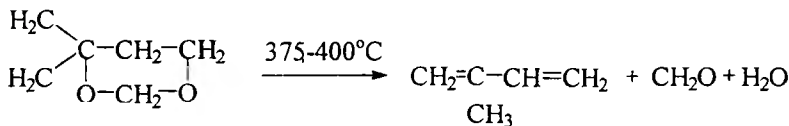
Ushbu usul Rossiyada M.O.Farberov va M.S.Nemsovlar tomonidan ishlab chiqilgan. Jarayon ikki bosqichdan iborat: I bosqich — 4,4-dimetil-1,3-dioksanni izobutilenga formaldegid ta'sir ettirib olish:



Katalizator sifatida sulfat kislota yoki kationalmashuvchi smola KU-2 ishlatiladi.

KU-2 da 4,4-dimetil-1,3-dioksanni salmog'i 85%.

II bosqich-suv bug'i ishtirokida dimetildioksanni pirolizi:



Jarayon uchun alumosilikat yoyuvchidagi fosfat kislotasi, aluminij oksididagi 25%li kremniy yoki kalsiy fosfat. Izoprenni salmog'i formaldegid bo'yicha 75,5%, izobutilen bo'yicha esa 83,5%. Katalizator 1000 soat ishlaydi, shundan so'ng uni havo bilan regeneratsiya qiladilar.

5. Atsetilen ishlab chiqarish

Atsetilen ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) vinilxlorid, vinilatsetat (plastmassa olish uchun xomashyo), akrilonitril kislota (tola olish uchun xomashyo), xloropren kauchuklarini olishda ishlatiladi, uning 30%i avtogen svarkada sarflanadi.

Atsetilen olishning bir nechta usullari ma'lum:

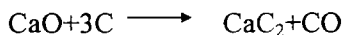
- 1) kalsiy karbididan;
- 2) uglevodorod xomashyosidan:
 - a) metanni elektrokreking qilish usuli bilan;
 - b) regenerativ pechlarda metanni termokreking qilib;
 - d) metanni oksidlab piroliz qilish bilan.

5.1. Kalsiy karbidan atsetilen olish

Kalsiy karbidan atsetilen olish usuli XIX asr oxiridan mavjud bo'lib, ahamiyatini hozirgi vaqtda ham yo'qotmagan.

Atsetilenni olishni ushbu usuli ikki bosqichdan iborat:

- 1) elektropechlarda $2600-3000^{\circ}\text{C}$ da kalsiy oksidi va kokslarni ilk bor bir-birida eritish



- 2) kalsiy karbidni suv bilan ishlab atsetilen va ohak suti olish:



Birinchi reaksiya endotermik (issiqlik yutilishi bilan boradi) shu sababli 1t atsetilen olish uchun elektr energiyasining sarfi 10000-11000 kvat-soat bo'lib, ushbu usulning kamchiligi hisoblanadi.

Xomashyo manbalariga atsetilen ishlab chiqarishning bog'liq emasligi (kalsiy karbidi transportda oson tashiladi) ushbu usulning afzalligidir.

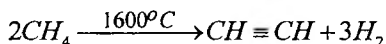
Karbid usuli bilan olingan atsetilen yuqori tozalik darajasi (99%dan yuqori)ga ega.

5.2. Uglevodorod xomashyosidan atsetilen olish usullari

Issiqlik olib kelish usuliga qarab ushbu usullar turlicha bo'ladi:

Elektrokreking usuli

Elektrokreking – tabiiy gaz (metan)ni qayta ishlashda ishlatiladi. 2000-3000^oC temperaturali elektr yoyi ta’sirida metan 1600^oC gacha isishi natijasida atsetilen hosil bo’ladi.



Elektr energiyaning sarfi xuddi karbid usulidagidek. Atsetilenni salmog’i 50%.

Regenerativ pechlarda termokreking jarayoni

Regenerativ pechlarda termokreking ikki sikl (davriy jarayon) da olib boriladi:

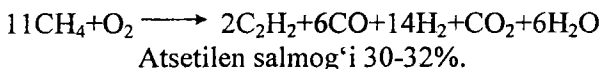
I sikl-pech nasadka (glinozem) larini 1350-1400^oC ga metanni yoqish orqali qizdirish:

II sikl (kreking fazasi) – qizdirilgan nasadkalar orqali metanni o’tkazish; bunda metanni krekingi amalga oshib, natijada u soviydi.

Atsetilen salmog’ini oshirish uchun II siklni 0,2 at vakuumda olib boriladi. Atsetilen salmog’i-35%.

Metanni oksidlab piroliz qilish

Ushbu usulda metan kislorod bilan aralashtirib bir qism metan yoqiladi va hosil bo’lgan issiqlik tufayli xomashyo 1600^oC gacha qiziydi va atsetilen olish reaksiyasi amalga oshadi:



Jarayonning uzluksizligi va pastroq energetik sarflar tufayli ushbu usul eng ko’p qiziqish uyg’otadi, chunki atsetilen bilan bir qatorda sintez-gaz (CO+H₂) ham hosil bo’lib oksosintez usuli bilan metanol va boshqa spirtlar ishlab chiqarishda qo’llaniladi.

Oksidlab piroliz qilishni bir turi sifatida uglevodorod gazlarining gomogen pirolizini ko’rsatish mumkin.

Xomashyoning bir qismini kislorod aralashmasi bilan pech o'txonasida yoqilib, buning natijasida gaz $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ temperaturaga ega bo'ladi. Pechning o'rta qismiga gaz oqimiga avvaldan 600°C gacha isitilgan qolgan xomashyo kiritiladi. Xomashyo parchalanishi jarayonida atsetilen hosil bo'ladi.

Ushbu usulning afzalliklari –pech ishining ko'proq xavfsizligi va ishonchligi bo'lib, ammo uni tayyorlashda o'tga chidamli materiallar kerak bo'ladi.

5.3. Atsetilenni ajratib olish usullari

Turli usullar bilan atsetilen olinganda uning gaz tarkibidagi miqdori taxminan 15% ni tashkil qiladi, atsetilenni salmog'i esa 30-50% gacha o'zgarib turadi.

Sanoat miqyosida piroliz gazlari tarkibidan yuqori konsentrat-siyali atsetilenni absorbsiya usuli bilan selektiv erituvchilar yordamida ajratib olinadi.

Absorbsiya usuli atsetilenni turli suyuq absorbentlarda gazni boshqa komponentlariga nisbatan yuqoriroq eruvchanligiga asoslan-gandir.

Absorbsiya jarayoni normal temperaturada olib borilib, selektiv erituvchilar: N-metil pirrolidon, dimetilformamidlarda va past temperatura -70°C da esa metanol va atseton erituvchilari yordamida olib boriladi.


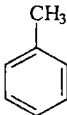
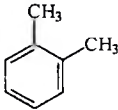
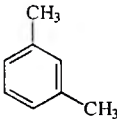

6. Aromatik uglevodorodlar

Neftkimyo ishlab chiqarish uchun uglevodorod xomashyosidan aromatik uglevodorodlar: benzol, toluol, etilbenzol, izopropilbenzol, stirol, metilstirol, naftalinlar olish katta ahamiyat kasb etadi.

Neftkimyo sintezida aromatik uglevodorodlar keng qo'llaniladi.

Xorij ma'lumotlariga ko'ra 40% dan ortiq benzol stirol ishlab chiqarishga (sintetik kauchuk monomeri), 20%i fenol olishga, 10%i sintetik tola ishlab chiqarishga hamda qolgan 30%i –yuvish vositalari ishlab chiqarishga, zaharli ximikatlar va boshqalarga sarf bo'ladi.

Neftkimyoda (50-55%) toluol plastmassalar, portlovchi moddalar, benzol olishda, erituvchi sifatida hamda benzinlarni komponenti ho-lida ishlatiladi.

				
Benzol	Toluol	Orto-ksilol	Meta-ksilol	Para-ksilol

Ksilollarning asosiy massasi(35%oi) erituvchi sifatida, yana shunchasi aviatsiya benzini ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Orto-ksilol ftal anhidridi ishlab chiqarishda qo'llaniladigan naftalin o'rniga keng miqyosda ishlatiladi. Para-ksiloldan poliefir tola va plyonka ishlab chiqarish yarim xomashyosi bo'lmish tereftal kislotasi olinadi. Metaksilol ehtiyojga kam sarflanadi: uni oksidlab izoftal kislotasi olinib, u esa plastifikatorlar ishlab chiqarish uchun kerak; izomerlab paraksilol oladilar; yuqori oktan sonli benzinlar uchun ham komponent hisoblanadi.

Uzoq vaqt aromatik uglevodorodlarni olishning asosiy manbasi koksokimyo sanoati bo'lgan, bunda 1t toshko'mirdan 10kg ga yaqin benzol olingan. Benzol va uning gomologlarini toshko'mir smolasidagi miqdori foizning o'ndan bir bo'laklaricha bo'lsa-da, aromatik uglevodorod resurslaridan bo'lgan ushbu manbani mensimaslik mumkin emas, chunki ko'mirni kokslash jarayoni yirik mashtablarda olib boriladi.

6.1. Neft xomashyosidan aromatik uglevodorodlarni olish usullari

Hozirgi vaqtda neft xomashyosidan aromatik uglevodorodlarni quyidagi usullar bilan olish mumkin:

1. Neftni to'g'ridan-to'g'ri fraksiyalaridan va ayrim gaz kondensati konlarining kondensatlaridan ajratib olish.
2. Yengil uglevodorod fraksiyalarini katalitik riformingi.
3. Alkil aromatik uglevodorodlarni va yuqori aromatlashtirilgan distillatlarni dealkillash.
4. To'g'ridan-to'g'ri haydab olingan va ikkilamchi distillatlarni, ayrim hollarda esa «xom»neftni pirolizi.
5. Parafinlarni siklizatsiyasi.

6.2. Yengil neft distillatlaridan aromatik uglevodorodlarni ajratib olish

Ushbu aromatik uglevodorodlar olish manbaini neft fraksiyalarida anchagina miqdorda aromatik uglevodorodlar bor bo'lgandagina ishlatish maqsadga muvofiqdir.

Yuqori aromatlashgan neftlar sirasiga Pensilvaniya (AQSH) aromatikaning miqdori 11%gacha va Grozniy (RF 5%gacha).

Shuning uchun yuqorida keltirilgan usul bu yaqin o'rtada bizning Respublika uchun amaliy ahamiyat kasb etmaydi.

6.3. Katalitik riforming

Neft asosidagi xomashyodan yuqori konsentratsiyali aromatik uglevodorodlarni olishning asosiy manbai katalitik riformingdir.

Xomashyo sifatida to'g'ridan-to'g'ri haydalgan benzinni quyidagi temperaturalardagi tor fraksiyalari ishlatiladi:

Benzol uchun $-60-85^{\circ}\text{C}$

Toluol uchun $-85-110^{\circ}\text{C}$

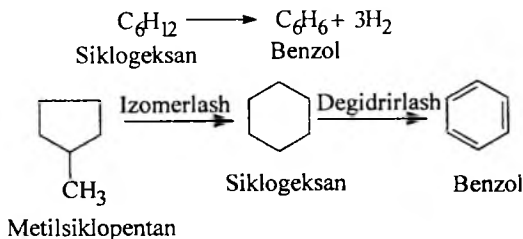
Ksilol uchun $-120-135^{\circ}\text{C}$

Yoki $60-140^{\circ}\text{C}$ fraksiya riforminga uchratiladi.

Qo'llanilayotgan riforming katalizatorlariga bog'liq holda:

1) Hidroforming va 2) Platforming kabi jarayonlar o'zaro farqlanadi.

A) Hidroforming jarayoni $480-540^{\circ}\text{C}$ temperaturada va 15-20at bosimda aluminiy oksididagi molibden oksidi katalizatorida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar eng muhimi olti a'zoli naften uglevodorodlarni degidrogenlash hisobiga va besh a'zoli naftenlarni olti halqaliga izomerlab benzol hamda uning gomologlariga aylanishi hisobiga hosil bo'ladi:



Katalitik riforming jarayonida vodorod hosil bo'lsa hamki, jarayon vodorod bosimi ostida olib boriladi. Bunda koks hosil bo'lishi vodorodsiz muhitdagidan ancha kamdir.

Hozirgi sanoatda gidroforming psevdosuyultirilgan qatlam usulida amalga oshiriladi. Katalizator regeneratsiyasi uzluksiz amalga oshadi.

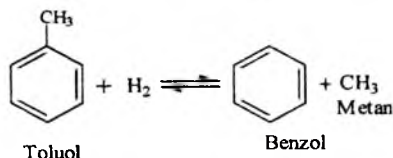
B) platforming jarayoni katalitik riforming sohasining katta yutug'idir. Ushbu jarayonda platinali katalizator (0,5% platina-aluminiy oksidi) qo'llaniladi. Jarayon 450-540°C temperaturada, 14-70 at vodorod bosimida olib boriladi. Ushbu jarayon asosida gidroforming reaksiyalari yotadi.

Alumoplatinali katalizatorida xomashyo sifatida 60-120°C benzin fraksiyasi ishlatilsa xomashyoga nisbatan aromatik uglevodorodlarni salmog'i 36,2%ni, shu jumladan benzol-4,2%, toluol-14,5%, ksilollar-15,8% ni tashkil qiladi.

6.4. Yuqori aromatlashtirilgan distillatlar va alkilaromatik uglevodorodlarni dealkillash

Ushbu jarayon Germaniyada Ikkinchi Jahon urushi yillari keng joriy etilgan bo'lib, yuqori oktanli benzinlar hamda aromatik uglevodorodlar olish uchun ishlatilgan. Jarayon benzol va naftalin olish maqsadlari uchun AQSH da keng ko'lamda olib boriladi. Xorijda ushbu jarayonning tez rivojlanishi benzol va naftalinlarni yetishmay qolganligi boisdir. Dealkillash jarayonini 2 turi mavjuddir: termik va katalitik.

Reaksiya sxemasi:



Termik dealkillash 750°C da 40at bosimda boradi. Jarayon temperaturasini pasaytirish hamda benzolni salmog'ini oshirish maqsadlarida adabiyotlarda molibden, kobalt, nikel oksidlari /aluminiy oksidida yoyuvchi katalizatorlarni qo'llash va katalitik deallash jarayonini 620°C da amalga oshirish to'g'risida ko'rsatmalar mavjud. Bunda xrom va aluminiy oksidlari asosidagi katalizatorlarga afzallik berilgan.

6.5. To'g'ridan-to'g'ri haydalgan va ikkilamchi distillatlarni pirolizi

Piroliz smolaridan aromatik uglevodorodlar ajratib olinadi. Smolaning salmog'i xomashyo turiga bog'liqligini aytib o'tish joizdir (14-jadval).

14-jadval

Piroliz xomashyosi	Smolaning salmog'i (og'irlik % da)
Yengil benzin (40-140 ⁰ C)	20-25
Og'ir benzin (100-180 ⁰ C)	25-30
Kerosin-gazoyl fr. (145-345 ⁰ C)	30-35

Piroliz rejimiga o'ta talabchan bo'lish, ya'ni temperaturani 720⁰C dan 800⁰C ga ko'tarish aromatik uglevodorodlarni salmog'ini 14,4% dan 81% gacha oshishiga olib keladi.

Piroliz smolasini 2 yo'nalish bo'yicha qayta ishlaydilar:

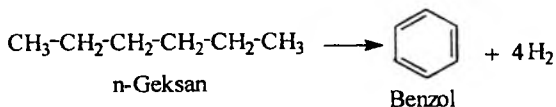
- 1) Faqat yoqilg'i mahsulotlari olish uchun.
- 2) Asosan aromatik uglevodorodlar olish uchun.

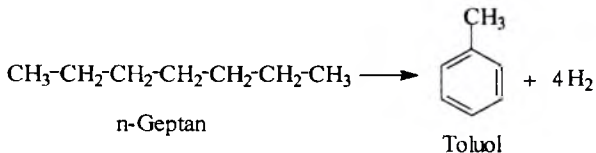
6.6. Parafinlarni halqalash

Aromatik uglevodorodlar manbai sifatida Rossiya tadqiqotchilari B.A.Kazanskiy va boshqalar tomonidan parafinlarni halqalanishi jarayoni 2-jahon urushigacha ochilgan bo'lsada, oxirgi vaqtgacha sanoatga tatbiq qilinmagan, chunki u texnologik nuqtayi nazardan murakkab, katalizator tezda aktivligini yo'qotadi (xrom oksidlari aluminiy oksidida), jarayon kichik ishlab chiqarish quvvatiga ega.

Keyingi yillarda jarayonni oddiyroq amalga oshirish maqsadida qaynar qatlamli jarayon haqida urunib ko'rildi, biroq adabiyotlarda ushbu jarayonni muvaffaqiyatli chiqqanligi haqida ma'lumotlar yo'qdir.

Umumiy holda reaksiya quyidagi ko'rinishga ega:





6.7. Aromatik uglevodorodlarni ajratish va ajratib olish

Aromatik uglevodorodlarni ajratib olishning bir qancha usullari ma'lum:

1) rektifikatsiya; 2) azeotrop haydash; 3) ekstraktiv haydash; 4) selektiv ekstraksiya; 5) adsorbsiya.

Aromatik uglevodorodlarni ajratib olishning tejamliligini aniqlab beruvchi asosiy faktorlari bu ularning ilk xomashyodagi konsentratsiyasidir.

Ilk xomashyoda aromatkaning konsentratsiyasi og'irlik 10% dan kam bo'lsa, azeotrop haydash usuli rentabel bo'lmay qoladi; ekstraktiv haydash usulida esa bu ko'rsatkich 20%dan kam yoki 80%dan ortiq bo'lganda kuzatiladi. Agarda aromatkaning xomashyodagi miqdori 5%dan kam bo'lsa, qattiq adsorbent yordamidagi adsorbsiya usuli qo'llaniladi.

Hozirgi vaqtda amaliyotda asosan azeotrop va ekstraktiv haydash, selektiv ekstraksiya usullari qo'llaniladi.

6.8. Azeotrop haydash

Ushbu jarayon fraksiyaning noaromatik qismi metanol-suv aralashmasi bilan 3 yoqlama azeotrop aralashma hosil qilishiga asoslangan bo'lib, undan aromatik uglevodorodlar haydash orqali ajratib olinishi mumkin.

6.9. Selektiv ekstraksiya

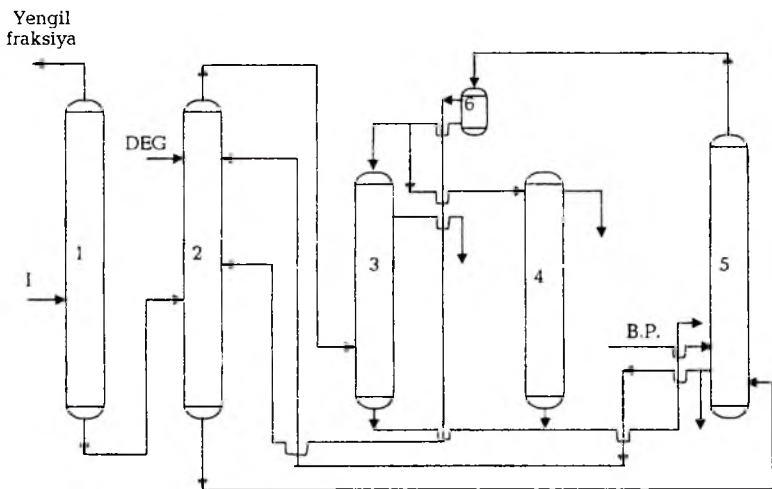
Bizda va xorijda eng ko'p tarqalgan ekstragen dietilenglikol (DEG) dir.

Ekstraksiyaning mohiyati—aromatizatsiyalangan benzin va selektiv erituvchi qarama-qarshi oqimda kontaktda bo'ladi, bunda aromatik uglevodorodlar eritmaga o'tadi, noaromatik uglevodorodlar esa

erimagan holda qoladi. So'ngra eritmadan aromatik uglevodorodlar haydab ajratib olinadi (9-rasm).

Riforming katalizati 1-rektifikatsion kolonnaga yengil qaynovchi fraksiya (58°C) dan haydash orqali ajratish uchun yuboriladi. Fraksiyaning og'ir qismi kolonnaning quyi qismidan 2-ekstraksiyon kolonnaga kirib keladi. Ushbu kolonnaning yuqori qismiga dietilen-glikolning suvli eritmasi beriladi. Maksimal selektivlikni ta'minlash maqsadida 2-kolonnaga 5-kolonna pastidan resirkulat yuborib turiladi. 2-kolonna tepasidan olinadign rafinat 3-kolonnaga yuvish uchun yuboriladi, pastidan esa ekstrakt 5-bug'latgich kolonnaga jo'natiladi. Haydab ajratib olingan aromatik uglevodorodlar 5-kolonnani tepasidan 6-haydab ajratib olingan mahsulotlar priemnigiga keladi, bu yerdan esa ajralgan suv 3 va 4-yuvish kolonnalariga ketadi.

Aromatik uglevodorodlar aralashmasining bir qismi 5-kolonnadan ekstraksiyon kolonnaga qaytariladi, ortiqcha qolgan qismi esa 4-yuvish kolonnasi orqali puxta rektifikatsiyaga yo'naltiriladi. 3-kolonnaning



9-rasm. Riforming katalizatidan aromatik uglevodorodlarni dietilen-glikol (DEG) yordamida ekstraksiyalash prinsipial sxemasi: 1-xomashyo tayyorlash rektifikatsion kolonnasi; 2-ekstraksiyon kolonna; 3-dearomatizatsiyalangan katalizatni yuvish kolonnasi; 4-dearomatizatsiyalangan katalizat kolonnasi; 5-bug'latish kolonnasi; 6-haydab ajratib olingan mahsulotlar priemnigi.

ajralib chiqayotgan fenol (VI) sof, yangi fenol (V) bilan qo‘shilib 1-kolonnaga boradi.

6.11. Ksilollarni ajratib olish

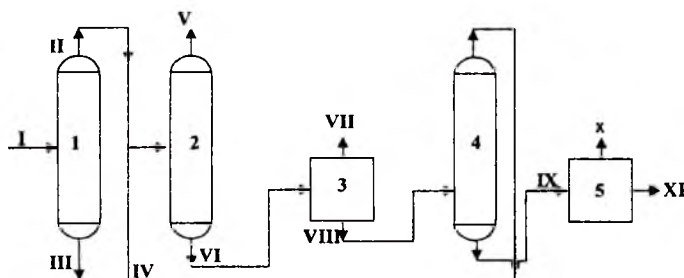
Ksilollarni ajratib olish ma’lum qiyinchiliklarga ega, chunki fraksion tarkibga kirgan uglevodorodlar o‘z fizik xossalariga ko‘ra juda yaqindir.

Quyida ksilol fraksiyasi tarkibiga kirgan uglevodorodlarning qaynash va muzlash temperaturalarini ($^{\circ}\text{C}$ da) keltirilgan (15-jadval).

15-jadval

Komponentlar	Qaynash temperaturasi, $^{\circ}\text{C}$	Muzlash temperaturasi, $^{\circ}\text{C}$
O-Ksilol	144,4	-25,23
M-Ksilol	139,1	-47,97
P-Ksilol	138,2	+13,23
Etilbenzol	136,2	-95,09

Ksilol fraksiyasini individual uglevodorodlarga ajratish quyidagicha amalga oshiriladi (11-rasm).



11-rasm. Ksilol fraksiyasini individual uglevodorodlarga ajratish prinsipial sxemasi:

1- o-ksilolni ajratish qurilmasi; 2-etilbenzolni ajratish qurilmasi; 3- p-ksilolni ajratish qurilmasi; 4- p-ksilolni ajratish maqsadidagi xomashyoni tayyorlash qurilmasi; 5- m-ksilolni ajratish qurilmasi.

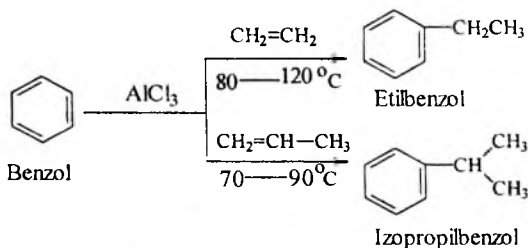
Ksilollar aralashmasi 1-kolonnaga orto-ksilolni (III) ajratib olish uchun keladi. 1-kolonna tepasidan mahsulotlar resirkulat (IV) bilan aralashgan holda 2-kolonnaga etilbenzolni (V) ajratib olish uchun keladi, 2-kolonna tubidan xomashyo 3-apparatga kristallizatsiyaga boradi. Bu yerda p-ksilol (VII) ajraladi, xira eritma (VIII) esa 4-kolonnaga keladi, kolonna tepasidan p-ksiloni qo'shimcha ajratib olish uchun 2-kolonnaga yuborilayotgan resirkulat (IV) chiqarib olinadi, 4-kolonnadan chiqayotgan qoldiq (IX) m-ksilolni (X) va qoldiq ksilol fraksiyasini (XI) ajratib olish uchun 5-apparatga kiradi.

Keltirilgan sxema p-ksilol va etilbenzolni yuqori salmoqda 88 va 99% (xomashyodagi ularning miqdoriga mos holda) olish imkoniyatini beradi.

Ksilollarni ajratib olishning yangi original usuli Yaponiyada ishlab chiqilgan. Ushbu usulda AB, BH₃ aralashmasi qo'llanilib, dastavval uning yordamida xomashyodan m-ksilol to'la ekstraksiyalanadi (0-10°C), qolgan uglevodorodlar rektifikatsiyada oson ajraladi. AB, BH₃ kompleksining yana bir e'tiborini tortadigan xossasi: temperaturani 100°C gacha ko'tarilsa, metaksilolni orto- va para-ksilollarga izomerizatsiyasi amalga oshadi.

6.12. Alkilaromatik uglevodorodlarni olish

Neftkimyoda alkilaromatik uglevodorodlardan eng ko'p qo'llaniladiganlari –etil- va izopropil benzollardir. Ular sintetik kauchuk monomerlari bo'lmish stiroil va α-metilstiroillarni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi. Undan tashqari oksidlash yo'li bilan izopropilbenzoldan fenol (sintetik smola va plastmassalar xomashyosi) va atseton olinadi. Alkilaromatik uglevodorodlar benzolni etilen va propilenlar bilan alkilash reaksiyasi yordamida olinadi:



Alkillash jarayoni uchun katalizatorlar sifatida sulfat (H_2SO_4), fosfat (H_3PO_4), vodorod fluorid (HF) kislotalari hamda aluminiy xlorid ($AlCl_3$) va rux xlorid ($ZnCl_2$) lar xizmat qilishi mumkin.

Alkillash jarayoni Rossiyada quyidagi sharoitlarda $AlCl_3$ katalizatorligida olib borilgan: benzol: olefin nisbati yonaki mahsulotlar hosil bo'lmashligini nazarda tutib 2:1 molyar nisbatda; reaktor sifatida kolonna olinib, uning balandligi 12 m, diametri 1,4 bo'lgan. Kolonnaning ichki qismi emallangan va asbest zichlagichli flyanetslar bilan birlashtirilgan 4ta zvenodan tashkil topgan. Boshqa hollarda korroziyadan himoyalash uchun grafit plitalar bilan futerovka qilinadi. Kolonnaning uch seksiyasi isitish va sovutish maqsadlari uchun «ko'ylak» ka ega, ammo issiqliknig asosiy qismi benzolning bir qismining bug'lanishi hisobiga olib chiqib ketiladi.

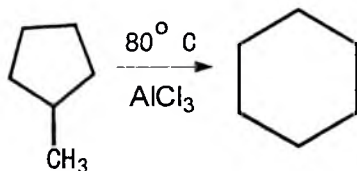
7. Naften uglevodorodlar

Neftkimyoda naften uglevodorodlardan eng ko'p qo'llaniladigani siklogeksandir (C_6H_{12}). Neylon va kapron ishlab chiqarishda siklogeksan ilk xomashyodir, quyi bosimda polietilen ishlab chiqarishda esa erituvchi sifatida ishlatiladi.

Siklogeksan ishlab chiqarishning 2 asosiy yo'li mavjud: 1) uni tor benzin fraksiyalaridan ajratib olish; 2) benzolni gidrirlab ajratib olish.

7.1. Siklogeksanni tor benzin fraksiyalari ($68-85^{\circ}C$) dan ajratib olish

Rossiyada Suraxan va Emben neftlari naften uglevodorodlarga boy (benzin fraksiyasida 7,4% siklogeksan, 4-6%gacha metilsiklopentan bor). Aluminiy xlorid katalizatorida $80^{\circ}C$ da benzin fraksiyasidagi metilsiklopentanni izomerizatsiyalab siklogeksanga aylantiriladi:

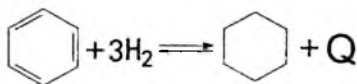


Benzol, n-geksan, metilsiklopentan va siklogeksanlar o'zaro azeotrop aralashma hosil qilishi bois rektifikatsiya usuli bilan benzin fraksiyasidan toza siklogeksanni ajratib olish imkoniyati yo'q. Shu sababli siklogeksanni metanol bilan azeotrop haydash orqali (siklogeksanni tozaligi-91%), yoki suvsiz fenol bilan ekstraktiv haydash yo'li bilan ajratib olinadi.

Ushbu usullar yuqori darajali toza siklogeksanni olishga imkon bermaydi.

7.2. Benzolni gidrirlab tsiklogeksan ishlab chiqarish

Benzolni gidrirlash quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:



Jarayon ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Jarayonni sharoitlari tanlash ilk xomashyo benzolni sifatiga bog'liq.

Koksokimyo benzoli ishlatilganda, tarkibida anchagina oltingugurtli birikmali qo'shimchalari bois jarayon nikel, molibden, kobalt sulfidlarida olib boriladi. Ushbu katalizatorlar oltingugurtli birikmalar bilan zaharlanmaydi, ammo ular kam aktivlikka egaliklari sababli jarayon yuqori temperatura (350-370°C) va bosim (300at) da olib boriladi. Ushbu sharoitlarda gidrirlash bilan birga gidrotozalash ham ketadi.

Jarayon nikelli va platinali katalizatorlar ishtirokida 150-200°C temperaturada va 50at gacha bosimda olib boriladi, biroq xomashyoda katalizatorni zaharlovchi oltingugurtli birikmalar bo'lmisligi shart. Gidrirlashda ishlatiladigan vodorod ham oltingugurtli birikmalardan tozalangan bo'lishi kerak.

Nikel va platinali katalizatorlarda gidrirlab ajratib olingan siklogeksan rektifikatsiya qilinishi zarurati yo'q; u 99% tozalikka ega. Bu juda ahamiyatli, chunki tola ishlab chiqarishda siklogeksandagi qo'shimchalar miqdori 0,1%dan oshmasligi darkor.

8. Kislorod saqlovchi mahsulotlar ishlab chiqarish

Kislorod saqlovchi mahsulot ishlab chiqarishga kislotalar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar, olefin oksidlari ishlab chiqarishlar kirib, eng rivojlangan va yirik neftkimyo ishlab chiqarishga taalluqlidir.

Neftkimyo sintezi sanoatining rivojlanishi oqibatida ko'p bosqichli va yuqori bo'lmagan tezlik bilan boruvchi tabiiy oksidlanish, fermentativ bijg'ish, noorganik oksidlovchilar ta'siridagi oksidlash jarayonlari o'rninga uzluksiz sxema bo'yicha olib boriluvchi uglevodorodlarni kislorod bilan oksidlash jarayonlari kirib keldi.

Neftkimyo sanoati neft va gazning uglevodorodli xomashyosi asosida kislorod saqlovchi mahsulotlarni olish jarayonlarini o'zlashtirdi va shu bois ko'p miqdorda qimmatli oziq-ovqat xomashyolarini bundan istisno etdi.

Kislorod saqlovchi mahsulotlar ishlab chiqarishni ikki asosiy guruhga bo'lish mumkin:

1. Uglevodorodlarni oksidlash

2. Kislorod saqlovchi mahsulotlar (asosan spirtlar)ni olishni boshqa usullari: gidratsiya, gidroformlash va boshqalar.

8.1. Uglevodorodlarni oksidlash

Uglevodorodlarni oksidlab qimmatli mahsulotlardan yog' spirtlar va kislotalar, olefinlarni oksidi, fenol, adipin kislota va boshqalar olinadi.

Biroq uglevodorodlarni oksidlash jarayonlari uchun jiddiy o'ziga xos kamchiliklar mavjud.

Birinchidan, uglevodorodlarni oksidlanish jarayoni odatda zanjirli radikal mexanizm bo'yicha boradi: radikallar ilk molekulalarni duch kelgan nuqtalariga ataka qiladi, oqibatda oksidlash jarayoni ko'p yo'nalishlar bo'yicha, ya'ni noselektiv ketadi.

Ikkinchidan, oksidlash o'sib boruvchi ekzotermiklik bilan boradi: oksidlash qanchalik chuqur borsa, shunchalik ko'p issiqlik ajralib chiqadi, shuning uchun oksidlash jarayonini boshlang'ich bosqichlarda to'xtatib qolish qiyin, shu bilan birga birinchi bosqichlarda olinayotgan oksidlash mahsulotlari eng qimmatli hisoblanadi.

Ushbu muammolarni yechish yo'llari quyidagilardir:

1. Nokatalitik oksidlashdan selektivlikni oshiradigan katalitik jarayonga o'tish.

2. Maqsadga muvofiq mahsulotlarni olishni ta'minlaydigan kislorodni spetsifik tashib o'tuvchilarni qo'llash.

3. Xomashyoni sintetik tayyorlash yoki ilk xomashyoga ularda bo'shang nuqtalarni vujudga keltiruvchi maxsus moddalardan qo'shish (ushbu nuqtalar orqali oksidlash maqsadga muvofiq mahsulotlar hosil bo'lishiga olib keladi).

Neftkimyo sanoatida quyidagi turli uglevodorodlarni oksidlaydilar: parafin, olefin, aromatika, naften.

8.2. Parafin uglevodorodlarni oksidlash

Ilk xomashyoga bog'liq holda parafin uglevodorodlarni oksidlash jarayonini 3ta o'zaro mustaqil guruhlarga bo'lish mumkin:

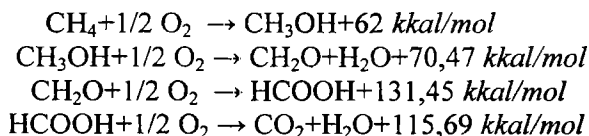
- 1) Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlash,
- 2) Suyuq C₁₀-C₂₀ parafin uglevodorodlarni oksidlash,
- 3) Qattiq C₂₀-C₄₀ parafin uglevodorodlarni oksidlash.

8.3. Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlash

Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlashdan maqsad-formaldegid, sirka kislotasi, atsetaldegid, metanol va boshqa qimmatli mahsulotlar olishdir. Oksidlash tezligi metandan butanga tomon ortib boradi.

8.4. Metanni oksidlash

Metan oksidlanganda quyidagi reaksiyalar ketadi:



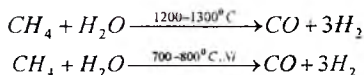
Metanni to'g'ridan-to'g'ri oksidlashni qiyinchiligi shundan iboratki, oksidlash chuqurligini oshishi bilan jarayon tezligi va issiqlik effekti tobora o'sib boradi. Bu esa oksidlash jarayonini kerakli bosqichida temperaturani boshqarib turishni qiyinlashtiradi. Shu

sababli bir o'tishda metanni kamroq konversiya reaksiyasi amalga oshiriladi, reaktorda esa reaksiya mahsulotlarini qisqa vaqt bo'lishini ta'minlanadi. Reaksiya yuqoriroq bosimda azot oksidlari initsiatorlari ishtirokida olib boriladi. Har doim oksidlash reaksiyasini, portlash xavfi bor konsentratsiyalar hosil bo'lishini oldini olish maqsadida, ortiqcha miqdorda uglevodorodlar bilan olib boriladi.

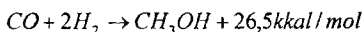
Metanni 360°C temperaturada, 100at bosimda, azot oksidlari (0,08%) mavjudligida va metan:kislorod=9:1 (nisbat) da oksidlaganda 17% CH₃OH va 0,6% CH₂O olingan. Atmosfera bosimi va 600°C ga yaqin temperatura, azot oksidlari ishtirokida 35% ga yaqin formaldegid (reaksiyaga kirishgan metanga nisbatan) olingan.

Neftkimyo sanoatida formaldegid ishlab chiqarish yirik ko'lamlarga yetdi. Biroq metanni oksidlab formaldegid olish qiyinchiliklari asosan metanni ushbu usul bilan olinishiga sabab bo'ldi. Bunda jarayon quyidagicha amalga oshiriladi.

Birinchi bosqichda metanni konversiyasini suv bug'i bilan olib boriladi:



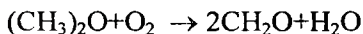
Hosil bo'lgan sintez gazdan metanol olinadi:



Reaksiyani 370-400°C temperaturada, 250-300 at bosimda ZnO-Cr₂O₃ oksid formadagi katalizator ishtirokida olib boriladi. Metanol salmog'i 85-87%ni tashkil qiladi.

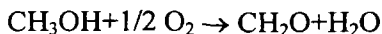
Shu bilan birga reaksiya mahsulotlari 2%gacha dimetil efiri, 1% gacha yuqori spirtlar va boshqalarni o'z ichiga oladi.

Metanol ishlab chiqarishning katta ko'lamdaligini (masalan 1967-yilda AQSH da 1,5 mln.t) va formaldegidni neftkimyodagi muhimligini hisobga olgan holda dimetilefirini formaldegidga qayta ishlash jarayoni ishlab chiqilgan:



Jarayon $450-530^{\circ}\text{C}$ temperaturada, atmosfera bosimida WO_3 katalizatorida ketadi.

Sintez gazdan olingan metanolni oksidlab degidriqlash yo'li bilan formaldegidga aylantiriladi:



Jarayon kumush katalizatori ishtirokida 600°C haroratda olib boriladi. Reaksiyaga kirishgan metanolga nisbatan formaldegid salmog'i 90% ga yetadi. Portlash xavfiga ega konsentratsiyalarga chap berish maqsadida reaksiya suv bug'lari bilan chapishtirib olib boriladi.

Oksidlash jarayoni uchun etan amalda qo'llanilmaydi.

8.5. Propan va butanni oksidlash

Propan va butanni oksidlash $430-450^{\circ}\text{C}$ temperaturada va 7-10 at bosimda olib boriladi. Oksidlash natijasida formaldegid, atsetaldegid, atseton, metall va etil spirtlari va boshqa mahsulotlar olinadi. Bosim oshishi bilan spirtlarni salmog'i ham ortadi. Oksidlovchi sifatida kislorod qo'llaniladi. Butanni aluminiy fosfatda 410°C temperaturada va 20 at bosimda oksidlaganda reaksiya mahsulotlarida 13% metanol, 22% formaldegid va 3% atsetaldegid uchraydi.

Qator hollarda oksidlashga individual uglevodorodlar emas, balki yo'ldosh gaz uchraladi. Hamdo'stlik davlatlarida ishlab chiqilgan usul bo'yicha 1m^3 yo'ldosh gazdan 125g formaldegid hosil bo'ladi, shu bilan birgalikda yuqori kalloriyalik ($400\text{kcal}/\text{m}^3$) energetik yoqilg'i sifatida ishlatib bo'lingan gaz olinadi. Jarayon 0,2% NO initsiatori ishtirokida $600-700^{\circ}\text{C}$ temperaturada va 0,10-0,15 sek kontakt vaqtida olib boriladi.

Suyuq fazada propan va butanni oksidlash jarayoni katta qiziqish uyg'otadi. Hamdo'stlik davlatlarida (RF)da ishlab chiqilgan butanni oksidlab sirka kislota olish jarayoni kobalt yoki marganes tuzlari ishtirokida sirka kislota muhiti sharoitida $165-170^{\circ}\text{C}$ va 60 at bosimda amalga oshiriladi. Sirka kislota olishning ushbu usuli boshqa hamma sanoat usullari (atsetaldegidni oksidlash, etil spirtini oksidlash, keten orqali atsetondan) ga taqqoslaganda iqtisodiy eng afzaldir.

Sirka kislota olishning butan kabi yaxshi xomashyo bo'lgan C_5-C_7 parafin uglevodorodlar saqllovchi, qaynash temperatura chegarasi $30-90^{\circ}C$ bo'lgan yengil va to'g'ridan-to'g'ri neft fraksiyalari ham xizmat qiladi.

Oksidlashni marganes, kobalt yoki vanadiy tuzlari katalizatorida $145-215^{\circ}C$, 42 at bosimda olib boriladi.

Rossiya Federatsiyasida sirka kislotaning katta miqdori atsetaldegidni oksidlab olingan.

8.6. Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlab olingan mahsulotlarni asosiy ishlatish yo'nalishlari

Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlab olingan kislorod saqllovchi mahsulotlarni eng muhimlari formaldegid, metil spirti, sirka kislota, atsetaldegidlardir.

Formaldegidni fenol va mochevina bilan polikondensatsiyalab sintetik smolalar; atsetaldegid bilan kondensatsiyalab –pentaeritrit; uglerod dioksidi va vodorod bilan reaksiyasi orqali –glikol kislota, so'ngra esa etilenglikol polimerizatsiyalab –paraform aldegid olinadi.

Metil spirti. Metil spirtining 50%i formaldegid ishlab chiqarishga sarflanadi. Metanol erituvchi sifatida ham, akril va ftal kislotalari efirini sintezida ham ishlatiladi.

Sirka kislota. Sirka angidridi, vinilatsetat, turli metall atsetatlari olishda qo'llaniladi.

Atsetaldegid. Sirka kislota, sirka angidridi, pentaeritrit, akrolein, xlrorli hosilalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Quyi parafin uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash jarayonlari uni past selektivligi, oksidlash mahsulotlarini ajratib olishni qiyinligi bois keng rivojlanishga ega emas, biroq ushbu jarayonlar doimo mukammallashtirib borilmoqda.

8.7. Suyuq parafin uglevodorodlarni oksidlab spirtlar olish

Suyuq parafin uglevodorodlarni oksidlash sintetik yuvish vositalari ishlab chiqarishda zarur xomashyo bo'lgan $C_{10}-C_{20}$ oliy yog'li spirtlar olish uchun yo'naltirilgan.

Yaqin-yaqingacha ushbu spirtlar yog'lardan, ya'ni oziq-ovqat xomashyosidan yuqori yog' kislotalarni yoki ularni efirlarini gidrirlab olinar edi.

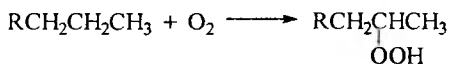
Rossiya Federatsiyasi neftkimyo sintezi institutida rus olimi Bashkirov A.N. tomonidan parafinlarni suyuq fazada yo'naltirilgan oksidlashni yangi usuli ishlab chiqilgan. Ushbu usul bo'yicha oliy spirtlar olinib, birinchi bor Rossiyada 1957-58-yillarda sanoatga tatbiq qilingan. Xomashyo sifatida dizel fraksiya (200-350°C) sidan ajratib olingan yoki uglerod atomlari soni C₁₀-C₂₀ bo'lgan Fisher-Tropsh sintezi orqali olingan parafin uglevodorodlar ishlatiladi. Bunday parafin uglevodorodlarni t_{qaynash}=275-320° va t_{erish}=24-26°C ga tengdir.

Oksidlash jarayonini sekinlashtirishi bois xomashyoda aromatik uglevodorodlar 0,5% dan oshmasligi lozim.

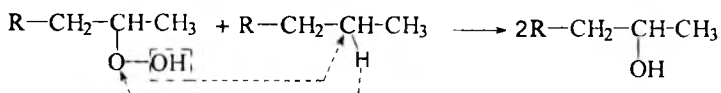
Parafin uglevodorodlarni oksidlash jarayoni 3-4% kislorod saqlovchi azot-kislorod aralashmasi bilan ilk xomashyo 4-5% borat kislota (uglevodorodlar og'irligiga nisbatan olganda) ishtirokida 165-170°C temperaturada 2-3soat muddatda olib boriladi.

Oksidlash reaksiyasi quyidagi sxema orqali namoyish etilishi mumkin:

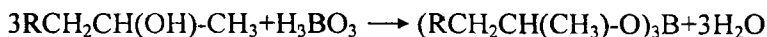
1. Parafin uglevodorodlarni gidroperoksidgacha oksidlash:



2. Parafin uglevodorod ilk molekulasini bilan gidroperoksidni o'zaro ta'siri oqibatida 2 molekula spirt hosil bo'lishi:

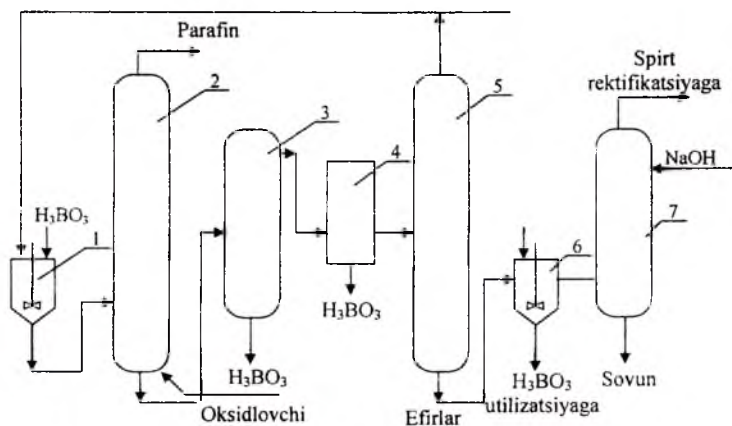


3. Borat kislotasi hosil bo'lgan spirtlarni keyingi chuqurroq oksidlashdan (aldegidlar, ketonlar, kislotalargacha) borat efirlari hosil qilish evaziga muhofaza etadi:



8.8. Suyuq parafinlarni oksidlab spirtlar ishlab chiqarish prinsipial texnologiyasi

Sanoatda jarayon quyidagi sxema bo'yicha amalga oshiriladi (12-rasm):



12-rasm. Suyuq parafinlarni oksidlab spirtlar ishlab chiqarish prinsipial texnologik sxemasi.

Oksidlash jarayoni 2-kolonnada olib boriladi, oksidlovchi azot-kislorod aralashmasi bir soatda 1 kg parafin uchun 500-700l. Oksidat oksidlash tamom bo'lgandan so'ng borat kislotani ortiqcha qismidan tindirish yo'li bilan tindirgichda va sentrafugada ajratib olinadi. Reaksiyaga kirishmay qolgan uglevodorodlar 5 mm simob ustuni vakuumida, 230°C temperaturada jarayonga qaytariladi. So'ngra borat efirlari 75-90°C temperaturada suv bilan parchalanadi. Borat kislotaning suvli eritmasi bug'lantiriladi va kislota yana jarayonga qaytariladi. So'ngra spirtlar 45%li NaOH eritmasi bilan 110°C temperaturada ishlov berilib, yog' kislotalar sovungga aylantirilib bog'lab qolinadi, spirtlar esa C₇-C₉, C₁₀-C₁₃, C₁₃-C₁₆, va C₁₆-C₂₀ fraksiyalarga rektifikatsiya qilinadi.

Boshkirov usuli bo'yicha oksidlash natijasida 80% ikkilamchi va 20% birlamchi spirtidan tashkil topgan spirtlar olinadi.

Volgodonsk va Shebekino neftkimyo kombinatlarida C_{10} - C_{18} spirtlari ishlab chiqarish, shunga mos sintetik yog' kislotalar metil efirlarini gidrirlash yo'li bilan spirt oluvchi qurilmalar ekspluatatsiya qilinmoqda.

8.9. Qattiq parafin uglevodorodlarni sintetik yog' kislota (SYOK)larga oksidlash

Parafinlarni oksidlab yog' kislotalari ishlab chiqarishning asosiy maqsadi – sovun pishirish sanoati yarim mahsuloti bilan oziq-ovqat yog'lari o'rnini almashtirishdir.

Keyinchalik sintetik yog' kislotalarini ishlatish sohalari kengaydi, chunki parafin oksidlanganda uglerod atomi 1dan 25gacha bo'lgan keng gamma kislotalar hosil bo'lib, ular turli-tuman qo'llaniladi.

Qattiq parafinlarni oksidlaganda chumoli va sirka kislotalari kamroq miqdorda hosil bo'ladi, ularni qo'llanilishi haqida yuqorida bayon etilgan.

C_5 - C_6 kislotalar o'zlariga mos efirlarni olishda ishlatilib, parfyumeriya va boshqa sohalarda qo'llaniladi.

C_7 - C_9 kislotalar plastifikatorlar va boshqa moddalar ishlab chiqarishda ishlatiluvchi birlamchi spirtlar olishda qo'llaniladi.

C_{10} - C_{20} kislotalar sintetik yuvish vositalarini olishda va birlamchi spirtlarni ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

C_{21} - C_{25} kislotalar konsistent surkov moylari tayyorlashda ishlatiladi.

Shunday qilib, sintetik yog' kislotalari (SYOK) ni qo'llanish sohalari juda kengdir.

8.10. Sintetik yog' kislotalarini ishlab chiqarish

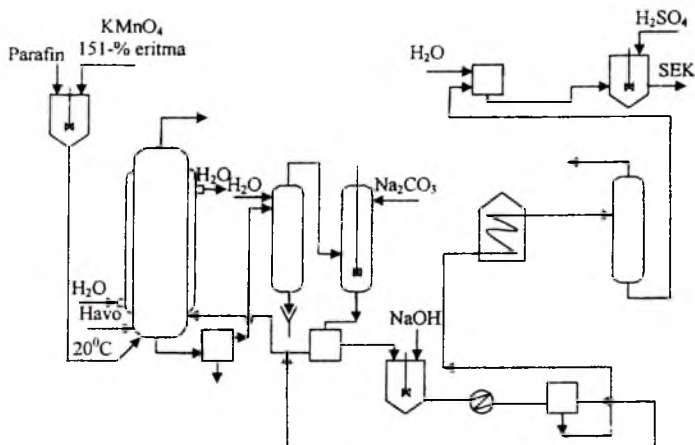
SYOK ishlab chiqarishga xomashyo sifatida tozalangan qattiq neft parafini, qo'ng'ir ko'mir parafini yoki Fisher-Tropsh usuli bo'yicha olingan parafin kerak bo'ladi.

Jarayonni 30–40-yillarda Germaniyada sanoat miqyosida amalga oshirishga kirishilgan. Hamdo'stlik mamlakatlari (RF)da esa 1953-yilda yirik SYOK ishlab chiqarish amalga oshirilgan. Keyinchalik yana ko'p SYOK sexlari ishga tushirilgan. Ishlab turgan SYOK ishlab chiqarish zavodlarida SYOK- $t_{erish}=52-54^{\circ}C$ va moylar miqdori 2,3%dan oshiq bo'lmagan qattiq parafinlarni oksidlashga asoslangan.

Sanoatda oksidlash jarayonini 105-120°C temperaturada kaliy permanganat (0,25% $KMnO_4$, parafinga nisbatan og'irlik birligida) ishtirokida olib boriladi. Oksidlash havo bilan olib boriladi (13-rasm).

Qattiq parafin uglevodorodlarni oksidlaganda gidroperoksid hosil bo'ladi va u bir qancha yo'nalishlarda parchalanib, aldegidlar, ketonlar, kislotalar va boshqa mahsulotlar hosil qiladi. Shunday qilib, ilk parafinlarni oksidlab destruksiya qilinishi natijasida kislotalar hosil bo'ladi. Kislorod istalgan uglerod atomiga birikib olishi mumkinligini hisobga olinsa, uzilish ham istalgan yerdan amalga oshishi mumkin. Shu bois oksidlash natijasida S_1 dan S_{25} gacha bo'lgan keng gamma kislotalar hosil bo'ladi.

SYOK ishlab chiqarish quyidagi sxema asosida amalga oshiriladi.



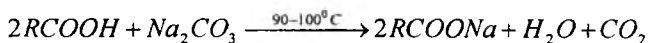
13-rasm. Sintetik yog' kislotalarini olish prinsipial texnologik sxemasi.

Zanglamas po'latdan yoki aluiniydan tayyorlangan kolonnaga parafin (1 qism yangi va 2 qism jarayonga qaytarilgan) solinadi va 120°C gacha isitiladi. Ushbu temperaturada suvda tayyorlangan 15%li $KMnO_4$ eritmasi –katalizat parafin bilan alohida apparatda aralashtirib beriladi. Kaliy permanganat parafinda yaxshi taqsimlanadi va shu bilan birga u MnO_2 gacha qaytariladi. Kolonnaga katalizator (parafinga nisbatan 0,1-0,3% miqdorda) solingandan so'ng havo (1t parafinga 60m³/soat) beriladi. Jarayon 20-24 soat davomida amalga

oshirilib, reaksiya oxirida temperaturani 120°C dan 105°C gacha pasaytiriladi.

Oksidlash 30-35% chuqurlikkacha olib boriladi.

Reaksiya tugallangandan so'ng oksidat kukunsimon katalizator qoldig'idan voqif bo'lish uchun tindirgichga yo'naltiriladi. So'ngra oksidat quyi molekular kislotalar va katalizator qoldiqlaridan suv yordamida yuviladi. Yuvilgan katalizat sovunlanishga jo'natiladi. Sovunlash jarayoni 2 bosqichda olib boriladi: 1-bosqich –karbon kislotalarni 25%li soda eritmasi bilan sovunlanishi:



1-bosqich sovunlanishdan so'ng oksidat tindiriladi, bunda 1-sovunlanmagan va asosan parafindan tashkil topgan mahsulot ajratib olinadi va oksidlashga qaytariladi. Sovunlashga mahsulotni 30% NaOH bilan avtoklavda 160-170°C temperaturada keyingi sovunlanishi amalga oshiriladi. So'ngra mahsulot tindiriladi, bunda qo'shimcha miqdorda 1-sovunlanmagan mahsulot hosil bo'ladi va u oksidlashga qaytariladi. Ayrim hollarda undan borat kislota bilan ishlov berib, spirtlar (8-10%) ajratib olinadi. Sovun ishqorda ishlov berilgandan so'ng ishqor bilan birga pechga jo'natiladi. U yerda 320-340°C temperaturada va 20-22 at bosimda murakkab efirlar, ketonlar va laktonlarni sovunlanishi amalga oshiriladi (2-bosqich).

Mahsulotlar pechdan so'ng kolonnaga yo'naltiriladi. U yerda 320°C temperaturada II sovunlanmagan mahsulotlar va suv haydab ajratiladi. II sovunlanmagan mahsulotlardan borat kislota bilan ishlov berish oqibatida yog' spirtlar (kislotalarga nisbatan 20%) ham ajratib olinadi. Ularning 2/3 qismi birlamchi, 1/3 qismi esa ikkilamchi spirtlardir. Spirtlar ajratib olingach II sovunlanmagan mahsulotlar oksidlashga qaytariladi.

Quruq sovun suv bilan yoki natriy sulfatni suvli eritmasi bilan suyultirilib, parchalash uchun yo'naltiriladi. Parchalash 92-96% konsentratsiyali sulfat kislota yordamida 80-90°C da amalga oshiriladi. «Xom» yog' kislotalar natriy sul'fat eritmasidan tindiriladi va kislota qoldiqlaridan suv bilan yuvishga jo'natiladi. So'ng ular suvsizlantiriladi va vakuum kublar sistemasiga distillatsiya uchun yo'naltiriladi.

Birinchi kubda 160-180°C da va 200-300 mm simob ustuni qoldiq bosimida C₅-C₆ kislotalar haydaladi.

Ikkinchi kubda 170-180°C da va 20mm simob ustuni qoldiq bosimida C₇-C₉ kislotalar haydaladi.

Navbatdagi kubda 185°C da va 15 mm simob ustunida C₁₀-C₁₃ kislotalar haydalib, to'rtinchi kubda 200°C da va 15 mm simob ustunida C₁₃-C₁₈ kislotalar va so'nggi kubda 280°C da va 15 mm simob ustunida C₁₇-C₂₀ kislotalar haydab olinadi.

Ayrim hollarda C₂₃-C₂₅ kislotalar 310°C da va qoldiq bosim 15 mm simob ustunida ajratib olinadi.

Sintetik yog' kislotalar 10%gacha dikarbon kislotalarni o'zida saqlaydi.

Bir tonna parafından 450-600 kg C₁₀-C₂₀ sintetik yog' kislotalar va 100 kg ga yaqin C₁₀-C₂₀ sintetik yog' spirtlar olinadi.

8.11. Olefin uglevodorodlarni oksidlash

Kislorod saqlovchi mahsulotlarini turli aralashmasini hosil bo'lishiga olib keluvchi parafin uglevodorodlarni oksidlashga qarama-qarshi o'laroq olefinlarni oksidlash selektiv jarayondir.

Quyi olefin uglevodorodlar – etilen va propilanlarni oksidlash katta sanoat ahamiyati kasb etadi; shu bilan birga olefin oksidlari, akrolein, atsetaldegid va boshqa qimmatli mahsulotlar olinadi.

8.12. Olefin oksidlarini olish

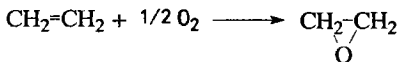
Etilen oksidi juda yirik ko'lamda ishlab chiqarilmoqda. AQSHda uni ishlab chiqarish 1965-yilda 300 ming tonna bo'lsa, 1975-yili 4 mln.t ga yetgan va keyingi sur'atlar bundan ham jadallashgan.

8.13. Etilen oksidini olish

Hozirgi vaqtda etilen oksidi ikki usul bilan olinadi: etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash va xlorgidrin usuli bilan.

8.14. Etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash

Etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash jarayoni kumush katalizatorida 220-280°C temperaturada va 7-10 at bosimda ketadi:



Oksidlash uchun 98%li etilen qo‘llaniladi. U havo bilan aralastirilib, reaksiya aralashmadagi uning konsentratsiyasi 3% ni tashkil etadi. Katalizator bilan kontakt vaqti 1,5 sek.

Oksidlash jarayonini odatda statsionar katalizatorida, kamroq-«qaynar» qatlamda ham olib boriladi.

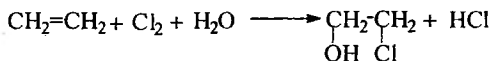
Jarayon prinsiplial texnologik sxemasi quyidagidan tarkib topgan: etilen va havo tozalagichlardan o‘tib, aralastiriladi, issiqlik almashtirgichdan o‘tib (u kontakt gazlar issiqligi hisobiga isiydi) reaktorga boradi. Reaktor-quvurchali ($d=25\text{mm}$, $L=3-9\text{m}$). Quvurchalar oralig‘ida reaksiya issiqligini olib ketadigan issiqlik tashuvchi aylanib harakat qiladi. Oksidlash mahsulotlari reaktordan chiqishi bilan issiqlik almashtirgichda va sovutgichda sovutiladi va absorberga jo‘natiladi.

Absorbsiyani 7-10 at bosimda olib boriladi, ushbu sharoitda etilen oksidi suvda eriydi. Absorberdan chiqayotgan 1,5%ga yaqin etilen saqllovchi gazlar oksidlashni ikkinchi bosqichiga yo‘naltiriladi. Desorber oldida bosimni tashlash etilen oksidini suvdan 99,5% tozalikda ajratish imkoniyatini beradi.

8.15. Etilen oksidini xlorgidrin usuli bilan olish

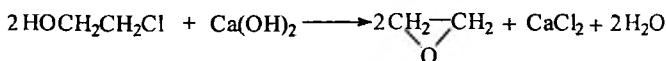
Etilen oksidini xlorgidrin usuli bilan olish ikki bosqichdan iborat:

Birinchi bosqichda etilen va xlor suv orqali o‘tkazilganda etilen xlorgidrin hosil bo‘ladi:



Reaksiya temperaturasi $48-52^\circ\text{C}$, bosimi 1,1 atm ga yaqin.

Ikkinchi bosqichda etilenxlorgidrin eritmasiga $90-100^\circ\text{C}$ temperaturali ohak suti eritmasi (10-12% konsentratsiyali) quyilib sovuntiriladi:



So‘ngra suvli eritmadan etilen oksidi haydaladi.

Etilen oksidini etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlab olish iqtisodiy ko'proq nafi bordir, chunki ushbu usulda xlor sarf qilinmaydi. Xlorgidrin usulida 1 t etilen oksidi olish uchun 1,9 t xlor sarflanadi. To'g'ridan-to'g'ri oksidlash yo'li bilan olingan etilen oksidini tannarxi xlorgidrin usulidagiga nisbatan 20% past.

Xorijda etilen oksidini eng yirik iste'molchisi etilenglikol (60% gacha, umumiy iste'molga nisbatan) hamda sirt aktiv moddalar (13% gacha) ishlab chiqarishdir. AQSHda etilen oksidini iste'mol strukturasi 16-jadvalda keltirilgan

AQSHda etilen oksidini iste'mol qilish sohalari

16-jadval

Qo'llanish sohalari	1965-y.		1968-y.		1974-y.	
	Ming t.	% da	Ming t.	% da	Ming t.	% da
Etilenglikol	703	67,4	669,4	59	1180,8	59
Sirt aktiv moddalar	113,7	10,9	145,3	12	258,8	13
Etanolaminlar	90,7	8,7	91,0	8	127,0	6
Polietilenglikollar	-	-	118,0	10	182,0	9
Glikol efiri	90,7	8,7	104,4	9	159,0	8
Boshqalar	45,4	4,3	34,0	3	91,0	5
Hammasi	1046	100	1192,1	100	1998,6	100

8.16. Propilen oksidi olishning turli usullari

Hozirda propilen oksidi xlorgidrin usuli bilan olinmoqda. Ushbu usul bo'yicha jarayon etilen oksidi olish kabi olib boriladi. Propilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlab propilen oksidi olish jadal sur'atlar bilan ishlab chiqilayapti.

So'nggi vaqtlarda propilen oksidini olishning bir nechta yangi usullari taklif qilindi. Ular Prilejayevning ma'lum reaksiyasiga asoslangan: olefinlar gidroperoksidlar bilan o'zaro ta'sirlashib olefinlar oksidi hosil bo'ladi.

Gidroperoksidlar sifatida nafaqat alifatiklari, aromatiklari ham qo'llaniladi.

Hamdo'stlik mamlakatlarida (RF) akademik Emanuel va uning hamkorlari propilen oksidini atsetaldegid va propilenlarni o'zaro

bog'lanishli oksidlash orqali olishni taklif etdi. Birinchi bosqichda atsetaldegidni nadsirka kislotasiga oksidlash reaksiyasi ketib, hosil bo'lgan kislota ikkinchi bosqichda kislorodini propilenga berib yuboradi. Bunda ikki qimmatli mahsulot –propilen oksidi va sirka kislotasi hosil bo'ladi.

8.17. Propilen oksidini etilbenzoldan olish usuli

«Xalqon» firmasi tomonidan taklif etilgan propilen oksidi olishning boshqa jarayoni-etilbenzolning gidroperoksidini qo'llashga asoslangan. Ushbu jarayon sanoat sharoitlarida qo'llab ko'rilgan va yaxshi natijalar ko'rsatgan.

Jarayon uch bosqichdan iborat:

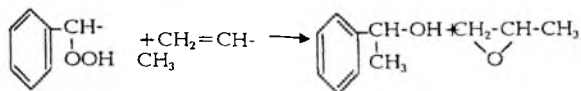
1. Etilbenzolni gidroperoksidga oksidlash:



Reaksiya 100-120⁰C temperaturada va 3-5at bosimda ketadi, oksidlash havo bilan amalga oshiriladi. Katalizatorlar sifatida molibden, volfram, vanadiy naftenatlari va boshqalar qo'llaniladi.

Gidroperoksidning salmog'i miqdoriy, u yetarli barqaror va kontsentrlangan holda ajratib olinishi mumkin.

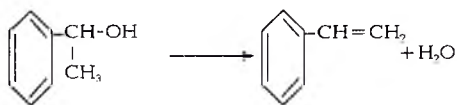
2. Propilenni etilbenzol gidroperoksidi yordamida propilen oksidi va metilbenzil spirtiga aylantirib epoksidlash:



Ushbu reaksiya 80-130⁰C temperaturada, 17,5-70at bosimda 1-3 soatda ketadi. Katalizator sifatida marganes naftenati ishlatiladi. Olefin: gidroperoksid =2÷6:1 mol nisbatda.

Gidroperoksidni amaldagi to'la konversiyasida propilen oksidini salmog'i 90-95%ga yetadi.

3. Metilbenzil spirtini stirolgacha degidratatsiyasi:



Ushbu reaksiya 220-250⁰C da yoyuvchidagi titan oksidi ishtirokida ketib, stirol miqdoriy salmoqda hosil bo‘ladi.

Shunday qilib, jarayon ikki mahsulot – propilen oksidi va stirol olish imkoniyatini beradi.

Hozirgi vaqtda kapitalistik davlatlarda propilen oksidi ishlab chiqarish quvvatlari 1,5 mln. t ni, ishlab chiqarishning o‘shishi 15%ga to‘g‘ri kelayпти.

Etilen va propilen oksidlari mos holdagi glikollar, etanol va propanolaminlar hamda noionogen yuvish vositalari ishlab chiqarishda qo‘llaniladi. Etilen oksidi sintetik kauchuk va tolalarning ilk monomeri bo‘lgan akrilonitril ishlab chiqarishda ham qo‘llaniladi.

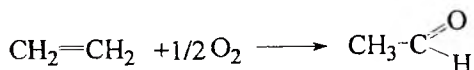
8.18. Olefinlarni aldegidlar va ketonlarga oksidlash

Sanoatda ishlab chiqarilayotgan hamma aldegidlar ichida ishlab chiqarish ko‘lami bo‘yicha atsetaldegid birinchi o‘rinni egallaydi.

AQSHda 1967-yilda 630 ming t.g.a yaqin atsetaldegid ishlab chiqarilgan.

Yaqin paytlargacha uni olishning quyidagi usullari ma‘lum edi: etil spirtini oksidlab degidridlash, mis katalizatorida etil spirtini degidridlash, Kucherov usuli bo‘yicha atsetilenni gidratatsiya qilish, etilen oksidini izomerlash.

1959-yili Shmidt tomonidan palladiy xloridi katalizatorini qo‘llab suv yoki suv bug‘i ishtirokida olefinlarni karbonil birikmalarga oksidlash jarayoni ishlab chiqildi. Bir bosqichda ushbu usul bo‘yicha etilen oksidlanganda atsetaldegid hosil bo‘ladi:



Oksidlash 100-200°C temperaturada palladiy xloridni suvli eritmasida 3-10at bosimda olib boriladi. O'tkazilgan etilenga nisbatan atsetaldegidni salmog'i 90-95% ga yetadi, shu bilan birga 1-1,5% sirka kislotasi va 1-1,3%ga yaqin xlorli hosilalar hosil bo'ladi.

Etilenni atsetaldegidga oksidlash reaksiyasi turli usullar bilan olib borilishi mumkin: bir va ikki reaktorli jarayonni suyuq katalizator vositasida va qattiq katalizator qo'llash orqali.

Birinci holda reaktorga hamma komponentlar kiritiladi. Ikki reaktorli sxemada metallik palladiyni palladiy xloridga aylantirish, ya'ni katalizatorni regeneratsiyasi alohida apparatda amalga oshiriladi.

Statsionar katalizator ishlatilganda promotorlar va katalizator qatlamlari orqali etilen va suv bug'i aralashmasi o'tkaziladi.

Atsetaldegid hosil bo'lish reaksiyasi ekzotermikdir, shuning uchun reaktor yaxshi sovutishni talab qiladi.

1970-yili xorijda atsetaldegid ishlab chiqarish 2mln. t/yiliga (1,03 mln t. AQSHda, 550ming t./yildan G'arbiy Yevropa va Yaponiyada) dan oshib ketdi.

1965-yildayoq Yaponiyada ishlab chiqarilgan hamma atsetaldegidning 68%i etilen asosida bo'lgan. GFRda etilen asosga o'tish sekinroq amalga oshgan (atsetilenda ishlagan qurilmalarning ko'p sonidaligi bois). AQSHda ishlab chiqarishning ko'pchiligi etanol asosda edi, biroq 1970-yili etilen usulini ulushi 54%ni tashkil etdi. 1968-yildagi yetakchi kapitalistik davlatlarni atsetaldegid ishlab chiqarish xomashyo bazalari strukturasi 17-jadvalda keltirilgan:

Atsetaldegid umumiy ishlab chiqarishda turli xomashyo turlarining ulushi

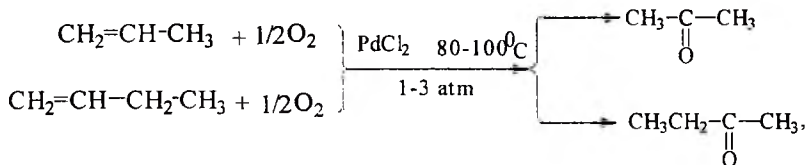
17-jadval

Mamlakat	Etilen	Atsetilen	Etanol	Boshqalar
Yaponiya	93	7	-	-
AQSH	33	6	49	12
GFR	69	31	-	-
Italiya	54	46	-	-
Fransiya	30	31	39	-

Etilen xomashyoga o'tish 100-150 ming t./yil quvvatli yirik qurilmalar qurish imkoniyatini beradi.

Atsetaldegid –sirka kislotasi, etilatsetat, n-butil spirtlari olishda qo‘llaniladi.

Etilenni oksidlab atsetaldegid olish analogik sharoitlarida propilen va n-butilenlarni oksidlab mos holda atseton va metiletilketonlar olinadi:



ya'ni yuqoriroq molekular olefinlarni oksidlaganda aldegidlar emas, balki ketonlar hosil bo'ladi; oksidlash tezligi va maqsadga muvofiq mahsulotlarning salmog'i ilk olefinlarni molekular og'irligi ortishi bilan tushadi: o'tkazilgan atsetaldegidni salmog'i 95%ga yetadi, atsetonniki –90%, metiletil ketonniki-80%.

Olefinlarni to'g'ridan-to'g'ri oksidlab ketonlar olish jarayoni iqtisodiy manfaat keltiradi. Turli usullar bilan olingan atsetonni nisbiy tannarxi texnik-iqtisodiy hisobi, quyidagicha (%):

- Izopropil spirtini degidriqlab – 100%.
- Kumol usuli bilan – 50-60%.
- Propilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash bilan – 35%.

Ushbu jarayon bir bosqichda, reaksiya yuqori selektivlikda (yonaki mahsulotlarni salmog'i uncha ko'p bo'lmagan miqdorda) amalga oshadi.

Xomashyo sifatida propan-propilen va butan-butilen fraksiyalari qo'ullanilishi mumkin.

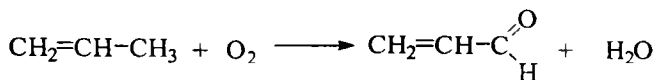
Atsetaldegid olishdagi kabi jarayonni bir yoki ikki reaktorli sxema bo'yicha olib borish mumkin. Birinchi variant tozaroq ilk xomashyo talab qiladi, ikkinchisi esa kamroq konsentrlangan olefinlar holi uchun qo'ullanilishi mumkin.

8.19. Metil guruhi qiyofasini o'zgartirib olefinlarni oksidlash

Metil guruhi qiyofasini o'zgartirib propilen oksidlanganda akrolien asosida allil spirti glitserin, akrilonitrillar olinadi.

8.20. Akrolein ishlab chiqarish

Ushbu usul bo'yicha olinadigan eng zarur mahsulot-akroleindir. U propilenni molekular kislorod bilan oksidlaganda hosil bo'ladi:



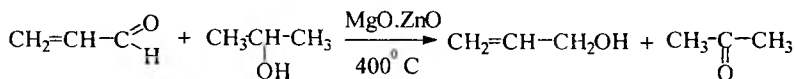
Jarayon karborund (kremniy karbidi) dagi 0,4-1,4% miqdorda bo'lgan mis (I) oksidi katalizatorida 350-400°C temperaturada, 1-10 at bosimda olib boriladi.

Jarayon katalizator yuzidan 7,9%O₂, 26,4% C₃H₆, 65,8% suv bug'i aralashmasini (portlash xavfi bor konsentratsiya hosil bo'lishini oldini olish maqsadida) o'tkazib amalga oshiriladi. Kontakt vaqti 0,1-2 sek. Akrolein salmog'i 85% ga yetadi. Akrolein allil spirti, glitserin hamda akrilonitril olishda qo'llaniladi.

8.21. Allil spirti olish

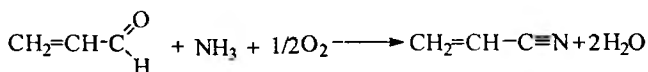
Allil spirti akrolein va izopropil spirti bug'lari aralashmasini 1÷2:3 nisbatda magniy va rux oksidlaridan iborat katalizatoridan 400°C temperaturada o'tkazib olinadi.

Bunda 77%gacha salmoqda akroleinni allil spirtiga katalitik qaytarilishi va izopropil spirtini atsetonga oksidlanishi amalga oshadi:

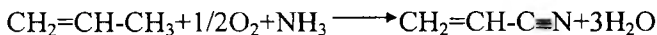


8.22. Propilenni oksidlab ammonoliz qilib akrilonitril olish

Propilenni oksidlab olingan akroleindan va ammiakdan akrolein nitril olish mumkin:



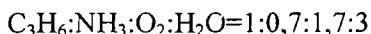
Jarayon bir bosqichda – propilenni oksidlash orqali ammonoliz qilib olib boriladi. Ushbu jarayon 1959–60-yillarda ishlab chiqilgan bo‘lib, quyidagi reaksiya bo‘yicha ketadi:



Reaksiya akrolein hosil bo‘lish bosqichi orqali ketadi.

Jarayon 450⁰C temperaturada, 3 at ga yaqin bosimda yoyuvchilikagel bo‘lgan molibden, vismut, kobalt, xrom va boshqa oksidlar bor katalizatorlarda amalga oshiriladi.

Oksidlovchi ammonolizda ishlatiladigan propilenni konsentratsiyasi 90%dan kam bo‘lmasligi kerak. Reaksiyani, portlash xavfi bor konsentratsiya hosil bo‘lishini oldini olish maqsadida, suv bug‘i ishtirokida olib boradilar: komponentlarni nisbati stexiometrik ko‘rsatkichga yaqin:



Propilenni bir o‘tishdagi konversiyasi 60% ni tashkil qilib selektivlik 75% atrofidadir.

Oksidlovchi ammonoliz jarayoni odatda regeneratsiyasiz 6 oy ishlaydigan statsionar katalizatorlarda olib boriladi. Reaksiya mahsulotlari reaktordan chiqishi bilan temperaturani 250⁰C gacha pasaytirish uchun suv yordamida toblashga yo‘liqtiriladi va so‘ng ammiakni neytrallash qaynoq ammoniy sulfat va sulfat kislotasi bilan amalga oshiriladi. Ammiak mavjudligida akrilonitrilni polimerizatsiyasi o‘ta effektiv bo‘lgani sababli neytralizatsiya jarayoni uni oldini olish uchun zarurdir.

Akrilonitril va yonaki mahsulotlar – atsetonitril, sinil kislotasi suv bilan yuttirilib, so‘ng ekstraktiv distillatsiya vositasida akrilonitril ajratib olinadi.

Hozirgi vaqtda xorijda barcha akrilonitrilning 80%i ushbu jarayon bilan olinib, 1970-yilda 6 kapitalistik davlatda 17 qurilma umumiy 1,2 mln t./yil quvvatda ishlagan.

Quyida akrilonitril ishlab chiqarishda (davlatdagi umumiy quvvatga nisbatan % da) propilening nisbiy ulushi ko‘rsatilgan (18-jadvalda).

Yil	AQSH	Angliya	Fran-siya	Italiya	GFR	Yaponiya
1965	30,0	-	-	-	-	77,4
1970	89,1	100	100	77,3	92,8	100

Akrilonitril ayrim holatda boshqa usullar bilan ham olinishi mumkin: etilen oksidi va vodorod sianiddan; atsetilen va sinil kislotadan; atsetaldegid va sinil kislotadan. Akrilonitrilni propilenni oksidlovchi ammonoliz orqali sintezi eng ko'p iqtisodiy foyda keltiruvchidir.

Bizning respublikamizda akrilonitril «Nitron» sintetik tolasi ishlab chiqarishda qo'llaniladi. U benzin va moyga chidamli nitril kauchuklari, plastmassalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Akrilonitril ishlab chiqarish quvvatlari kapitalistik davlatlarda 1960-yili bor-yo'g'i 150 ming t./yil bo'lsa, 1970-yilga kelib, 1,6mln tonnadan oshib ketdi. Akrilonitrilga bo'lgan talab akril tolalarini ishlab chiqarishni keskin ortishi oqibatida dunyo bo'yicha sintetik tolalar ishlab chiqarish umumiy hajmining 20%ini tashkil qildi (1970-y). AQSHda akrilonitril sotishni umumiy hajmidan 60%i akril tolalarga to'g'ri kelgan bo'lsa, G'arbiy Yevropada ushbu ko'rsatkich 80%ni tashkil qiladi.

Akrilonitrilbutadienstirol (ABS) va akrilonitrilstirol (AS) smolalar (yiliga o'rtacha 15-20%ga) hamda nitril (yiliga 4%ga) kauchukini ishlab chiqarish 1968-yildan o'sa boshlagani bois akrilonitrilni iste'mol qilish ham oshdi. Quyida akrilonitrilni AQSHda iste'mol qilish miqdori ham oshdi. Quyida akrilonitrilni AQSHda iste'mol qilish strukturasi (%da) keltirilgan bo'lib, u boshqa kapitalistik davlatlarga ham xarakterlidir:

- Akril tolasi 60.
- ABS va AS smolalari..... 12.
- Nitril kauchuklari 8.
- Boshqalar (eksport ham ichida) 20.

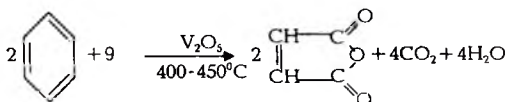
Butadien va izopren olish jarayonida erituvchi sifatida ishlatiluvchi atsetonitril oksidlovchi ammonolizda 10% atrofida hosil bo'ladi.

8.23. Aromatik uglevodorodlarni oksidlash

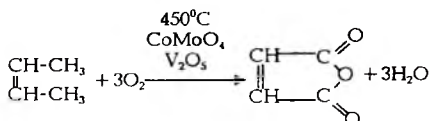
Aromatik uglevodorodlarni oksidlash fenol va atseton, malein va ftal anhidridi, tereftal kislota va boshqa zarur birikmalarni hosil bo'lishiga olib keladi.

8.24. Malein anhidridini turli usullar bilan olish

Malein anhidridi benzolni 400-450°C temperaturada vanadiy oksidi (V₂O₅) ishtirokida oksidlab olinishi mumkin:



Biroq hozirgi vaqtda buten-2 va hattoki butanni oksidlab malein anhidridini olishning yangi usuli qo'llaniladi:

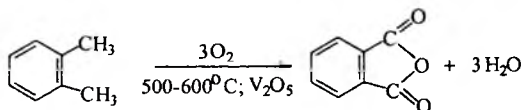


Malein anhidridi salmog'i esa 80%ga yetadi.

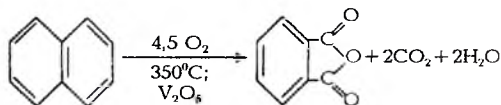
Ushbu usulning afzalligi shundan iboratki, 1t malein anhidridini olish uchun hisob bo'yicha C₄ to'yinmagan uglevodorodidan benzolga nisbatan 30 og'irlik qism kam talab qilinadi. Reaksiyaning issiqlik effekti ham kamroq, bu esa jarayonni texnologik bejashni osonlashtiradi.

8.25. Ftal anhidridini turli usullar bilan olish

Sintetik smolalar olishda ishlatiladigan ftal anhidridi ortoksilolni oksidlab olinadi:



Ushbu usul boshqa eski usul – naftalinni oksidlab ftal anhidridi olishni muvaffaqiyatli siqib chiqarayapti:

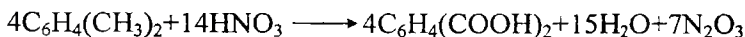


8.26. Tereftal kislotani turli usullar bilan olish

Sintetik poliefir tolalari olishda zarur monomer bo‘lgan tereftal kislotasini olish maqsadida p-ksilolni oksidlash jarayoni sanoat o‘shining keng yo‘li bo‘lib, aromatik uglevodorodlarni oksidlashning yana bir jarayonidir. n-ksilol 95-98% tozalik bilan ksilol fraksiyasidan quyi temperaturali kristallizatsiya jarayoni orqali ajratib olinadi.

p-ksilolni oksidlash nitrat kislota, havo yoki toza kislorod bilan amalga oshiriladi.

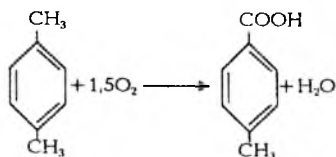
Suyultirilgan nitrat kislota (30-40%li) bilan oksidlash bir bosqichda 150-200°Cda 30-50 at bosimda katalizator sifatida simob nitrat ishtirokida olib boriladi:



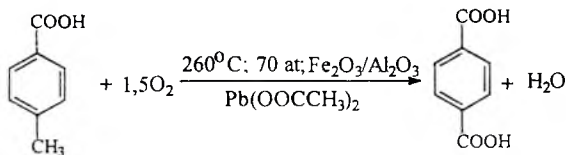
Reaksiyaga kirishgan p-ksilolga nisbatan olganda tereftal kislotani salmog‘i 90%ga yetadi.

Ushbu jarayon qator kamchiliklarga ega: reaksiya mahsulotlari nitrolash mahsulotlari bilan ifloslangan, muhit o‘ta agressiv hamda portlash xavfi bor.

Havo yoki kislorod bilan oksidlash iqtisodiy foydaliroq. U ikki bosqichda amalga oshiriladi. 120-200°C temperaturada, atmosfera yoki oshirilgan 20-30at bosimda kobalt yoki marganes naftenati yoki rezinati-katalizatori ishtirokida p-toluil kislota hosil bo‘ladi:

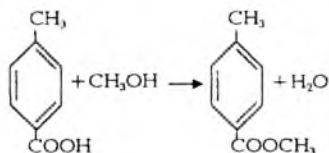


Oksidlashni ushbu bosqichda to'xtatiladi, chunki karboksil guruhi qolgan metil guruhini oksidlashni susaytiradi. p-toluil kislotasini oksidlashni keyingi qattiqroq sharoitlarda ($260-280^{\circ}\text{C}$, 70at) olib borilishi tereftal kislotasini hosil bo'lishiga olib keladi:



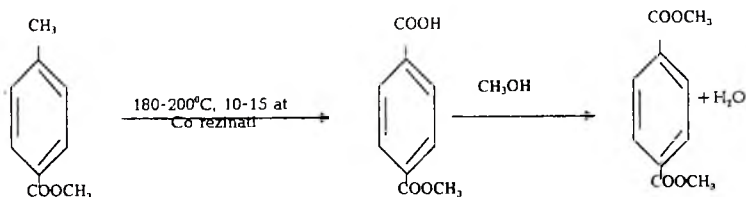
Tereftal kislota salmog'i 40-60%ni tashkil etadi. Biroq p-toluil kislotaning metil efirini oksidlash manfaatliroqdir, chunki tereftal kislotaning salmog'i 80-90% gacha bo'ladi.

Buning uchun toluil kislota metil efiri holiga o'tkaziladi:



Karbonil guruhining shunday usulda olinadi va keyingi oksidlashga to'sqinlik qilmaydi.

Ushbu efirni keyingi oksidlanishi tereftal kislotaning dimetil efirini hosil bo'lishiga olib keladi:



Monometiltereftalat. Dimetiltereftalat

Aromatik uglevodorodlarni oksidlash bo'yicha eng zarur jarayonlaridan biri bo'lgan izopropilbenzolni oksidlab fenol va atsetonlarni olish jarayonidir.

Ushbu jarayonning kimyosi va texnologiyasi rus olimlari Sergeyev, Krupalov, Nemtsov va Udrislar tomonidan 1942–44-yillarda ishlab chiqilgan. 1949-yili Hamdo'stlik davlatlarida dunyoda birinchi bo'lib, kumol usuli bilan fenol va atseton olishning ko'p tonnali ishlab chiqarish korxonasi ishga tushirildi. Ushbu kumol usuli bilan xorijda birinchi zavodlar 1953–54-yillarda ishlay boshlagan.

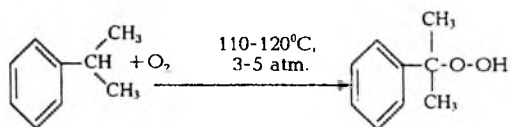
8.27. Fenol va atsetonlar olishni kumol usuli

Fenol va atsetonlar olishni kumol usuli ikki bosqichdan iborat:

1. Kumol (izopropilbenzol)ni izopropilbenzol gidroperoksidi (IPB GP) gacha oksidlash;
2. IPBGP ni fenol va atsetonlarga kislota yordamida parchalash.

Birinchi bosqich (IPBni IPB GPgacha oksidlash)

Kumolni oksidlash havo yoki texnik kislorod bilan 110-120°C temperaturada va 3-5at bosimda kobalt yoki marganes naftenatlari yoki rezinatlari –katalizatorlari ishtirokida olib boriladi:



Gidroperoksid parchalanib yonaki mahsulotlar hosil bo'lishini oldini olish maqsadida oksidlash 25-30%dan oshmaydigan chuqurlik-kacha olib boriladi.

Biroq shunday ehtiyotlikda ham oksidlash mahsulotlarida 1,7-2% gidroperoksid parchalanish mahsulotlari mavjud bo'ladi.

Oksidlash soatiga 5-7% gidroperoksid hosil bo'lish tezligi bilan boradi. 120°C temperaturada, taxminan 4 soatda jarayon 30% gidroperoksid hosil bo'lishi bilan yakunlanadi.

Izopropilbenzolni gidroperoksidga oksidlanish kinetikasi quyidagicha xarakterlanadi:

Avvaliga ma'lum vaqt oksidlash jarayoni juda sekin kechadi, ushbu induksion davrda gidroperoksid yig'ilib boradi, so'ngra oksidlash tezligi keskin o'sadi, oksidlashning ikkinchi soatidayoq oksidatda gidroperoksidni vaqt o'tishi bilan ortib boruvchi parchalanish mahsulotlari ko'rina boshlaydi.

Induksion davrni qisqartirish uchun xomashyoga kam miqdorda (2-3%) gidroperoksid, parchalanish mahsulotlarini hosil bo'lishini pasaytirish uchun esa gidroperoksid yig'ilishiga bog'liq holda oksidlash kolonnasi temperaturani uning balandligi bo'yicha pasaytirib boriladi.

Izopropilbenzolni oksidlash jarayoni ikki modifikatsiyada amalga oshirilishi mumkin:

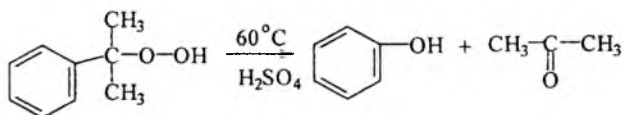
A) emulgatorlar (natriy alkilsulfonati) qo'llab suv-ishqor emulsiyasi (1% konsentratsiyali soda eritmasi) da;

B) «quruq» usul deb nomlangan initsiatorlar ishtirokida toza izopropilbenzolni oksidlash. Rossiyada ikkinchi usul keng qo'llaniladi.

Reaksiyaga kirgan izopropilbenzolga nisbatan IPB GP ni salmog'i 95% gacha yetadi.

Ikkinchi bosqich (IPB GPni parchalanish)

IPB GP ni parchalanishi 60°C dan ortiq bo'lmagan temperaturada kislota (hammadan ham ko'proq sulfat) ishtirokida amalga oshadi:

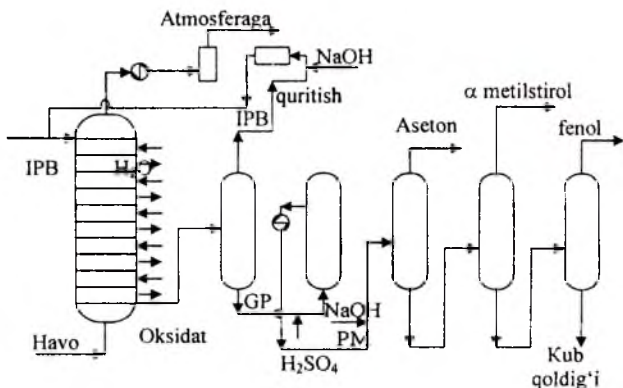


IPB GP ni parchalanish tezligi sulfat kislota konsentratsiyaga bog'liq. Amalda 95-96% li sulfat kislotaning atsetondagi 1% li eritmasi ishlatiladi. IPB GP ni parchalanishi ko'p issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi, shuning uchun u jiddiy ravishda olib ketilishi lozim. Bu jarayon reaksiya massani tashqi sovutgich orqali sirkulatsiya qilish hamda sulfat kislota eritilgan atsetonning bug'lanishi va so'ngra uni kondensatsiyalanishi hisobiga amalga oshiriladi.

8.28. Izopropilbenzolni oksidlab fenol va atseton olish texnologiyasi

Kumol usuli bilan fenol va atsetonlar olish prinsiplal texnologik sxemasi 14-rasmda keltirilgan.

Issiqlikni olish uchun suvi sirkulatsiya qilinadigan likopchalarga joylashtirilgan ilon izi quvurchalar kolonnada oksidlash jarayoni olib boriladi



14-rasm. Fenol va atsetonlar olish bilan boradigan izopropilbenzolni oksidlash texnologik sxemasi.

Siklga qaytarilgan IPB bilan ilk IPB aralashib, kolonnaning yuqori qismidan beriladi.

Oksidlash uchun aluminiy xloridda benzolni propilen bilan oksidlash orqali olingan IPB qo'llaniladi, chunki uning tarkibida oksidlash jarayonini tormozlovchi olefinlar bo'lmaydi. Kolonnaning yuqori qismida temperatura 120°C da ushlab turiladi, kolonna pastiga tushgan sari u ham pasayadi va pastki qismida $108-110^{\circ}\text{C}$ ga teng bo'ladi.

Kolonnaning yuqorisidan chiqqan havo IPB dan holi qilinadi. Kolonnadan 20-25% gidroperoksid saqlagan oksidat chiqadi va u reaksiyaga kirishmay qolgan IPB dan haydash maqsadida vakuum kolonnaga yo'naltiriladi. Haydash 30mm. simob ustuni qoldiq bosimda va kolonnaning tubi temperaturasi $85-92^{\circ}\text{C}$ da olib boriladi. Ishqor bilan ishlov berilib va quritilgandan so'ng haydalgan IPB

oksidlashga qaytariladi, gidroperoksid esa 70-75% konsentratsiya bilan parchalanishga yo'naltiriladi. Ba'zan IPB GPini 90-92% konsentratsiyagacha vakuum kolonnada qoldiq bosim – 10mm simob ustuni va kolonna tubi 95⁰C bo'lganda olinadi. IPB GPni parchalash 40-60⁰C temperaturada olib boriladi. So'ngra parchalanish mahsulotlari (PM) ishqor bilan neytrallanadi va rektifikatsiyaga yo'naltiriladi. U yerda oldin atseton, so'ngra α -metilstirol va fenol hamda 7%gacha (fenolga nisbatan) hosil bo'lgan yonaki mahsulotlar haydalib chiqadilar.

Nordon mahsulotlar mavjudligi bois apparatura zanglamas po'latdan yasaladi.

8.29. Fenol olishning boshqa usullari

Fenol olishning boshqa usullari ham mavjuddir:

1. Sulfonat usuli – benzolni sulfurlashga va hosil bo'lgan benzolsulfokislalani ishqor bilan eritish orqali fenol hosil qilish bilan.

2. Xlor usuli –benzolni xlorlash bilan.

3. Oksidlab xlorlash usuli (Rashig usuli) – benzol, vodorod xlorid va havoni o'zaro ta'siri hamda hosil bo'lgan xlorbenzolni gidrolizi bilan.

Birinchi usul sulfat kislalani ko'proq sarfi, ikkinchisi esa xlorniki bilan bog'liq. Ushbu nuqtayi nazardan Rashig usuli mukammalroqdir, chunki vodorod xloridning asosiy massasi regeneratsiyalanadi. Biroq oxirgi usul ko'p issiqlik sarfi bilan, apparaturani kuchli korroziyasi bilan bog'liq.

Ko'mirni kokslashda It ko'mirdan 0,3-0,6 kg fenol olinadi. Fenol olishning hamma sanoat usullari ichida kumol usuli eng iqtisodiy afzal usuldir. Agarda kumol usuli bo'yicha olingan fenol tannarxini 100% deb qabul qilinsa, sulfonatdagisi 103%ni, xlor usullaridagisi esa 126-128%ni tashkil qiladi.

Fenol yangi usul bo'lmish toluoldan benzoy kislota va fenilbenzoatlar orqali olinishi ham mumkin.

Naften uglevodorod bo'lmish siklogeksanni oksidlab fenol olish ham ishlab chiqilgan (1963-y).

Fenolformaldegid smolalar, kaprolaktam, alkilfenollar sintetik yuvish vositalari va polimer materiallar hamda neft distillatlariga

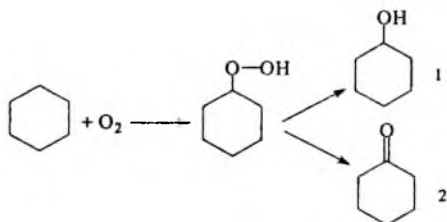
prisadkalar olishda ishlatilib, ushbu mahsulotlarni ishlab chiqarishda fenol keng qo'llaniladi.

8.30. Naften uglevodorodlarni oksidlash

Siklogeksanni oksidlash jarayoni asosan sanoat miqyosida sintetik tolalar –kapron va naylon sintez qilish uchun xomashyo olishga yo'naltirilgan.

8.31. Silikogeksanni oksidlab adipin kislota olish jarayonlari

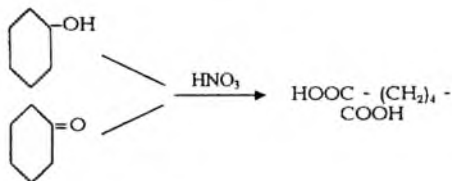
Sanoatda siklogeksanni oksidlash havo yordamida 120-140°C temperaturada va 10-20 at bosimda kobalt naftenati (siklogeksan og'irligiga nisbatan 0,004% da) katalizator sifatida ishlatilganda olib boriladi. Oksidlashda o'sha zahotiyuq siklogeksanol (1) va siklogeksanonga (2) parchalanib ketuvchi siklogeksan gidroperoksidi hosil bo'ladi.



Odatda siklogeksanolni siklogeksanonga nisbati 2:1 bo'lib, jarayonning selektivligi siklogeksanni konversiya darajasiga bog'liq: konversiya 5% bo'lsa reaksiyaga kirishgan siklogeksannga nisbatan siklogeksanol va siklogeksanonlarni umumiy salmog'i 95%ni, konversiya 15% bo'lsa –60-65%ni tashkil qiladi.

Shu bois siklogeksan bir o'tkazilganda 10-12% konversiyaga uchrashi hisobga olinib, oksidlash jarayoni olib boriladi; reaksiyaga kirishmay qolgan siklogeksan resirkulatsiya qilinadi.

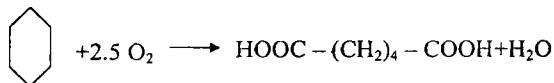
Siklogeksanol va siklogeksanonni oksidlashni ikkinchi bosqichida oksidlash 57%li nitrat kislota bilan 70-100°C temperaturada va 2-10at bosimda mis-vanadiy katalizatorida kislotani o'ta mo'l miqdori bilan olib boriladi:



Xomashyoga nisbatan adipin kislotaning salmog‘i 90%ga yetadi. U naylon olish uchun qimmatli xomashyodir.

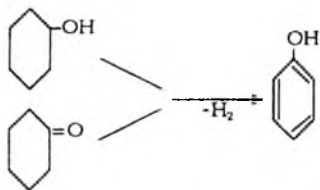
Kapron olishda ilk xomashyo siklogeksandir. Uni oksidlashni birinchi bosqichidan so‘ng rektifikatsiya yo‘li bilan ajratib olinadi.

Siklogeksanni bir bosqichda oksidlash yo‘li bilan adipin kislota olish mumkin. Buning uchun jarayon sirka kislota eritmasida 100-120°C temperaturada va 10 at bosimda kobalt xloridi ishtirokida olib boriladi:



Biroq adipin kislotaning salmog‘i siklogeksanni ikki bosqichda oksidlashdagi 75-80% o‘rniga bor-yo‘g‘i 50% ni tashkil qiladi.

Siklogeksanni oksidlash jarayonini fenolni olish uchun ham qo‘llash mumkin. Ushbu usul bo‘yicha siklogeksanni oksidlashning birinchi bosqichida olingan siklogeksanon va siklogeksanollar platinlangan ko‘mirda 250-425°C temperaturada katalitik degidrogenizatsiyaga uchratiladi:



Shunday qilib, siklogeksanni oksidlab qimmatli mahsulotlar bo‘lgan – adipin kislota (neylon olishda monomer), siklogeksanon (kapron olishda xomashyo), fenol (qo‘llanish sohalari avvalgi bo‘limda ko‘rsatilgan) larni olish mumkin.

9. Spirtlar ishlab chiqarish

Neftkimyo sanoatida spirtlar eng muhim va ko'p tonnali mahsulotlardan biridir.

Ishlatishni turli oblastlarda spetsifikaga bog'liq holda keng va turli-tumanligi o'z navbatida ularni ishlab chiqarish usullarini ham xilma-xilligini taqozo qiladi.

Hozirgi vaqtda spirtlar ishlab chiqarishning asosiy usullari quyidagilardir:

1. Olefinlarni (etilen va propilenni) to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyasi.

2. Olefinlarni sulfat kislota yordamida gidratatsiyasi. Ushbu usul bilan etil spirti va zanjirida C_3 dan C_4 gacha bo'lgan ikkilamchi spirtlar olinadi.

3. Oksosintez usuli. Ushbu usul bilan zanjirida C_4-C_8 uglerod natomi bo'lgan izo va normal tuzilishga ega bo'lgan aldegidlar va birlamchi spirtlar olinadi.

4. Aluminiy organik birikmalar yordamida birlamchi spirtlarni olish.

9.1. Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyasi

Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya qilish 1932-yildayoq o'rganila boshlagan. Jarayon katalitik. Katalizatorni ikki sinfga bo'lish mumkin:

I. Suyuq katalizatorlar:

sulfat kislota (H_2SO_4), xlorid kislota (HCl), fosfat kislota (H_3PO_4)

II. Qattiq katalizatorlar:

1) $CaO + 0,5B_2O_3 + 3,6H_3PO_4$ (kalsiy oksidi + bor oksidi + fosfat kislota);

2) Silikageldagi H_3PO_4 ;

3) Alumosilikatdagi H_3PO_4 ;

4) Turli yoyuvchilardagi WO_3 (volfram oksidi).

Sanab o'tilgan katalizatorlardan alumosilikatdagi H_3PO_4 va silikageldagi volfram oksidi sanoat ahamiyatiga ega.

Hamdo'stlik mamlakatlarida (RF) etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya usuli bilan etil spirt ishlab chiqarishning birinchi sanoat qurilmasi 1949-yilda ishga tushirilgan.

Etilenni to'g'ridan-to'g'ri etil spirtiga gidratatsiya jarayoni bir bosqichda o'tib, qaytar ekzotermik reaksiyadan iborat:



Reaksiya hajmining kamayishi bilan ketganligi sabab, termodinamik jarayonni spirt hosil bo'lish tomoniga muvozanatni siljitish omillari quyidagilardir: yuqori bosim, quyi temperatura suv va etilenlarni yuqori nisbatlari.

9.2. Jarayonga texnologik sharoitlarni ta'siri

Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya jarayoniga temperatura, bosim, suv va etilenlarni nisbatlari turlicha ta'sir ko'rsatadi.

9.3. Temperaturaning ta'siri

Quyi temperaturada etilenni suvga yutilishi yaxshiroq kechadi va reaksiyaning termodinamik ehtimoli 0°C dan past temperaturada joylashgan, biroq sharoitlarni tanlash reaksiya tezligiga, olefinni reaksiya qobiliyatiga va qo'llanilayotgan katalizatorlarni aktivligiga bog'liqdir.

Etilenni konversiyasini temperatura va bosimga bog'liqligi

19-jadval

Bosim, at Temperatura, $^\circ\text{C}$	Etilen konversiyasi, %da			
	50	80	100	150
150	53	65	67	74
250	14,1	21,4	25	35
350	3,5	5,6	7	12,2

Biroq hanuzgacha $270-300^\circ\text{C}$ temperaturadan pastda yetarli aktivlik bilan ishlaydigan katalizatorlar topilgan emas.

Shunday qilib, etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyasi jarayoniga quyidagi faktorlar ta'sir ko'rsatadi: temperatura, bosim, suv va etilenlarni molli nisbatlari, etilenni hajmiy tezligi [hajmiy tezlik (\dot{W}) deb bir soatdagi xomashyo hajmini katalizator hajmi nisbatiga aytiladi.].

Etilenni konversiyasini temperatura va bosimga bog'liqligini 7-jadval ma'lumotlari orqali tasvirlash mumkin.

Ushbu 19-jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, bosimni 50dan 100at gacha oshirilishi o'sha birday temperaturada etilenni konversiyasini oshishiga olib keladi.

Birday bosimda temperaturani 150dan 350^oC gacha oshirilishi konversiyani keskin pasayishiga olib keladi, sinalayotgan katalizatorlar faqat yuqori temperaturalarda aktiv ekanligini hisobga olsak, 280-300^oC da konversiya (~5%) pastdir.

9.4. Bosimning ta'siri

Bosim kattaligi ikki faktor bilan bog'liqdir:

- 1) etilenni o'z parsial bosimi bilan;
- 2) suv bug'larining kondensatlanishini boshlanishi bilan.

Etilenni parsial bosimini oshishi bilan reaksiyaning tezligi oshadi.

Katalizning aktiv boshlanishi sifatida yoyuvchini yuzida suyuq agregat holatda joylashgan va konsentratsiyasi katalizator yuzida suv bug'ining tarangligiga bog'liq holda bo'lgan erkin fosfat kislotasidir.

Odatda fosfat kislotaning konsentratsiyasi 83-85% oralig'ida bo'ladi. Agarda suv bug'ining tarangligi katalizator yuzida kuchli oshsa-suv bug'lari kondensatlanadi va fosfat kislotani suyultiradi. Natijada spirtning salmog'i keskin pasayadi. Shuning uchun sistemani umumiy bosimi (P) 70-75at. Suv bug'ining parsial bosimi $P_{H_2O} = 27 - 30$ at. Etilenni parsial bosimi $P_{C_2H_4} = 30 - 38$ at.

9.5. Suvni etilenga nisbatining ta'siri

Jarayonni belgilab beruvchi zarur faktor–suvni etilenga nisbatan molli nisbatlaridir.

Amalda suvni etilenga molli nisbatlari 0,6-0,7:1ga teng qilib ushlab turiladi. Bunday nisbatlarni tanlash fosfat kislotasi konsentratsiyasini 83-85% da saqlab turish bilan bog'liq.

9.6. Boshqa faktorlar ta'siri

Kontakt vaqti (hajmiy tezlikka teskari kattalik)-18÷20 sek, uning qiymatini oshirish etilenni konversiyasini oshirsada. Reaksiya yonaki mahsulotlari miqdorini ham oshishiga olib keladi.

Etilenni hajmiy tezligi 1800-2000 soat⁻¹, bir o'tishda etilenni konversiyasi 4-6%.

Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya qilish qurilmasi ish rejimi quyidagichadir:

- Umumiy bosim, 70-75 at.
- Temperatura, 280-300°C.
- Molli nisbat, $H_2O/C_2H_4=0,7:1$.
- Kontakt vaqti, 18÷20sek.

Etilenni hajmiy tezligi , 1800-2000 soat⁻¹.

1m³ katalizatorida olingan spirt miqdori, 190-200 kg/soat.

Katalizator 500 soat ishlaydi, undan so'ng fosfat kislota tez ketib qolishi oqibatida uning aktivligi kamayadi, shu sababli jarayon paytida katalizatorga yangi H_3PO_4 qo'shib turiladi va uni regeneratsiyasiz xizmatini 900 soatgacha uzaytiriladi. Reaksiyani yonaki mahsulotlari quyidagilardir: dietil efiri ($C_2H_5-O-C_2H_5$) -2%; atsetaldegid -1%; polimerlar -2%.

Etilen konversiyasini quyiligi va shu bois etilenni ko'p marotaba sirkulatsiyasi – jarayonni jiddiy kamchiligidir. Ushbu kamchilik tozaligi 98% dan kam bo'lmagan konsentrlangan etilenni majburan ishlatishni taqozo etadi.

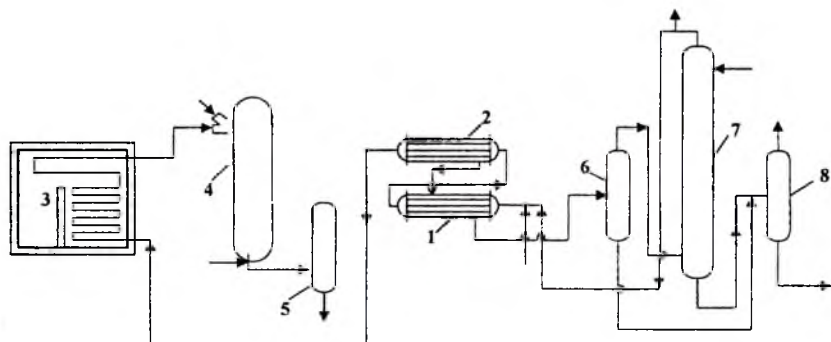
Suyuq fazada etilenni suv bilan 250-300°C temperaturada va 300at bosimda gidratatsiya qilish jarayoni ishlab chiqilgan. Katalizator sifatida silikagelda W_2O_3 (15-20%) qo'llaniladi.

Usulning afzalliklari: katalizator apparatura korroziyaga uchratmaydi; suvni bug'latishga va suv bug'ini o'ta qizdirishga katta miqdorda issiqlik sarfi talab qilinmaydi. Katalizator bug' fazadagi gidratatsiya uchun yaroqsizdir, chunki bu sharoitda u kam aktivdir.

Usulning kamchiligi – katalizator narxining yuqoriligidadir.

9.7. Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya qilib etil spirti olish texnologiyasi

Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidrotatsiya qilib etil spirti ishlab chiqarish prinsiplial texnologik sxemasi 15- rasmda keltirilgan.



15-rasm. Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyalab etil spirti ishlab chiqarish prinsiplial texnologik sxemasi.

Gazni ajratish sexidan kelayotgan etilen 70 at gacha siqiladi, sirkultatsion gaz bilan aralastirilib va bug' kondensati bilan birga 1,2- issiqlik almashtirgichga yuboriladi. Neytrallanish mahsulotlari issiqligi hisobiga aralashma 200⁰C gacha isiydi. Keyin bug' gaz aralashmasi 3-pechda 280-290⁰C gacha isitiladi va 4-gidratatorga keladi. Bu yerda u katalizator qavati orqali yuqoridan pastga tomon o'tadi. Gidratatordan chiqishda bug'-gaz aralashmasi (olib ketilgan H₃PO₄, spirt, etilen, suv) NaOH bilan neytrallanadi, Natriy tuzlari 5-tuz ajratgichda ajratiladi, bug'-gaz aralashmasi esa 1,2- issiqlik almashtirgichda sovutilgandan so'ng 6-yuqori bosim separatoriga yo'naltiriladi, 5-6 at gacha drossellanadi va 8-quyi bosim separatoriga yuboriladi.

Gaz aralashmasi yuqori bosim separatoridan spirtni suv bilan yuvib tashlash uchun 7-skrubberga keladi, so'ng siqiladi va jarayonga qaytariladi. 7-skrubberdan bosimni 5-6 at gacha tushirish hisobiga erigan etilenni ajratish uchun spirtli kondensat 8-quyi bosim separatoriga boradi. Etilen siqish uchun yuboriladi va jarayonga

qaytariladi yoki gazni ajratish sexiga jo'natiladi. Suvli spirt esa rektifikatsiyaga yo'naltiriladi.

Asosiy apparatlar:

1. **Gidratator.** Ichi bo'sh, butun quyilgan apparat, $d_{\text{tashqi}}=1400$ mm, $d_{\text{ichki}}=1260$ mm, futerovkasi – misdan. Katalizator qatlamining balandligi 7m plyus 1m yoyuvchiniki.

1t absolyut spirt uchun katalizator sarfi –5,25kg.

To'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya usuli o'ta istiqbolli, uning keyingi mukammallashtirilishi eng ko'proq aktiv katalizatorlarni tanlab olish bilan va suyuq fazada gidratatsiya jarayonini olib borish yo'llarini qidirib topish bilan bog'liqdir; shu bilan birga jarayon temperaturasini pasaytirish va etilen konversiyasini oshirish mumkin bo'ladi. To'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya usuli katta quvvatli qurilmalar yaratish imkonini beradi.

To'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya jarayonini kamchiligi – katalizatorni tez-tez almashtirilish va qimmatroq konsentrlangan etilen fraksiyasini ishlatilishidir. Shu sababli sanoatda ikki usul mavjuddir. AQSHda olefinlarni gidratatsiya qilishda sulfat kislota usuli qo'llaniladi. Hamdo'stlik mamlakatlarida to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya yo'li bilan etil spirti, sulfat kislota usuli bilan esa izopropil spirti olinadi.

9.8. Olefinlarni sulfat kislota yordamida gidratatsiyasi

1873-yili A.M.Butlerov va V.Geryainovlar etilenni sulfat kislota yordamida gidratatsiyasini batafsil o'rgandilar. Faqatgina 1939-yili neft gazlaridan etil spirtini olish bo'yicha birinchi sanoat qurilmasi ishga tushdi.

Hozirgi vaqtda sulfat kislota usuli va quyi molekular olefinlarni (etilen, propilen, butilenlar) to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyasi usullar sanoatda quyi spirtlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

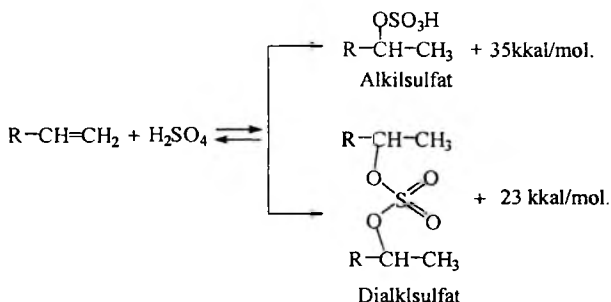
Jarayonning oddiyligi uni yuqori spirtlar ishlab chiqarishda qo'llash imkonini ochib bergan, biroq hozirgi vaqtgacha sanoatda qo'llanilmayapti. Sababi olefinlarni yuqori tozalik darajasida olishning qiyinligi, talaygina miqdorda yonaki mahsulotlarda ko'p bo'lmagan miqdorda spirtlarni salmog'i, cheklangan ehtiyojli ikkilamchi spirtlarni hosil bo'lishidir.

Faqat so‘nggi yillarda neftkimyo sanoati tomonidan olefinlarni yuqori tozalik darajasida olish usullari (parafinlarni krekingi va degidrogenlash, olefinlarni polimerizatsiyasi) ishlab chiqildi. Boshqa tomondan esa ikkilamchi yuqori yog‘ spirtlariga ehtiyoj vujudga keldi.

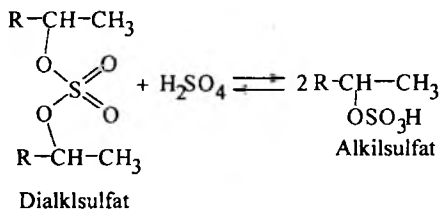
9.9. Olefinlarni gidrotatsiyasi jarayoni bosqichlari

Olefinlarni gidratatsiyasi qaytar jarayon bo‘lib, ikki bosqichda boradi:

1. Sulfat kislota bilan olefinlarni absorbsiyasi;
2. Alkilsulfatlarni gidrolizi:



Dialkilsulfat sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib alkilsulfat hosil qilishi mumkin:



Kislotani olefin bilan to‘yinish darajasi qancha yuqori bo‘lsa, reaksiyon aralashmada dialkilsulfatlar shuncha kam bo‘ladi.

Olefinlarni gidratatsiya reaksiyasida kislotalarni katalitik ta’siri alkilsulfatlarni hosil bo‘lishi bilan bog‘liq, shuning uchun reaksiyani temperatura chegarasi olefinlarni xili va tuzilishiga, ularni sulfat

kislota bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatiga bog'liqdir. Gaz holatdagi olefmlardan etilen sulfat kislota bilan eng qiyin reaksiyaga kirishadi, butilen va propilen-yengilroq, izobutilen esa eng yengil reaksiyaga kirishib, propilen va normal butilenlarga nisbatan 500 marotaba tezroq yutiladi.

Sulfatlash reaksiyasi sharoitlarini tanlash, nafaqat olefinlarni sulfat kislotaga absorbsiyasi tezligi bilan, yonaki reaksiya – olefinlarni polimerizatsiyasini davom etishi bilan ham o'zaro bog'liqdir.

Shuning uchun har bir olefin uchun o'z sharoiti: H_2SO_4 konsentratsiyasi temperatura va bosim (20-jadval) tanlanadi.

20-jadval

Alkilsulfatlar hosil bo'lish bosqichida olefinlarni yutilish sharoitlari

Olefin	Ilk sulfat kislota konsentratsiyasi, %da	Bosim, at da	Absorbsiya temperaturasi, $^{\circ}C$ da	Gidrolizdan so'ng H_2SO_4 konsentratsiyasi, %da
Etilen	98	25	60-75	45
Propilen	70	8	75	40
N-butilen	75	3	40	40
Izobutilen	50	3	30	40

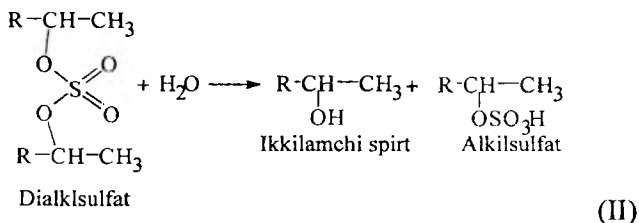
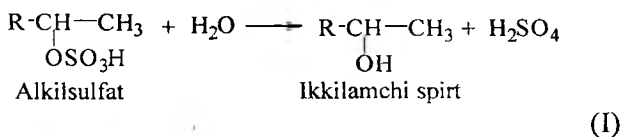
Jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, olefinni molekular massasi ortishi bilan absorbsiya temperaturasi pasayadi. Temperaturani tanlash olefinni polimerizatsiya reaksiyasiga qobiliyatiga bog'liq. Shu sababli etilen uchun absorbsiya temperaturasi $60-70^{\circ}C$ da yotadi.

Boshqa ahamiyatli ko'rsatkich-olefinni sulfat kislota bilan to'yinish darajasidir. Mono- va dialkilsulfatlarni miqdori unga bog'liqdir. Olefin ortiqcha olinsa dialkilsulfat miqdori ortadi, biroq kislota sarfi pasayadi. Bu ahamiyatlidir, chunki sulfat kislota gidrolizdan so'ng suyulgan holda hosil bo'ladi va uni sarfini kamaytirish ishlab chiqarish iqtisodiyotida o'z aksini topadi. Shu bois H_2SO_4 : olefin nisbati odatda 1:1,2÷1,3 qilib olinadi.

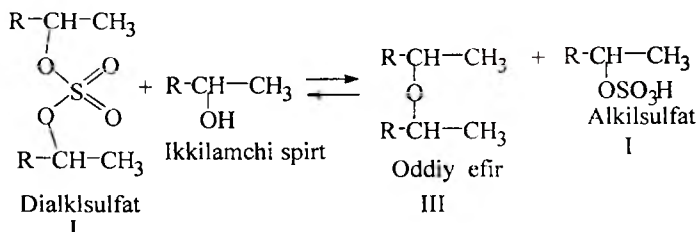
Olefinlarni sulfat kislotaga absorbsiyasini tezligi bosimga bog'liq.

50-60% etilen saqllovchi etan-etilen fraksiyasi ishlatilganda bosim 25-30 at bo'radi. Bosim etilenni sulfat kislotaga yutilish tezligini oshishiga yordam beradi. Absorbsiya vaqti -3 -soat.

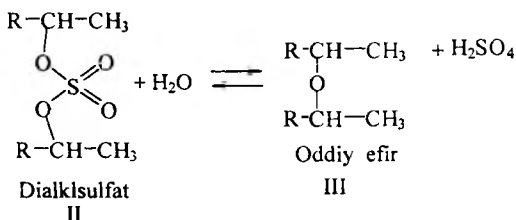
3. Spirtlarni olish jarayonining 2-bosqichi-alkil (I) va dialkil-sulfatlar (II)ni gidrolizidir. Gidrolizda quyidagi reaksiyalar ketadi:



Bundan tashqari, reaksiya zonasida hosil bo'lgan spirt bilan II reaksiyaga kirishishi va oddiy efir (III) hamda alkilsulfat (I) hosil qilishi mumkin:



Oddiy efir (III) ni hosil bo'lishi II bilan suvni o'zaro reaksiyasi yo'li bilan ham amalga oshishi mumkin:



Gidroliz jarayoni 4-5 at bosimda va 92-95°C temperaturada olib boriladi. Efir (III) ni salmog'ini kamaytirish uchun gidrolizni imkoniyat boricha tez o'tkaziladi va hosil bo'lgan spirtni aralashmadan tezda haydaladi (uni eritmadagi konsentratsiyasi ko'p bo'lmasligi uchun). Boshqacha bajarish ham mumkin: reaksiyon aralashma suv bilan suyultirilib, sulfat kislota va alkilsulfatlar eritmaga o'tkaziladi, dialkilsulfat esa pastki qatlam holida ajratiladi. Spirtni salmog'i 96-97%. Oddiy efir 1-2% miqdorda hosil bo'ladi.

Sulfat kislota bilan gidratatsiya usulini kamchiligi sifatida jarayonda sulfat kislotaning katta hajmlari ishtirokini, uni suyulishini va bug'latish zaruratini, apparaturani korroziyasi hamda zavod qurilishida kapital sarf-xarajatlar bilan bog'liq bo'lgan katta hajmdagi suyuqliklarni nasos yordamida bir joydan boshqa joyga o'tkazishni taqozo qiladi.

Olefinlarni sulfat kislota yordamida gidratatsiya qilish jarayoni reaksiyani to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyada o'rinli bo'lgan konsentrlangan olefinlar (tozalik darajasi 95-98%) bilan emas, olefinlarni o'zida 30-50% saqlagan olefin fraksiyalari bilan olib borishga imkoniyat beradi.

Kapital qurilishga ajratilgan mablag' va mahsulotni tannarxi bo'yicha olefinlarni sulfat kislota yordamida va to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya qilish usullari deyarli bir xildir.

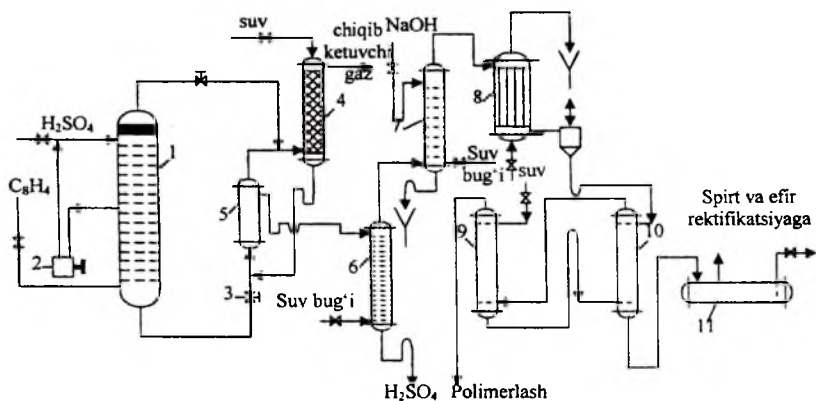
9.10. Izopropil spirti ishlab chiqarish texnologiyasi

Propilenni sulfat kislota ishtirokidagi gidratatsiya usuli texnologik sxemasi 16-rasmda keltirilgan.

Kerakli konsentratsiyadagi sulfat kislota 1-absorberni yuqori likopchasiga, quyi likopchasiga esa berilgan bosimgacha avvaldan siqilgan olefinlar yo'naltiriladi. Absorberda alkilsulfatlar hosil bo'ladi va ularni qisman gidrolizi sodir bo'ladi. Kolonnaning o'rta likopchalaridan 2-nasos yordamida suyuqlikni bir qismi yuqori likopchaga uzatiladi.

Spiritning suvli eritmasi (odatda 25% ga yaqin) ni va efir (3-5%)ni 11-yig'ichda yig'iladi va u yerdan rektifikatsiyaga yo'naltiriladi.

Analogik sxema bo'yicha etil spirti olinadi.



16-rasm. Propilenni sulfat kislota ishtirokida gidratatsiya qilib etil spirti ishlab chiqarish prinsiplal texnologik sxemasi.

1-absorberdan chiqayotgan gazda kislota sachratqilari, spirt va efir bug'larlari bo'ladi. Shu sababli, u 3-drosselli jo'mrak yordamida bosimi pasaytirilgach 4-skrubberda suv bilan yuviladi, yuvindi suv esa gidroliz bosqichida ishlatiladi. 1-absorberni quyi qismidan reaksiyon massa 3-reduksion jo'mrak orqali o'tib, bosimi 1,5 at gacha pasaytiriladi va 5-gidrolizer aralashtiruvchiga tushadi. Bu yerga suv 4-skrubberdan beriladi. Suyultirilgan massa 6-gidroliz-bug'latgichga tushadi va alkilsulfatlarni gidrolizi yakunlanadi, spirt, efir va polimerlar ajratiladi. 6-gidrolizerdan chiqayotgan suv, spirt, efir va polimer bug'larida kislota xarakterli qo'shimchalar mavjud, shu sababli 5% li NaOH eritmasi kiritilayotgan 7-likopcha tipidagi neytralizatorga yuboriladi. Neytralizatorga suv bug'ini bevosita berish natijasida reaksiya mahsulotlarining kondensatsiyasini oldi olinadi. So'ngra ular 8-sovutgich-kondensatorda kondensatlanadi. Olingan kondensat spirt va efiarlarni suvdagi eritmasi bo'lib, polimerlar emulsiyasini o'z ichlarida saqlaydi. Ularni ajratish uchun kondensat 10-separatorga yo'naltiriladi. U yerda 9-yuvgich suvi bilan qo'shimcha suyultirilgach va so'ngra tindirilgach polimerlar to'liq ajraladi. 9-yuvgichda polimerlar bilan ushlab qolingan spirt va efir ajratib olinadi; 10-separatorda yuvishga qo'llanilgan suv kondensatni suyultirishga va polimerlarni to'liq ajratib olishda ishlatiladi.

9.11. Asosiy apparatlar

1. Absorber (1-apparat)

Kolonna tipidagi 20-25 qalpoqcha likopchali apparat. Har bir likopchada suyuqlik qatlamida quvurchali sovutgich joylashtirilgan bo'lib, u orqali sovuq suv aylanib turishi (sirkulatsiya) hisobiga reaksiya issiqligi olib ketiladi.

Kolonnaning yuqori likopchasiga yangi, ishlatilmagan sulfat kislota beriladi. Etilen yoki propilen ostidan beriladi. Kolonnaning yuqori qismida nasadka bo'lib, u ko'pik ushlagich vazifasini o'taydi.

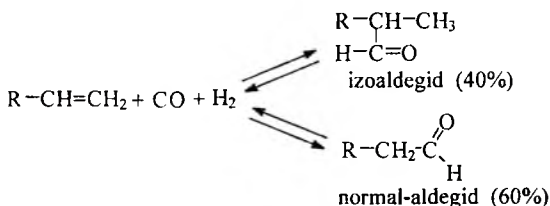
2. Hidroliz –bug'latgich kolonna (6-app.).

Apparat po'latdan ishlangan, biroq korroziyadan voqif bo'lish maqsadida ichidan diabazali plitkalar bilan qoplangan. Unda likopchalar mavjud bo'lib, ular orqali yuqoridan pastga reaksiyon suyuqlik oqib tushib turadi.

9.12. Oksosintez usuli bilan spirtlar olish

Nemis kimyogari Ryolen tomonidan 1938-yilda karbonillash reaksiyasi ochilib, ko'proq uni oksosintez reaksiyasi deb yuritadi. Oksosintez reaksiyasi deb, bir vaqtning o'zida uglerod oksidi (CO) va vodorod (H₂) ni olefinga kobalt (katalizator) ishtirokida 110-180°C temperaturada va 200 at bosimda o'zaro ta'sirlashuviga aytiladi. reaksiya natijasida izo va normal tuzilishdagi to'yingan alifatik aldegidlar hosil bo'lib, ilk olefinga nisbatan bir uglerodi ortiq bo'ladi.

Umumiy holda reaksiyani quyidagicha ifodalash mumkin:



Izo va normal tuzilishga ega bo'lgan aldegidlar nisbatan tanlab olingan shart-sharoitlarni o'zlashtirish oqibatida o'zgartirilishi mumkin. Ular keyingi reaksiya – gidrogenizatsiya jarayonida birlamchi izo va normal spirtlarga aylanadi.

9.13. Oksosintez jarayoniga ta'sir etuvchi faktorlar

Oksosintez jarayoniga quyidagi faktorlar ta'sir ko'rsatadi:

1. Xomashyo.
2. Katalizator.
3. Temperatura, bosim.
4. Ilk moddalar nisbati.

9.14. Reaksiya uchun xomashyo

Reaksiya uchun xomashyo sifatida oxirgi atomida qo'shbog'i bo'lgan asosan izomerlardan tashkil topgan krekning jarayoni α -olefinlari xizmat qiladi. Xomashyo tarkibida oksosintez jarayoniga xalaqit qilmasa ham oltingugurtli birikmalar bo'lmasligi shart, chunki ular keyingi bosqichdagi aldegidlarni spirtga gidrogenlanishiga zarar keltiradi. Shu bilan birga reaksiya mahsulotlarida erigan kobalt karbonillarini ham parchalaydilar. Ammiak va aminlar oksosintez reaksiyasini tormozlaydi.

Qo'llaniladigan sintez-gaz ($\text{CO} + \text{H}_2$) miqdori 7 dan 10% gacha tebranib turuvchi turli qo'shimchalarga ega. Ularga: metan (CH_4), karbonat angdrid (CO_2), azot kiradi. Reaksiyaga metan va azot deyarli ta'sir ko'rsatmaydi, karbonat angidridi esa hosil bo'ladigan kobalt karbonillarini dezaktivlaydi.

Sintez-gaz suv bug'ini o'ta qizdirilgan (1000°C) ko'mirdan o'tkazish yoki metanni suv bug'i bilan konversiya qilish yo'llari bilan olinadi.

9.15. Katalizator

Katalizator sifatida temir, nikel, ruteniy, rodiy, iridiy, kobalt karbonillari ishlatilishi mumkin.

Sanoat ko'lamida avvaldan tayyorlab qo'yilgan pemzadagi kobalt metalli, kobalt karbonillari hamda kobalt tuzlari ishlatiladi.

Reaksiya sharoitlarida kobalt bir necha xil karbonillar holida ishtirok etishi mumkin:

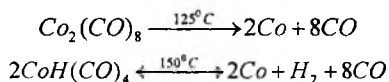
Dikobalt oktakarbonil $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Kobaltgidrokarbonil $\text{CoH}(\text{CO})_4$.

9.16. Temperatura, bosim

Oksosintez reaksiyasi issiqlik ajralib chiqishi $G=28\text{kcal/mol}$ bilan ketadi va reaktorni issiqlik rejimini ushlab turish ahamiyatli vazifadir. Qo'llaniladigan temperatura oralig'i $110-180^{\circ}\text{C}$. 100°C dan past temperaturada reaksiyaning tezligi past, 180°C dan yuqorida yonaki mahsulotlar miqdori anchagina o'sadi hamda izo tuzilishli aldegidlar salmog'i ham ko'tariladi. Undan tashqari, temperatura ortishi bilan aldegidlarni gidrogenlanishi tezlashadi, natijada faqat spirtlar hosil bo'lishi mumkin. Vengriya neft institutining yuqori yog' spirtlarni olishning bir pog'onali sxemasi shu asosdadir.

Reaksiyani olib borilayotganda kobalt karbonillarini katalizatorni stabilligini ta'minlovchi sharoitlarga amal qilish ahamiyatlidir. U uglerod oksidi atmosferasida turg'un, biroq temperatura ko'tarilishi bilan parchalanishi mumkin:

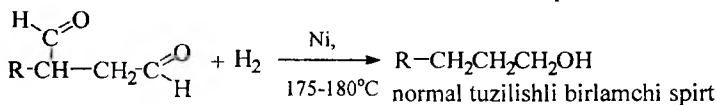
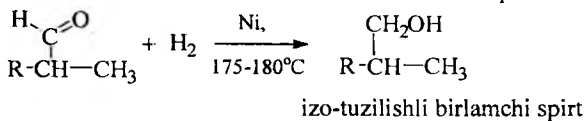
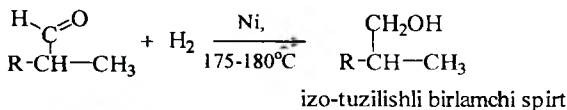


Reaksiyani yo'nalishi CO ning temperaturasi va parsial bosimi (P_{CO}) bilan aniqlanadi. Yuqori bosim (P_{Co}) larda kobalt karbonillari hosil bo'ladi, quyilarda esa – ularni parchalanishi vujudga keladi. Temperatura oshishi bilan kobalt karbonillarini saqlab qolish maqsadida uglerod oksidi (CO) parsial bosimini oshirish lozimligi aniqlangan. Oksosintez reaksiyasi tezligi vodorodning parsial bosimiga to'g'ri chiziqli bog'liq. Sistemaning umumiy bosimi 150-180 at.

9.17. Uglerod(II)oksidi (CO) va vodorod (H_2) nisbati

Odatda CO va H_2 nisbati 1:1 dan 1:8 gacha tebranib turadi. Reaksiya tenglamasiga binoan ilk moddalarning ekvimolekular nisbatlari kerak, biroq odatda vodorod biroz mo'lroq (1:1,2) olinadi. Vodorod mo'lroq bo'lishi ma'qulroq, chunki uning bir qismi hosil bo'ladigan al'degidlarni gidrogenlashga sarf bo'ladi.

Izo- va normal tuzilishli aldegidlarni *gidrogenlash* vodorod bilan nikel katalizatori ishtirokida $175-180^{\circ}\text{C}$ da va 50-200 at bosimda olib boriladi va quyidagi reaksiyalar ketadi:



9.18. Katalizatorni kiritish sxemasi

Katalizatorni sistemaga kiritish usuli va uni regeneratsiya qilish yo'li bilan jarayonni texnologik pardoqlash farqlanadi. Odatda katalizatorni sistemaga uch usul bilan kiritiladi:

1. Suspenziyalashtirilgan katalizatorli sxema:

Juda maydalangan yoyuvchi (kizelgur) yuzasida kobalt metalli o'tirib qoladi va so'ng reaktorga keladi.

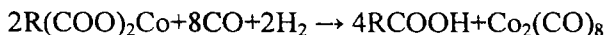
Usul kamchiliklari: apparaturani erroziyasi, katalizator tayyorlash operatsiyalarining murakkabligi va beso'naqayligi.

2. Ikki reaktorli va triadali sxemalar.

Katalizer apparat yuzasiga kobalt metalli o'tirib qolgan statsionar yoyuvchi bilan to'latiladi. Shu apparatning o'zida 150-180°C temperaturada va 200-300 at bosimda kobalt karbonili hosil bo'lishi va ularni xomashyoda erib ketishi amalga oshadi. Shunday yo'l bilan tayyorlangan katalizator karbonillash reaktoriga boradi.

3. Tuzli sxemalar.

Kobalt reaktorga yog' yoki naften kislotalarning tuzi ko'rinishida kiritilib, so'ngra esa reaksiya sharoitlarida kobalt karbonillari hosil bo'ladi:



9.19. Katalizatorni regeneratsiya qilish usullari

1. Kobaltni ajratish uglerod oksidi yo'q paytda uni yoyuvchi-pemza yoki kizelgur yuzasiga o'tqazish orqali amalga oshiriladi.

2. Kobaltni shavel kislotaga yoki kuchsiz kislotalar yordamida parchalagach, kobalt filtrlanadi.

3. Quyi spirtlar – etil, butil spirtlar hosil bo'lishi, ularni ushbu usul bilan olish iqtisodiy yaxshi emas, C₂₀-spirtlarga esa barqaror talab yo'q.

4. Bosimni qo'llanilishi jarayonni qimmatlashtiradi.

Biroq yuqorida sanab o'tilgan hamma kamchiliklarni xomashyoning arzonligi kompensatsiyalaydi, undan tashqari zanjirida uglerod atomi juft son bo'lgan spirtlar hosil bo'ladi va ularni bir-biridan oson ajratib olish mumkin. Ular asosida biologik to'la parchalanish qobiliyatiga ega bo'lgan sintetik yuvish vositalari olinadi.

9.21. Ikki atomli spirtlarni olish

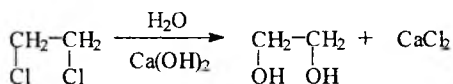
Ikki atomli spirtlardan eng ko'p ahamiyat kasb etgani etilen-(CH₂OH-CH₂OH) – va propilenglikol (CH₃-CHOH-CH₂OH) lardir.

Ikki atomli spirtlar erituvchi sifatida, sintetik mahsulotlar (lavan tolasi), antifriz ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

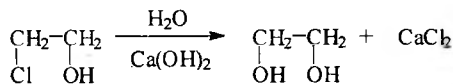
9.22. Etilenglikol olish usullari

Etilenglikol quyidagi usullar bilan olinadi:

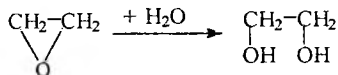
1. Dixloretdan:



2. Etilen xlorgidrindan:



3. Etilen oksidini gidratatsiyalab:

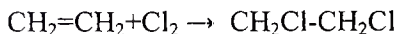


Uchinchi usul eng kelajagi porloq usuldur; 1- va 2- usullarda xlor katta miqdorda sarf qilinadi va xlor mineral tuz (CaCl₂) ko'rinishida chiqarib olinadi.

9.23. Etilenglikol ishlab chiqarish uchun ilk mahsulotlarni olish

Etilenglikol ishlab chiqarish uchun ilk xomashyolar sifatida dixlorethan, etilensxlorgidrin va etilen oksidi kerak bo'ladi.

1. **Dixlorethan.** Dixlorethan etilenni 20-40⁰C temperaturada xlrlash yo'li bilan olinadi:



Yonaki reaksiyalarni (etilenni chuqurroq xlrlash) bostirmoq uchun reaksiya zonasiga kislorod va temir xlorid (FeCl₃) kiritiladi.

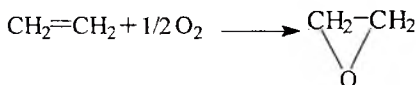
2. Etilensxlorgidrin.

Etilen va xlornovat kislotasi (HOCl) dan 30-50⁰C da etilensxlorgidrin olinadi:



3. Etilen oksidi.

Etilenni havo kislorodi bilan kumush katalizatorida 280⁰C temperaturada oksidlab etilen oksidi olinadi:

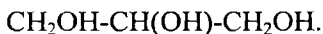


Yonaki mahsulot sifatida CO₂ va H₂O hosil bo'ladi.

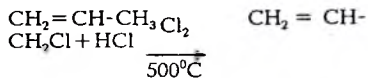
Yonaki reaksiyalarni bostirmoq uchun etilen va kislorod alohida-alohida isitiladi; kichik kontakt vaqti va etilen miqdori ortig'i bilan olinadi.

9.24. Sintetik glitserin ishlab chiqarish

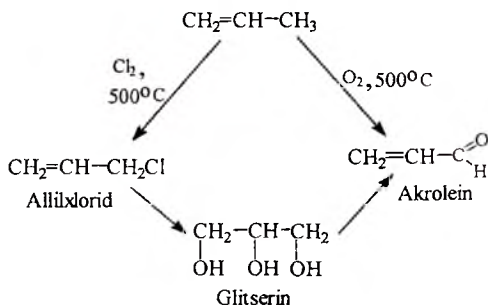
Glitserin uch atomli spirtidir (C₃H₈O₃):



U smolalar, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda, tekstil va formatsevtik sanoatlarda likerlar tayyorlashda, tamaki sanoatida qo'llaniladi.

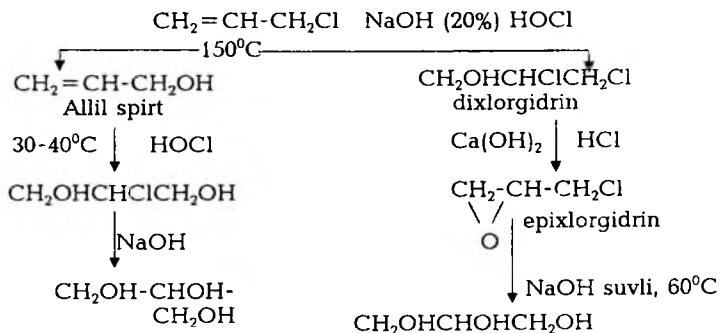


So‘nggi yillarda glitserin ishlab chiqarish ikki usul bilan amalga oshirilmoqda:



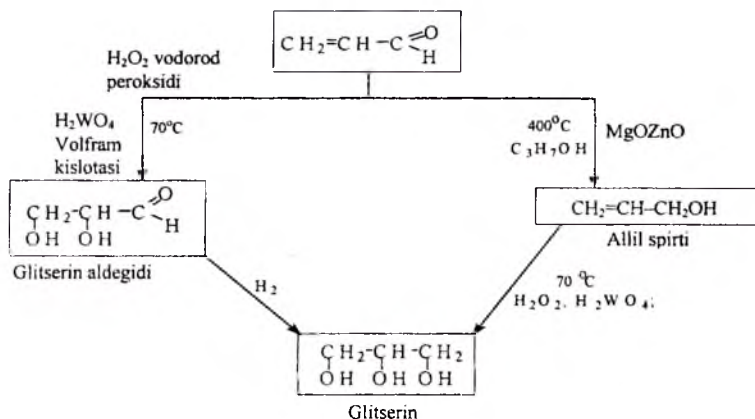
Glitserin ushbu usullar bilan olinishini ko‘rib chiqamiz.

9.25. Propilendan allil xlorid orqali glitserin olish usullari



Ikkala usul ham sanoatda tarqalgan.

9.26. Propilendan akrolein orqali glitserin olish usullari



Glitserinni akroleindan olish usuli istiqbolliroqdir, chunki ushbu jarayonda xlor sarf bo'lmaydi va ishqor talab qilinmaydi.

9.27. Spirtlarni qo'llanishi

1. Etil spirti.

Etil spirti sintetik kauchuk ishlab chiqarishda ilk xomashyodir. Sirka aldegidi, sirka kislota olishda, erituvchi sifatida hamda oziq-ovqat sanoatida ham ishlatiladi.

2. Yuqori spirtlar.

Yuqori yog' spirtlar erituvchi sifatida, plastifikatorlar ishlab chiqarishda, smolalar ishlab chiqarishda, sintetik yuvish vositalari olishda va hokazolarda xomashyo sifatida ishlatiladi.

ILOVALAR

BENZIN KOMPONENTLARINI OLISH MAQSADIDA OLEFINLARNING POLIMERLANISHI

Neft mahsulotlarining polimerizatsiyalash jarayoni, neftni qayta ishlash sanoatida asosan propilenning ikki-, uch- va to'rt molekulari polimerlarini olish uchun qo'llaniladi. Ushbu birikmalar motor usuli bilan aniqlansada 80 oktan sonini beradi. Xuddi shu ko'rsatkichni olish uchun propilen bilan birga buten aralashmasidan ham foydalanish mumkin. Chunki butennin ikki va uch molekulasidan tashkil topgan polimerlari (dimer va trimerlari) asosidagi aralashma ham 80 oktan soniga ega. Bu jarayonda hosil bo'ladigan dodetsenlar yuvuvchi vositalar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladi. Jarayonda ishlatish uchun katalizatorlar fosfor kislotasi asosida tayyorlanadi.

Jarayonning mexanizmi va termodinamikasi

Quyidagi jadvalda propilen va butenning polimerizatsiyalanish reaksiyalari mobaynida ajralib chiqarilgan issiqlik effekti va Gibbs energiyasining o'zgarishi keltirilgan.

Propilen va butenlarning polimerlanish reaksiyalarida Gibbsning standart energiyasini va issiqlik effektlarini o'zgarishi

1-jadval

Reaksiyalar	Polimerning issiqlik effekti, kj/mol		Gibbsning standart energiyasining o'zgarishi, kj/mol	
	300 K da	600 K da	300 K da	300 K da
$2C_3H_6 \rightarrow n-C_6H_{12}-l$	+82		-38	+7
$zC_3H_6 \rightarrow n-C_9H_{18}-l$	+165	+160	-75	+15
$4C_3H_6 \rightarrow n-C_{12}H_{24}$	+251	+240	-112	+24
$2C_4H_8-l \rightarrow n-C_8H_{16}-l$	+82	+80	-39	+5

$zC_4H_8-1 \rightarrow$ $n-C_{12}H_{24}$	+164	+160	-76	+11
$2C_4H_8-2 \rightarrow$ $n-C_8H_{16}-1$	+69	+63	-27	+12
$zC_4H_8-2 \rightarrow$ $n-C_{12}-H_{24}-1$	+143	+134	-58	+22

Olefinlarning polimerizatsiyalanishning issiqlik effektlari -71 ± 8 kJ/mol (17 ± 2 kkal/mol) atrofida kuzatilgan. Reaksiyaning borish harorati 500-550 K oralig'ida bo'lganda, standart sharoitlarda polimerizatsiyalash reaksiyasining borish jarayoni Gibbs bo'yicha ozod energiyaning kamayishi bilan boradi. Ushbu izoolefinlarining hosil bo'lishidagi Gibbs energiyasining miqdori, normal tuzilishdagi α -olefinlarining hosil bo'lish energiyasidan 2-19 kJ/mol (0,5- 4,5 kkal/mol) kamroq bo'lishi kuzatiladi. Izoolefinlarning polimerlanishi oshishi Gibbs standart energiyasining kamayishi bilan boradi. Mos ravishda bosimni oshishi muvozanat darajasida polimerizatsiyalanishi ko'payadi (2-jadval).

Propilenning $2C_3H_6 \rightleftharpoons n-C_6H_{12}-1$ reaksiyasini bosimni termodinamik borishi mumkin bo'lgan darajasiga bog'liqligi

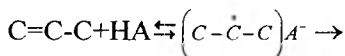
2-jadval

Tempera- tura	O'zgarish darajasini (%) bosimi, MPa			
	0,1	5	7	10
400	98	98	99	99
500	84	95	98	98
600	36	73	88	92
700	7	38	68	76

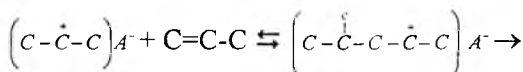
Polimerizatsiyalanish jarayoni karboniy-ion mexanizmi bo'yicha borib, bunda olefin gaz fazasida bo'ladi va reaksiya katalizator sirtida boradi. Shuning uchun karboniy-ion faqatgina qarshi-ion zarrachalariga adsorbsiyalangan holatda bo'ladi. Bu holatni ion juftlari shaklida ham tasavvur qilish mumkin, anion katalizator fazasiga kirgan

holatda bo'ladi. Polimerizatsiyaning mexanizmini quyidagi chizmalar bilan tasvirlash mumkin.

1. Olefinaning protonlanishi.

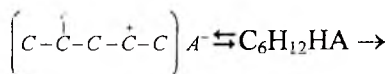


2. Olefinning molekulasiga π -bog'lanish bo'yicha karboniy-ionni birikishi.

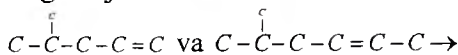


Bu reaksiyaning issiqlik effekti 0 ga teng bo'ladi, agarda $C_3H_7^+ - A^-$ va $C_6H_{13}^+ - A^-$ mustahkam bog'lari bir xil bo'lsa. Haqiqatan, kichik ionni anion bilan o'zaro ta'siri, ehtimoli kuchliroq bo'lib reaksiya endotermik bo'ladi.

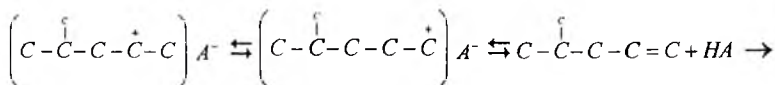
3. Protonning katalizatorga berishi:



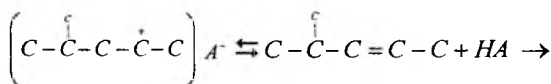
Bu reaksiyaning natijasida olefinlar hosil bo'ladi.



Agarda ikkala geksen ioni (1) reaksiya asosida hosil bo'layotgan bo'lsa, u holda, 4-metilpenten-2 ning hosil bo'lishi, 4-metilpenten-1 ning hosil bo'lishidan ko'proq, chunki birinchi holatda issiqlik effektining miqdori (6-8 kJ/molga, yoki 1,5-2 kkal/molga) ko'proq. Aslida 4-metilpenten-1 ning hosil bo'lishi 4-metilpenten-2 ning hosil bo'lishiga qaraganda taxminan 4 marta ko'proq. Bu holat 4-metilpenten-1 ning quyidagi chizma tarzida hosil bo'lishini taxmin qilinadi.

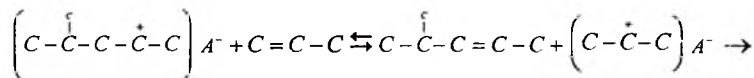


Ikkilamchi ionning izomerizatsiyasi birlamchi ionga nisbatan qo'shimcha 71 kJ/mol (17 kkal/mol) energiya sarflash hisobiga boradi. Lekin ikkinchi bosqich ko'proq issiqlik effektiga ega bo'lib, bu reaksiya farqi taxminan 63 kJ/mol (15 kkal/mol) atrofida bo'ladi.

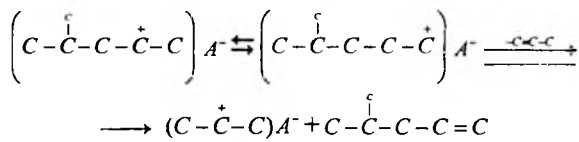


Shuning uchun, agarda izomerizatsiya jarayonida protonni berishi tez borsa, u holda reaksiyaning borishi ancha tez bo'ladi.

4. Proton boshlang'ich olefin molekulasiga uzatiladi.

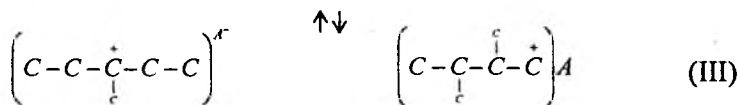
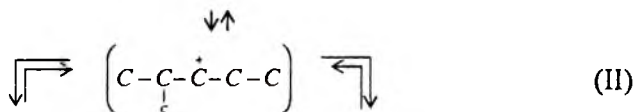


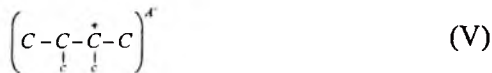
yoki



Karboniy-ion protonini propilenga berishi 4-metilpentena-1 ning va 4-metilpentena-2 ning reaksiyalar energiya nisbati, xuddi protonni katalizatorga berishidek bo'ladi. 3- va 4- reaksiyalar bir xil mahsulotlar hosil qiladi, ammo ulardan qaysi biri real holatda yuz berayotganini aniq ta'kidlash qiyin. 4-reaksiya ekzotermikdir, 3-reaksiyaning muvozanati esa, birmuncha o'ngga siljigan, chunki katalizatorning kislotalik xususiyati nisbatan uncha katta emas. 3-reaksiyaning borishi birmuncha yuqoriroq tezlikka ega, chunki bu reaksiya monomolekular bo'lib, yuqori oldiekspONENT tezlik konstantasini ifodalaydi. 4-reaksiya esa ikkinchi tartibli bo'lib, ularning aktivlanish energiyalari o'rtasidagi farq unchalik katta bo'lmasligi kerak.

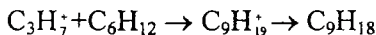
5. Geksil ionining izomerizatsiyasi. Ion katalizatoridan geksan 1 holda bo'linib chiqishga ulgurmasdanoq quyidagicha izomerlanadi:





Karboniy-ioni tomonidan (II) - (V) protonlarni katalizatorga o'tkazishi davomida 2-metilpenten-2, 2-metilpenten-3, 3-metilpenten-2, 2-metilpenten-1, 2,3-dimetilbuten-1 va 2,3-dimetilbuten-2 hosil bo'ladi.

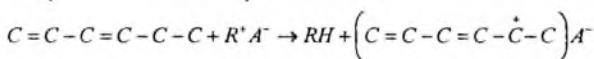
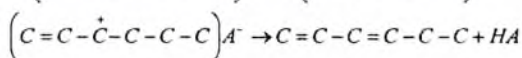
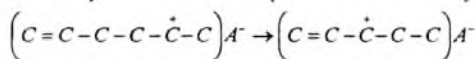
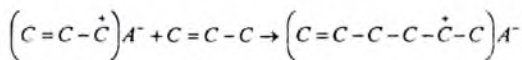
C_3^{\cdot} ioni keyinchalik C_3^{\cdot} ioni kabi propilen bilan reaksiyaga kirishib nonil karboniy ionlarini hosil qilishi va nonenlar aralashmasini turg'unlashiga olib keladi. Ko'rib o'tilgan reaksiyalardan tashqari C_3^{\cdot} ionlarining ham parchalanishi yuzaga kelishi mumkin, chunki bu reaksiya kichik endotermik ko'rsatkichga ega. Hammasidan ko'ra C_3^{\cdot} ionlarining parchalanishi energetik jihatdan osondir, U holda o'lchamchi - $C_4H_7^{\cdot} + C_5H_{10}$ va o'lchamchi - $C_5H_7^{\cdot} + C_4H_{10}$ hosil bo'ladi. Polmerlanish reaksiyalarining keyingi bosqichida $C_{12}H_{25}^{\cdot}$ ionlarning parchalanishidan heptenlar va oktenlar hosil bo'ladi. Bu jarayonning natijasida uglerod atomlarining soni uchlamchi bo'lmagan birikmalar hosil bo'ladi. Polimerlarning hosil bo'lishi quyidagi ko'rinishga ega bo'lgan ikkilamchi reaksiya ko'rinishiga ega bo'lgan holda borishi mumkin:



6. Gidrid ionlarining uzilishi quyidagi reaksiya ko'rinishga ega bo'ladi; natijada parafin va alken ionlari hosil bo'ladi.

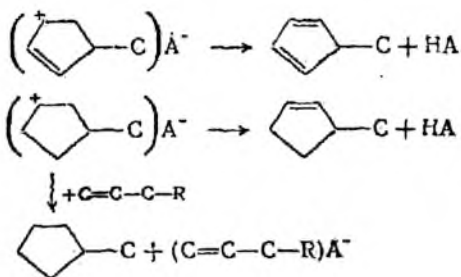


Reaksiyaning keyingi bosqichlarida esa alken ionlari yuqori to'yingan va shu bilan birga katalizator sirtiga mustahkam bog'langan birikmalarni hosil bo'lishiga olib keladi. Bu o'zgarishlar quyidagi chizma bo'yicha borishi mumkin:



$(C=C-C=C-\dot{C}-C)A^- \rightarrow$ *Keyinchalik esa yanada zichlashgan mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin.*

Bulardan tashqari, oz miqdorda ikloparafin va sikloolefin uglevodorodlarining ham hosil bo'lishiligi quyidagi reaksiyalar natijasidir.



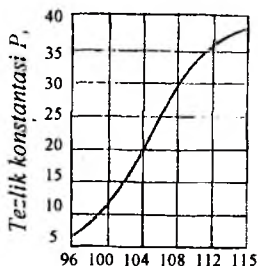
Jarayonning boshqarish asoslari

KATALIZATOR. Benzinning qaynash temperaturasiga yaqin bo'lgan C_3-C_4 olefinlarini polimerlanishida hosil bo'ladigan izoolefinlar turli kationli polimerni katalizatorlari ishtirokida amalga oshiriladi. Asosan ushbu jarayon uchun fosfor kislotasi asosidagi atigi ikkita katalizatorlari qo'llaniladi.

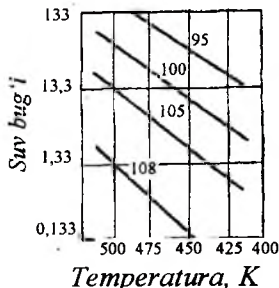
P_2O_5 ning suvda eritganda gamma fosfor kislotalari hosil bo'ladi. Eritma tarkibida P_2O_5 ning konsentratsiyasi 72,4% li miqdor bo'lganda H_3PO_4 ortafosfor kislotasi hosil bo'lib, uning zichligi 1870 kg/m^3 , erish harorati $42,3 \text{ }^\circ\text{C}$, qaynash harorati esa $255,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ga teng bo'ladi. Eritmada P_2O_5 ning konsentratsiyasi ortishi bilan polifosfor kislotaning bir qancha ko'rinishga ega bo'lgan birikmalar hosil bo'ladi, ularning molekulasida fosfor atomining miqdori 10^5 gacha borishi mumkin. Eritmadagi P_2O_5 ning konsentratsiyasi 79,7% ni

tashkil qilganda H_3PO_4 ning konsentratsiyasi 110% ni tashkil etib, uning tarkibi $H_4P_2O_7$ ko'rinishida bo'lib, pirofosfor kislotasi deb nomlanadi. Bunday kislotaning tarkibi esa 14% ortofosfor kislotadan, 38% pirofosfor kislotadan, 23% tri-, 13% tetra-, 7% penta-, 2% geksa, 1% gepta- va ozgina oktafosfor kislotalarining yig'indisidir. Ushbu tarkibdagi kislota 61 °C da suyuqlanadi va 427 °C da qaynaydi. Fosfor kislotalarning kuchi ulardagi P_2O_5 konsentratsiyasining ko'payishi bilan ortadi. Gammet bo'yicha kislotalilik funksiyasi- 4.66 P_2O_5 ning miqdori 72,4% bo'lganida (100% H_3PO_4) bo'ladi va P_2O_5 ning miqdori 80% bo'lganida esa (-110% H_3PO_4) bo'lib -5,72ga teng.

Haqiqatan ham P_2O_5 ning bunday miqdorda saqlangan kislota quyidagilarning aralashmasidan iborat, fosfat kislotasining polimerizatsiya jarayon katalizatori sifatidagi faolliligi, uning konsentratsiyasini ko'payishi bilan ortib boradi, kislotalilik darajasini ham ta'siri kuchli emas (1-rasm). H_3PO_4 konsentratsiyasining 100% dan 110% gacha oshishi, kislotalilik darajasini taxminan 10 martaga ko'payishiga va reaksiyaning tezlik konstantasini taxminan 3 martagacha ortishiga olib keladi. Kislotaning konsentratsiyasini yanada oshishi, katalizatorning dezaktivatsiyasining tezlashishiga, uning sirtida smolasimon mahsulotlarning turlanishiga olib keladi. Kislotaning konsentratsiyasini optimal miqdori - 108÷110% H_3PO_4 hisobladi.



1-rasm. Fosfat kislotasining konsentratsiyasi, %
Propilenning polimerlanish reaksiyasi tezligining fosfat kislota konsentratsiyasiga bog'liqligi.



2-rasm. Fosfat kislotasi eritmasiga ustidagi to'yingan suv bug'ining bosimining temperaturaga bog'liqligi.
To'g'ri chiziqlardagi raqamlar-kislotaning konsentratsiyasi.

Kislotaning konsentratsiyasi kamayganda kislota ustidagi to'yingan bug' bosimi ko'p bo'ladi (2-rasm). Agarda mahsulot tarkibida suv bug'i bo'lmasa, u holda kislota degidratlanadi va kislotaning konsentratsiyasi ko'payadi. Agar mahsulot tarkibida suv bug'i miqdori yuqori bo'lsa, u holda kislotaning konsentratsiyasi va faolliligi kamayadi. Shuning uchun kislota konsentratsiyasini belgilangan darajada ushlab turish uchun, uning tarkibidagi namlikni o'ta aniqlik bilan boshqarib turish zarur.

Fosfat kislotasini polimerizatsiyalash jarayon katalizatori sifatida ikki xil turda (ko'rinishda) foydalaniladi. «Qattiq fosfat kislotasining» tayyorlash, «Infuzior tuprog'i», (amorf kremniy oksidi SiO_2) - kizelgur kukuniga H_3PO_4 ning yutdirish va uni tabletka shakliga keltirib, keyin $300-400^\circ\text{C}$ haroratda qizdirish orqali olinadi. Fosfat kislotasi kizelgur kukuni bilan bog'lanib tabletka mustahkamligini yetarli darajada bo'ladi, lekin namlik ta'sirida fosfat kislotani yopishqoqligining kamayishi sababli tabletkalarning mustahkamligi tez kamayadi. Katalizatorning taxminiy tarkibi quyidagicha deb qaraladi: $\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Fosfat kislotasi bilan kimyoviy bog'langan bo'lsa, qisman fizikaviy adsorbsiyalangan bo'ladi. «Suyuq fosfat kislotasi» ko'rinishidagi katalizator fosfat kislotasini, kvars yuzasidagi qum yuzasiga kislotani surtilgan plyonkasi hoida bo'ladi. Bunday katalizator suv bilan yuvish va fosfat kislotasini qayta yutdirish bilan osongina regeneratsiya qilinadi. Kvars fraksiyasining maydalagan sari katalizatorning solishtirma yuzasi ortib boraveradi, ammo jarayonni olib borishda esa mayda fraksiyali katalizator qatlamini gidravlik qarshiligi ko'payib ketishi sabab katalizator tayyorlash uchun eng optimal fraksiya 0,7-0,9 mm olinadi. Bu katalizatorni kamchiligi kvars yuzasidan kislotani mexanik olib chiqib ketishidir.

Katalizatorlarni ikkala turini solishtirma yuzasi uncha katta emas - $2-4 \text{ m}^2/\text{g}$ ni tashkil etadi.

Harorat. Sanoat sharoitida qo'llaniladigan interval temperaturasi ($175-245^\circ\text{C}$) reaksiya tezligini aniqlab asosan, miqdor almashinishda aktivlashishi energiyasi $21-31 \text{ kJ/mol}$ ($5-7,5 \text{ kkal/mol}$) ni tashkil etib, temperaturani (haroratni) 175°C dan 245°C gacha oshirganda reaksiya tezligi 3-5 marta oshadi. 130°C dan past harorat propilenning polimerizatsiyasi kuzatilmay, balki fosfat kislotasining efirlari hosil bo'ladi. Haroratni ko'tarilishi bilan polimer karboniy-ionlarning

parchalanishi ehtimolligi oshadi, natijada yuqorida qaynaydigan polimerlarning miqdori kamayadi va katalizatorning fraksion tarkibi yengillashadi. Haroratning ko'tarilishi gidrid-ionining berish reaksiyasi jadallashtirib, oqibatda smolasimon to'yinmagan mahsulotlarni chiqishini ko'paytiradi, u esa katalizatorning yuzasini o'rab oladi, natijada katalizatorning aktivligi kamayadi. Polimerizatning yengil fraksiyasida (taxminan 60°C gacha), yuqori haroratda olinganda dienli uglevodorodlar 1% tashkil etib, yuqori haroratda qaynaydigan dienlar katalizator yuzasida qoladi. Haroratni yuqori qaytarish katalizatorni fosfor bilan ifloslanishi tezlanadi. Atmosfera bosimi ostida kislotani ustida bug'larning qaynashi 0,009% P₂O₅ 221-228% da va 0,05% P₂O₅ 250-259°C tashkil etadi.

Shu sababli jarayonning haroratini 205-220°C dan yuqori ko'tarish befoйда, chunki polimerizatlanish reaksiyasi kuchli ekzotermik bo'lib, hosil bo'lgan issiqlikni tashqariga chiqarishga harakat qilish kerak. Shu maqsadda reaktordagi katalizator qatlamlari orasiga suyuq propanni kirgizish yoki bosim ostida reaktor devorlariga berilayotgan suvni chiqarib turish ancha afzallikka ega bo'ladi, lekin reaktor konstruksiyasi uchun ko'p metil sarflanadi.

Bosim: Propilen va butenlar uchun polimerizatsiyalanish jarayoni harorati kritik haroratdan yuqori bo'lib, ular gaz fazasida bo'ladi. Dimerlar va yuqori polimerlar uchun jarayon harorati kritik temperaturadan pastda boradi. Geksenlarning to'yingan bug' bosimi 225°C da 2MPa (20kg s/sm²) atrofida, ularning parlanish bosimi past ko'rsatgichga ega, bunda gaz fazasida bo'ladi. Odatda xomashyoda propan va butanning miqdori 50% dan kam bo'lmay, geksenlar faqatgina 4MPa (40kg s/sm²) bosimda qisman suyuq fazada bo'ladi. Shuning uchun past bosimlarda suyuq fazani miqdori katalizatorga juda kam bo'lib, smolasimon mahsulotlarning uning yuzasidan yuvilishi yomonlashib, uni tezda dezaktivatsiyalaydi. Bunday hollarda katalizat rangsiz bo'ladi.

Bosimni ko'tarilganda (~6 MPa (60 kgs/sm²)) polimerizatsiyalanish mahsulotlari asosan suyuq fazada va smolasimon moddalar katalizator yuzasidan ajralib katalizatorda erigan holda bo'ladi. Bu katalizatorni xizmat vaqti (2-3 marta) anchagina uzayishiga olib keladi. Katalizatni esa ikkilamchi haydab smolasimon moddalardan tozalanadi.

Jarayonning tezligi asosan diffuziyalash bilan boshqariladi. Bunda reaksiya birinchi tartib bilan borib, reaksiya tezligi olefinlarning parsial bosimiga proporsional ravishda boradi. Jadvalda bosimni ta'siri keltirilgan. Katalizatorning xizmat vaqtini 6,3 MPa (63 kg s/sm²) bosimda uzayishini bir tomonlama bo'lmay, maksimal haroratini pasaytirish, hosil bo'lgan issiqlikni suv bilan sovitish (reaktorni) ham sabab bo'ladi.

Bosimni ko'tarish polimerizatsiyalash jarayonini berilgan darajada (polimer-benzinni og'irlashishiga) olib borishga erishilmaydi, balki temperatura sharoitida polimerdagi karboniy ionlar katta tezlik bilan parchalanish reaksiyasi quyidagi holatda boradi.



Xomashyo etilenning, propilenning, buten — 1 ning va izobutanning protonini o'xshashligi mos ravishda 632, 724, 724, va 783 kJ/mol (151, 173, 173, va 187 kkal/mol) ni tashkil etadi.

Xomashyoda 35% C₃-C₄ olefinlarning polimerizatsiyalash qurilmasining fosfat kislotani katalizatoridagi natijalari

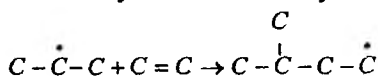
3-jadval

Ko'rsatkichlar	Reaktordagi bosim, MPa		
	17,5	3,5	6,3
Harorat, °C; Reaktorga kirishda.	204	190	204
Reaktordan chiqishda	246	232	213
Olefinlarning o'zgarish darajasi, %.	80	85-90	92
Mahsulotning chiqishi, katalizatorning aktivligini pasayishidan oldin (1 polimerga, kg katalizator)	417	625-1050	1250-1670

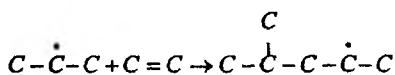
Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, etilenni protonlanishi propilenni va butenlarni protonlanishidan ancha qiyin, izobutan esa propilen va butenga qaraganda oson boradi.

Shunday qilib, etilennning karboniy ionining hosil bo'lishi qiyinchilik bilan borib, uning polimerizatsiyalanishi faqatgina 250°C dan boshlanadi. Yuqori temperaturalarda etilennning polimerizatsiyalanish bilan birga qo'shimcha reaksiyalar borib, olefinli uglevodorodlar bilan birga parafinli, sikloparafinli va aromatik uglevodorodlarning hosil bo'lishiga olib keladi.

Parafinli uglevodorodlar asosan polimerizatning oldingi fraksiyalarida bo'lsa, aromatik uglevodorodlarni esa 325°C dan yuqorida qaynaydigan efir fraksiyalarda bo'lib, u polimerizatni 36-40% ini tashkil etadi. Polimerizatda olefinlar atigi 7% ni tashkil etadi. (jarayon 330°C da olib borilganda). Xomashyodagi etilen, propilen va butenlar oddiy sharoitda polimerizatsiya qilinganda etilenni o'zgarishi uncha yuqori darajada bormaydi. Buni shunday tushuntiriladi,



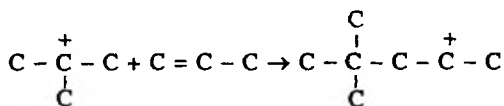
birlamchi ionning hosil bo'lishi endotermik reaksiya turining muhimi bo'lib,



bunda ikkilamchi karboniy ionini hosil qiladi.

Etan-etilenli fraksiyani xomashyo sifatida polimerizatsiyalashda mahsulot porsial bosimini kamayishi (etan va etilen hisobiga), oqibatda katalizatorida suyuq fazani miqdorini kamayishi va uni dezaktivatsiyasini to'lishtiradi. Shuning uchun xomashyoda C₂ uglevodorodlarni bo'lmasligi maqsadga muvofiqdir.

Propilen, n-butenlar va izobutenning alohida polimerizatsiyalanish tezliklari ~ 1:2:10 ga teng bo'ladi. Izobutanni boshqa olefinlar bilan birgalikda polimerizatsiyalanishi tezlashib quyidagi reaksiyalar boradi.



Jarayonning tezligi asosan diffuziyalash bilan boshqariladi. Bunda reaksiya birinchi tartib bilan borib, reaksiya tezligi olefinlarning parsial bosimiga proporsional ravishda boradi. Jadvalda bosimni ta'siri keltirilgan. Katalizatorning xizmat vaqtini 6,3 MPa (63 kg s/sm²) bosimda uzayishini bir tomonlama bo'lmay, maksimal haroratini pasaytirish, hosil bo'lgan issiqlikni suv bilan sovutish (reaktorni) ham sabab bo'ladi.

Bosimni ko'tarish polimerizatsiyalash jarayonini berilgan darajada (polimer-benzinni og'irlashishiga) olib borishga erishilmaydi, balki temperatura sharoitida polimerdagi karboniy ionlar katta tezlik bilan parchalanish reaksiyasi quyidagi holatda boradi.



Xomashyo etilenning, propilenning, buten — 1 ning va izobutanning protonini o'xshashligi mos ravishda 632, 724, 724, va 783 kJ/mol (151, 173, 173, va 187 kkal/mol) ni tashkil etadi.

Xomashyoda 35% C₃-C₄ olefinlarning polimerizatsiyalash qurilmasining fosfat kislotani katalizatoridagi natijalari

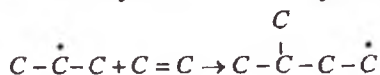
3-jadval

Ko'rsatkichlar	Reaktordagi bosim, MPa		
	17,5	3,5	6,3
Harorat, °C;			
Reaktorga kirishda.	204	190	204
Reaktordan chiqishda	246	232	213
Olefinlarning o'zgarish darajasi, %.	80	85-90	92
Mahsulotning chiqishi, katalizatorning aktivligini pasayishidan oldin (1 polimerga, kg katalizator)	417	625-1050	1250-1670

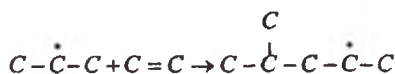
Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, etilenni protonlanishi propilenni va butenlarni protonlanishidan ancha qiyin, izobutan esa propilen va butenga qaraganda oson boradi.

Shunday qilib, etilennning karboniy ionining hosil bo'lishi qiyinchilik bilan borib, uning polimerizatsiyalanishi faqatgina 250°C dan boshlanadi. Yuqori temperaturalarda etilennning polimerizatsiyalanish bilan birga qo'shimcha reaksiyalar borib, olefinli uglevodorodlar bilan birga parafinli, sikloparafinli va aromatik uglevodorodlarning hosil bo'lishiga olib keladi.

Parafinli uglevodorodlar asosan polimerizatning oldingi fraksiyalarida bo'lsa, aromatik uglevodorodlarni esa 325°C dan yuqorida qaynaydigan efir fraksiyalarda bo'lib, u polimerizatni 36-40% ini tashkil etadi. Polimerizatda olefinlar atigi 7% ni tashkil etadi. (jarayon 330°C da olib borilganda). Xomashyodagi etilen, propilen va butenlar oddiy sharoitda polimerizatsiya qilinganda etilenni o'zgarishi uncha yuqori darajada bormaydi. Buni shunday tushuntiriladi,



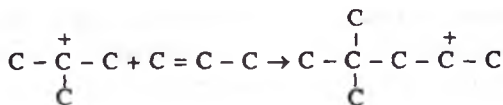
birlamchi ionning hosil bo'lishi endotermik reaksiya turining muhimi bo'lib,

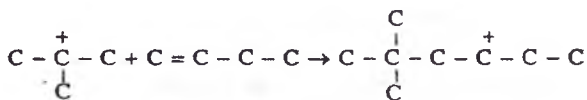


bunda ikkilamchi karboniy ionini hosil qiladi.

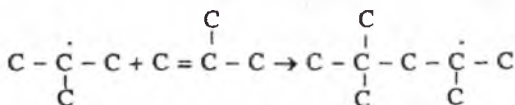
Etan-etilenli fraksiyani xomashyo sifatida polimerizatsiyalashda mahsulot porsial bosimini kamayishi (etan va etilen hisobiga), oqibatda katalizatorida suyuq fazani miqdorini kamayishi va uni dezaktivatsiyasini to'lishtiradi. Shuning uchun xomashyoda C₂ uglevodorodlarni bo'lmasligi maqsadga muvofiqdir.

Propilen, n-butenlar va izobutenning alohida polimerizatsiyalanish tezliklari ~ 1:2:10 ga teng bo'ladi. Izobutanni boshqa olefinlar bilan birgalikda polimerizatsiyalanishi tezlashib quyidagi reaksiyalar boradi.





Bunda mahsulotni ko'p hosil bo'lishi aralash polimerizatsiyalanishi borishidir, xususan geptenlar bilan birga. Shuningdek past temperaturada selektiv polimerizatsiya ko'proq, borishi mumkin, qachonki propilen va n-butenlar aralashmasiga izobutilenni qo'shish natijasida, bunda reaksiya ko'proq foydali energiya bilan boradi.



propilen bilan n-butenlar reaksiyasiga qaraganda, ikkilamchi ion hosil bo'lishi kuzatiladi.

Propilen butenlarning va propilen bilan butenlarning polimerizatsiyasi polimer-benzinni hosil qilib uni oktan soni 82-84 motor va 96-97 tadqiqot usuli bilan tashkil etadi.

Benzinda olefinlar 94% atrofida, 5% parafinlar va sikloparafinlar hamda 1% aromatik va ionli uglevodorodlardan iborat bo'ladi. Bunda parafinli, sikloparafinli va dienli uglevodorodlarni nazorati 60°C gacha qaynashi bilan aromatik uglevodorodlar esa benzin fraksiyasini oxirida chiqadi. Xomashyoda butadienni bo'lishligi xohlanmagan natijalarga olib keladi. Ya'ni mahsulotni smola hosil qilib, uni katalizator yuzasiga kondensatsiyalanishga olib keladi. Xomashyoda erigan kislorod ta'sirida xom smolani hosil bo'lishiga olib keladi. Agar xomashyoda oltingugurt vodorod bo'lsa, polimer benzinda oltingugurtli birikmalar (merkaptanlar) bo'ladi. Xomashyodagi har qanday qo'shimchalarni bo'lishi, uni tozalashda katalizatorni aktivligi kamayib, deaktivatsiyalanadi, undagi kislotalik yo'qoladi. Muvozanat konsentratsiyani saqlab turish uchun fosfat kislotasini miqdorini (3,5-4) 10~2% suv bo'lishi kerak. Xomashyoning bunday namligi suvning suyuq alefinlarda (C₃-C₄) 20-25°C da erishida osongina erishiladi.

Toza alefinli uglevodorod xomashyo, ya'ni parafinsiz olish uchun rektifikatsiyalash qo'shimcha xarajatlar sarflanishiga, hosil bo'lgan issiqlikni tashqariga chiqarishni qiyinligidan polimerizatsiya-

lanish jarayonida propan-propilen fraksiyasi yoki C₃-C₄ fraksiyasini neftkorxonalarining gazlari bilan birgalikda olefin, parafinlar nisbatida ishlatiladi.

Hajmiy tezlik. Reaksiyani to'liq borishini ta'minlash olefinli xomashyoning har tomonlama ikkilamchi reaksiyalarini ahamiyatini oshishi va reaksiya unumdorlik hajmini nisbatan kamayishi bilan bog'liqdir. Shuning uchun azotda olefinli xomashyoning 90% o'zgarishiga erishish uchun hajmiy tezlikni bir maromda ushlab turish taqozo etiladi. U jarayonni bosimiga va temperaturasiga to'g'ridan-to'g'ri bog'lar (to'g'ri proporsional) bo'lib, shu bilan birga katalizator aktivligiga, xomashyodagi olefinlar tarkibiga va konsentratsiyaga ham bog'liqdir. Shulardan kelib chiqqan holda jarayonni 1,7÷ 4 soat⁻¹ hajmiy tezlikda olib boriladi.

TESTLAR

Metilneopentilkarbinol sistematik nomenklaturada qanday nomlanadi?

3,3-dimetilpentanol-2

4,4,4- trimetilbutanol-2

2,2-dimetilpentanol-4

*4,4- dimetilpentanol-2

Ikkilamchi-propil spirti oksidlanishi natijasida qanday modda hosil bo'ladi?

Propandiol

Propilen oksidi

*Propanon

Propion kislotasi

Butandiol-1,3 ni butandiol-2,3 dan qanday reaksiya yordamida farqlash mumkin?

*Oksidlanish

Qaytarilish

Xlorlash

Nitrollash

Sharoitlari yaratilib 1-propanolga kons. vodorod bromid ta'siridan, hosil bo'luvchi mahsulotni ishqorning spirtidagi eritmasi bilan reaksiyasidan hosil bo'luvchi birikmaning nomi qanday?

1-brom propan

n-propil bromid

*Propen

Propin

Tarkibida gidroksil guruhi va qo'shbog' saqlagan to'rtta uglerod atomidan iborat birikmaning nechta izomeri mavjud?

*4

5

yo'q

6

Ko'p atomli spirtlar uchun sifat reaksiya beruvchi reagentlar aralashmasini aniqlang.

*mis sulfat, kaliy gidroksidi
mis sulfat, rux gidroksidi
aluminiy gidroksidi, xlorid kislota
xlorid kislota, kaliy xlorid

Qaysi spirt oksidlanganda metiletilketon hosil bo'ladi?

propanol-1
pentanol-2
pentanol-1
* butanol-2

Qaysi spirt amalda mavjud emas?

siklogeksil
etil
*vinil
allil

Metil va etil spirtlarning molekulararo degidratlanishidan hosil bo'ladigan efirni ko'rsating

dietilefiri
*metiletilefiri
dietilefiri
propil efiri

To'yingan spirtlarda gomologik qatorning nechanchi a'zosidan boshlab izomer hodisasi kuzatiladi?

1
2
*3
4

Quyidagi moddalarning qaysinisi eterifikatsiya reaksiyasi uchun xomashyo bo'la oladi?

metilxlorid
metil-etilefir

aseton

*sirka kislota

Faoliyati fenol sintez qilish bilan bog'liq bo'lgan olimlar kimlar?

Zelinskiy va Vyoller

*Zelinskiy va Vyurs

Butlerov va Vyoller

Butlerov va Vyurs

Quyidagi digloidli birikmalarning qaysilaridan diollar olish mumkin?

vis-dixlor etan va gem-dixloretran

1,1-dixloretran va 2,2-dixlorpropan

*1,2-dixloretran, 1,3-dixloretran va 1,2-dixloretran

2,2-dixlorpropan, 1,2-dixlorpropan va 1,1-dixlorpropan

Aromatik gidroksilhosilalarning dastlabki vakilining nomi?

* fenol

toluol

benzil spirti

o-toluidin

Etil spirtini sirka kislotaga o'tkazish uchun qaysi reagent juftlaridan foydalaniladi?

Magniy va sulfat kislota

Kaliy permanganatning ishqordagi eritmasi

Magniy va o'yuvchi kaliy

*kaliy bixromatning sulfat kislotadagi eritmasi

Izobutil spirtining sistematik nomenklaturadagi nomini aniqlang:

izobutil

2-metil-3-oksipropan

*2-metil-1-propanol

1-oksi-2-metilpropan

Qaysi kislota etil spirti bilan murakkab efir bera olmaydi?

*HCl

HNO₃

H₂SO₄

HCOOH

Sirka kislotasi bilan metil spirtning o'zaro eterifikatsiyasi natijasida hosil bo'ladigan mahsulotning molekula og'irligini aniqlang

37

101

*74

148

Tuzilishida qo'shboq' va gidroksil guruhi saqlagan uchta ugleroddan iborat spirtning nomi:

propil

*allil

propargil

etil

Allil spirti + A → allil xlorid + ortofosfat kislota yuqoridagi reaksiyada «A» modda qanday modda?

*PCl₃

PCl₅

POCl₃

H₃PO₃

Yon zanjirda gidroksil guruhi saqlagan aromatik gidroksilhosilarning dastlabki vakilining nomi:

fenol

*benzil spirti

o-krezol

gidroxinon

Sanoatda metanol quyidagi qaysi reagentlardan foydalanib olinadi?

uglerod monoksid va suv

uglerod dioksid va suv
*uglerod monoksid va vodorod
uglerod va vodorod

Palmitin kislota takribida uglerodlar soni:

6 ta
*16 ta
12 ta
18 ta

Tuzilishida 4 ta uglerod atomi saqlagan to'yinmagan bir asosli karbon kislotalarning izomerlari nechta?

2
*3
5
7

Adipin kislota necha izomeri bor?

3
4
5
*6

To'rtta uglerod atomidan iborat bo'lgan karbon kislota α -uglerodi qo'shbog' saqlaydi. Uning empirik nomi:

*kroton kislota
metakril kislota
akril kislota
adipin kislota

Trans-2-butendikarbon kislota empirik nomi

malein kislota
*fumar kislota
shovul kislota
qahrabo kislota

Grinyar reaktiviga uglerod (II)-oksidi ta'sir ettirib, so'ng vodorod yodid ta'sirida qaytarilganda qanday modda hosil bo'ladi?
spirt

aldegid
*karbon kislota
murakkab efir

Murakkab efirlarni gidrolizlash natijasida qanday moddalar hosil bo'ladi?

karbon kislota va asetal
aldegid va yarimasetal
*karbon kislota va spirt
aldegid va spirt

α -metilpropion kislota etil efirini gidrolizlab qanday modda olinadi?

*2-metilpropan kislota va etil spirti
 α -metilpropanol va etan kislota
etil spirti va izomoy aldegid
propil spirti va sirka kislota

Oksosintez jarayonini amalga oshirish uchun quyidagi reagentlardan qaysilaridan foydalanish zarur bo'ladi?

etil spirti, havo kislorodi
butan, havo kislorodi
psevdo-butilen, havo kislorodi
*1-alken, uglerod oksidi hamda suv bug'i aralashmasi

α -brom-moy kislotaga ishqorning spirtidagi eritmasi ta'sir ettirilganda qanday birikma hosil bo'ladi?

2-oksibutan kislota
propil spirti
1,1-butandiol
*2-buten kislota

Yuqori haroratlarda ($> 450^{\circ}\text{C}$) propilenga xlorid kislota, hosil bo'luvchi mahsulotga kaliy sianid ta'sir ettirilganda uglerodlari soni ortishi kuzatiladi va kislota nitrillari hosil bo'ladi. Ushbu mahsulot (kislota nitrili) gidrolizga uchratilganda hosil bo'ladigan birikmani aniqlang.

izokroton aldegid

3-xlorbutan kislota
*3-buten kislota
moy kislota nitrili

Sanoatda asetilenga suv ishtirokida uglerod (II)-oksidini ta'sir ettirib qanday modda olinadi?

Aseton
*Akril kislota
Vinil sirka aldegidi
2-gidroksipropan kislota

Benzotrikloridni gidrolizlash natijasida qanday modda hosil bo'ladi?

Benzofenon
Asetofenon
Benzil spirti
*Benzoy kislota

Quyidagi namunalar orasidagi eterifikatsiya reaksiyasini ko'rsating.

izomoy kislota + natriy gidroksidi
sirka kislota + ammiak
propion kislota + natriy bikorbanat
*karbon kislota + metanol

1-bosqich: asetinni sianid kislota bilan reaksiyasi; 2-bosqich: hosil bo'lgan mahsulotning kislota muhitida metil spirti bilan reaksiyasidan qaysi qator aralashmasi hosil bo'ladi.

Akril kislota va ammoniy sulfat
*Metakril kislota metilefiri va ammioniy sulfat
Izomoy kislota nitrili va sulfid angidiridi
metiletilketon va sulfat kislota

Propilenga ketma-ket 1) bromid kislota; 2) kaliy sianid; 3) suv; 4) metil spirti ta'siridan oxirgi mahsulot sifatida berilgan qaysi birikma hosil bo'ladi?

2-metilpropan kislota
*2-metilpropan kislota metilefiri

2-brom propan kislota
moy kislota metilefiri

- Mos sharoitlari tanlanib, etanolga ketma-ket: 1) kaliy bromid;**
2) kaliy gidroksidining ishqordagi eritmasi; 3) uglerod dioksidi va
4) suv ta'siridan hosil bo'ladigan oxirgi mahsulotni aniqlang:
propion kislota
metilpropilketon
*etilpropionat
propion kislotaning kaliyli tuzi

Nima uchun nitroniy ioni ambident ion deyiladi?

*ikkita hujum markaziga ega bo'lgani uchun
salvatlangan ion bo'lgani uchun
nitrollovchi reagent bo'lgani uchun
kuchli oksidlovchi sifatida qo'llanilgan uchun

1-butendan 2-nitrobutanga o'tish yo'lini qaysi reagentlar ta'siri ketma-ketligidan foydalanib amalga oshirish mumkin?

kons. nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi; preroksidlar
ishtirokida vodorod bromid ta'sirida

*vodorod yodid; erituvchi – dimetilformamid ishtirokida natriy nitrit ta'sirida

vodorod yodid; kons. nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi;
katalitik gidrirlash orqali

500°C da xlorid kislota ta'siri; so'ng erituvchi – dimetilformamid
ishtirokida natriy nitrit qo'shish orqali

Bromlanishidan (temir katalizatorligida) faqat bitta mono-bromli birikma hosil qiladigan moddaning struktura formulasini aniqlang

n-etilnitrobenzol
*mezitilen
n-metil-fenilennitrometan
2-nitro-1-feniletan

Zanjirida beshta uglerod atomi mavjud. Ushbu zanjirning ikkinchi uglerodi ham metil, ham nitro guruhlari saqlaydi, uning nomi?

- 2-metil-2-nitropentan
- 2-metil-4-nitropentan
- *2-nitro-4-metilpentan
- metilizobutilnitrobutan

Metilatsetilendan 2-nitropropan sintez qilish uchun qaysi jarayonlarni o'tish talab etiladi?

kislota muhitida simob tuzlari ishtirokida gidrotatsiya; fosfor-(V)-xlorid ta'siri; nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi ta'sirida

*nikel katalizatorligida gidrirlash; vodorod bromid ta'siri; aproton erituvchi ishtirokida natriy nitrit ta'sirida

kislota muhitida simob tuzlari ishtirokida gidrotatsiya; nikel katalizatorligida gidrirlash; suyultirilgan nitrat kislota ta'sirida

nikel katalizatorligida gidrirlash; bromid ta'siri; nitrollovchi aralashma ta'siri; nikel katalizatorligida gidrirlash

Beshta ugleroddan iborat uglerod zanjirining ikkinchi uglerodi qo'shbog' va nitroguruh, to'rtinchi uglerodi metil qoldig'i saqlaydi. Uning nomi:

- 3-metil-5-nitro-2-penten
- dimetilizonitropropiletlen
- *2-nitro-4-metil-2-penten
- 2-nitro-2-metil-2-penten

Uglerodlari soni to'rtta bo'lgan mono-nitro-uglevodorodning izomerlari sonini aniqlang:

- 3
- *4
- 5
- 6

1-bosqich benzolga temir katalizatorligida brom ta'siri; 2-bosqich hosil bo'lgan mahsulotga nitrolovchi aralash ta'siri; 3-bosqich temir katalizatorligida xlor ta'siri; 4-bosqich 100°C haroratda o'yuvchi ishqorning suvli eritmasi ta'siridan olinadigan mahsulotning nomi...

- o-dinitrobenzol
- o-nitrofenol
- *m-nitrofenol
- fenol

simmetrik-trinitrotoluol uchun yana qanday nomi mavjud?

- 1,3,5-trimetil-2-nitrobenzol
- *2,4,6-trinitro-1-metilbenzol
- 1,2,3-trinitro-4-metilbenzol
- 1,2,3-trimetil-4-nitrobenzol

1-bosqich toluolga yorug'likda xlor ta'siri; 2-bosqich hosil bo'lgan mahsulotga erituvchi ishtirokida natriy nitrat ta'siri; 3-bosqich nitrolovchi aralashma ta'siri; 4-bosqich nikel katalizatori ishtirokida gidrirlashdan hosil bo'luvchi mahsulotning nomi...

- *3-nitrosiklogeksilnitrometan
- p-toluidin
- m-nitrofenilnitrometan
- 4-nitrosiklogeksilnitrometan

Ishqorning suvdagi eritmasi bilan tuz hosil qilmaydigan uglerodlari soni beshta bo'lgan nitrobirikmani aniqlang:

- 1-nitro-2,2-dimetilpropan
- *2-nitro-2-metilbutan
- 2-nitro-3-metilnitrobutan
- 3-nitropentan

Dimetiletilamin uchun berilgan xalqaro nomlardan qaysi biri mos keladi

- N,N-dietilaminoetan
- N,N -dimetilaminometan
- * N,N -dimetilaminoetan
- N-metil-N-metil-diaminoetan

1-bosqich toluolga yorug'likda xlor ta'siri; 2-bosqich hosil bo'lgan mahsulotga erituvchi ishtirokida natriy nitrat ta'siri; 3-bosqich temirga xlorid kislota ta'siridan ajraluvchi vodorod yordamida gidrirlashdan hosil bo'luvchi mahsulotning nomi...

*benzilamin

1-amino-3-metilsiklogeksan

p-toluidin

m-nitrofenilaminometan

1-butendan 2-nitrobutanga o'tish yo'lini qaysi reagentlardan foydalanib amalga oshirish mumkin?

natriy nitrat ta'siri, so'ng platina katalizatorligida gidrirlash

*platina ishtirokida gidridlash, so'ngra nitrollovchi aralashma ta'sir ettirish

galogen ta'siri, so'ngra natriy nitrat ta'sirida nitrollash

nitrollovchi aralashma, so'ngra galogenlash

Metiletil-n-propilamin uchun sistematik nomenklaturadagi nom

N-metil-N-propilaminoetan

N-etil-N-propilaminometan

*N-metil-N-etil-1-aminopropan

N,N-metiletilpropilamin

Quyidagi jarayonlarning qaysi biridan to'yinmagan nitro-birikma olish mumkin?

Izobutanga suyultirilgan nitrat kislota ta'siridan

Erituvchi ishtirokida 1,2-dibrompropanga natriy nitrit ta'siri

*3-nitro-1-propanolni kislota ishtirokida qizdirish

3-nitropropan kislotani dekarboksillash

1-bosqich benzolga temir (III)-xlorid ishtirokida brom ta'siri; 2-bosqich hosil bo'lgan mahsulotga erituvchi ishtirokida natriy nitrit, so'ngra; 3-bosqich temir (III)-xlorid ishtirokida xlor ta'siridan hosil bo'luvchi mahsulotning nomi...

brombenzol

nitrobenzol

1-nitro-3-brombenzol

*1-nitro-3-xlorbenzol

Dimetilaminobenzol uchun mos keladigan nomni aniqlang.

*N,N-dimetilanilin

N-metil-N-fenilaminometan

N-fenil-N-metilaminobenzol

N,N-difenilaminometan

Quyidagi qaysi jarayon orqali uchlamchi nitrobirikma hosil qilish mumkin?

* 2-metilbutanga natriy nitrit ta'sirida

2-etilbutanga natriy nitrit ta'siridan

γ -nitropropanolni qizdirish orqali

bromdinitrometanni nitrollash orqali

2-butendan 2-aminobutanga o'tish uchun berilgan qaysi reagentlarni ketma-ket ta'sir ettirish kerak:

nitrat kislota, vodorod bromid, vodorod nikel katalizatorligida

vodorod bromid, vodorod nikel katalizatorligida, nitrat kislota

natriy nitrit, vodorod nikel katalizatorligida

*xlorid kislota, natriy nitrit, vodorod nikel katalizatorligida

1-butanoldan 2-nitrobutan olish uchun qaysi jarayonlar amalga oshirilish zarur bo'ladi?

*degidrotatsiya; gidrohalogenlash; nitrollash

degidrotatsiya; gidroliz; nitrollash

gidrirlash; nitrolash; gidrirlash

nitrollash; gidrirlash; alkillash

Propilenni peroksidlar ishtirokida gidrohalogenlab, hosil bo'lgan mahsulot nitrollandi. Hosil bo'lgan nitrobirikmaga formaldegid ta'sir ettirilganda qanday birikma hosil bo'ladi?

*dimetiloletilnitrometan

N,N-dimetilolaminopropan

2,2-dimetilol-1-nitropropan

N,N-dimetilaminopropan

Ammiakdagi bir yoki bir necha vodorod atomlarini uglevodorod qoldiqlari egallagan birikmalarga deyiladi.

*aminobirikmalar

ammoniy birikmalari
amidlar
aminokislotalar

Quyida keltirilgan birikmalardan birlamchi aminabirikmani aniqlang va xalqaro nomenklatura bo'yicha nomini ayting.

dietilamin
*izopropilamin
metiletilizopropilamin
dimetilanilin

Tetrametilendiaminning sistematik nomenklaturadagi nomi

*1,4-diaminobutan
1,1-diaminobutan
1,2-diaminobutan
1,3-diaminobutan

Quyida keltirilgan qaysi reaktivlar asosida benzaldegidan benzilamin hosil qilish mumkin:

natriygipobromid, natriy ishqori
suv, ammiak
* vodorod, ammiak
metanol vodorodxlorid

Quyida keltirilgan qaysi birikma bilan etilamin reaksiyaga kirishadi?

natriy gidroksid
natriy xlorid
*suv
kaliykarbonat

Quyida keltirilgan qaysi jarayon orqali izopropilaminni sintez qilish mumkin?

izosianidni qaytarish
*amidlarni Gofman usulida dekstruksiyasi
alkilaminni alkillash
dilalkilamin tuzlariga NaON ning ta'siri

1-bosqichda benzolni nitrollab; 2-bosqich hosil bo'lgan mahsulotni qaytarib, so'ngra; 3-bosqich hosil bo'lgan mahsulot sirka kislota ta'sir ettirib; 4-bosqichda metanol ta'sir ettirib, so'ngra gidrolizga uchratilganda hosil bo'ladigan moddani aniqlang.

benzilamin
metilaminobenzrol
N-metilasetanilid
n-toluidin

Quyidagi o'zgarishlarni qaysi biridan m-toluidin hosil qilish mumkin:

benzolni metillash; nitrollash; nitroguruh bo'yicha gidrirlash
benzolni nitrolash; metillash; nitroguruh bo'yicha gidrirlash
*benzolni metillash; galogenlash; ammiak ta'siri
benzolni xlrlash; metilaminlash; ishqoriy gidroliz

Ikkilamchi butil-aminning sistematik nomenklaturadagi nomni aniqlang:

N-metilaminopropan
izobutilamin
2-etilaminoetan
*2-aminobutan

Quyidagi qaysi kimyoviy o'zgarishlar natijasida benzilamin hosil bo'lmaydi:

Benzoaldegid ga gidroksamin ta'siri, so'ngra gidrirlash
*Benzilizosianatni gidrirlash
Ammiakni benzil spirti bilan alkillash
Xlorbenzolga kaliy sianid ta'siri, so'ngra gidrirlash

Anilindagi amino guruh sirka anhidridi yordamida aminoguruh bo'yicha himoyalandi, so'ngra nitrolanib, gidrolizga uchratildi. Hosil bo'lgan mahsulot diazotrlanishidan va yana gidrolizlanishidan qanday birikma hosil bo'ladi?

o-nitrofenol
p-nitrofenildiazoniy sulfokislota
o-oksianilin
p-oksianilin

Spirtlarning karbon kislotalar bilan o‘zaro murakkab efir hosil qilish reaksiyasiga jarayoni deyiladi.

- *eterifikatsiya
- rektifikatsiya
- izomerlanish
- qayta guruhlanish

Metilqahrabo kislotani sistematik nomenklaturadagi nomini aniqlang:

- propandikarbon kislota
- metiletandikarbon kislota
- 2-metilpropandikarbon kislota
- *2-metilbutandikarbon kislota

Malon kislota dietilefiriga natrietat ta’sir ettirildi. Hosil bo‘luvchi mahsulotga uchlamchi butilxlorid ta’sir ettirildi. Ayni birikma gidrolizga uchratilib qizdirilishidan hosil bo‘luvchi birikmani aniqlang:

- 2-metilbutan kislota
- 2-metilpropan kislota
- izopropilmalon kislota
- *3-metilbutan kislota

Metilmalon kislot qizdirilganda quyida keltirilgan birikmalardan qaysi biri hosil bo‘ladi?

- *sirka kislota
- shavul kislota
- malon kislota
- propion kislota

Organik kimyo nimani o‘rganadi?

- uglerodlar kimyosini
- vodorodlar kimyosini
- *uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosini
- uglevodlar kimyosini

Tabiiy gazning asosini tashkil kiluvchi uglevodorodni aniqlang.

propan
etan
*metan
butan

Kolbe reaksiyasi bilan etan olish uchun qanday kislotaning natriyli tuzini olish kerak?

moy kislota
chumoli kislota
*propion kislota
sirka kislota

Vyurs reaksiyasi . . . ga asoslangan.

* alkilgalogenidlarga natriy metalli ta'sir ettirish

Metanni termik qayta ishlash

Alkilgalogenidlarga ishqorning spirdagi eritmasini ta'sir ettirishga

Alkanlarni nitrolash

Butanni krekinglashda hosil bo'ladigan uglevodorodlar:

metan, etilen
*etan, etilen
etan, propilen
metan, butilen

Propanga suyultirilgan nitrat kislota ta'siridan qanday birikma hosil bo'ladi?

1-nitrobutan
*2-nitropropan
nitroetan
2-metil-2nitropropan

Siklopropanga vodorodbromid ta'siridan hosil bo'luvchi mahsulotni aniqlang.

bromsiklopropan
*propil-bromid
1,3-dibrompropan
butilbromid

1,2-dibrombenzolga quyidagi empirik nomlardan qaysi biri mos keladi?

toluol

*o-ksilol

m-ksilol

stirol

Tarkibida 7 ta uglerod atomi bo'lgan alkenlarning izomerlari soni nechta?

5 ta

6 ta

3 ta

*9 ta

1. Дияров И.Н. и др. «Химия нефти» руководство к лабораторным занятиям. – Ленинград: «Химия», 1990.
2. Основы химической технологии. Учеб. под ред Мухленова И.П. Теоретич. основы, 4-е изд. – М.: Выс. шк., 1991, 463 с.
3. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. в 2-х кн.: Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. – М.: Химия, 1995, 400 с.
4. Страна мира, цифры и факты. Справочник, 2000, 206 с.
5. Соколов Р.С. Химич. технология т.1. – М.: Владос, 2000.
6. Соколов Р.С. Хим технология, т 2. – М.: Владос, 2000.
7. Мановян А.К. «Технология первичной переработки нефти и природного газа». – Москва: «Химия», 2001. 568 с.
8. Первая Российская конференция по технологиям нефтепереработки. Документация конференции. Москва, 25–27 сентября 2001.
9. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: учеб.- метод. комплекс. Ч.1. Курс лекций/ сост. и общ. ред. С.М. Ткачева.- Новополюк : ПГУ, 2006, 392 с.
10. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп-бизнес». -М., 2001, 244 с.
11. Доналд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М., 2001, 416 с.
12. Справочник современных нефтехимических процессов. Нефтегазовые технологии, №3, 2001.
13. Щелкачев В.Н. Отчественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. -М.: Недр, 2002, 132 с.

14. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002, 672 с.
15. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: Агар, 2003, 320 с.
16. Материалы 4-ой конференции по технологиям нефтепереработки России и стран СНГ. Москва, сентябрь 2004.
17. Голубева И.А., Григорьева Н.А., Жагфаров Ф.Г. Практикум по газохимии: Учебн. пособие/Под ред. А.Л. Лapidуса. – М.: РГУ нефти и газа, 2004, 143 с.
18. 1. А.Л. Лapidус, И.А. Голубева, Ф.Г. Жагфаров. Газохимия. Ч.1. Первичная переработка углеводородных газов. –М.: ГРУ Нефти и газа им. И.М Губкина, 2005, 256 с.
19. 2. А.Л. Лapidус, И.А. Голубева, Ф.Г. Жагфаров. Газохимия. Ч.II. первичная переработка углеводородных газов. –М.: ГРУ Нефти и газа им. И.М Губкина, 2005, 280 с.
20. S.M. Turobjonov, O.G'.Azimov, B.O. Obidov. Neftkimyoviy sintez asoslari. O'quv qo'llanma. –Toshkent: ToshDTU, 2005, 162 b.
21. S.M. Turobjonov, O.G'.Azimov, B.O. Obidov. Kimyoning maxsus boblari. O'quv qo'llanma, -Toshkent: ToshDTU, 2007, 116 b.
22. O.G'.Azimov, X.S. Tojimumamedov, U.Ch. Axmedov. Neft kimyosi asoslari. O'quv qo'llanma. –Toshkent: Universitet, 2013, 224 b.
23. <http://www.muotr.ru/newht>
24. <http://www.softline.ua/pr>
25. <http://www.chem.msu.su/ru>
26. <http://chem.kstu.ru/butlerov>
27. <http://goodgoods.ru/shop/book.html>
28. <http://knorus.ru/cgi-bin/book>.
29. <http://www.u-g.ru>

30. <http://www.gubkin.ru/>
31. <http://www.samgtu.ru/>
32. <http://www.muotr.ru/>
33. <http://grid.ecoinfo.ru/>
34. <http://db.icsti.su/>
35. <http://old.gubkin.ru/chem>
36. Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (<http://www.novapdf.com>)
37. www.google.ru
38. www.yandex.com
39. www.rambler.com

Soʻz boshi	3
Neftkimyo sanoati. Vujudga kelish tarixi va rivojining asosiy yoʻnalishlari.....	5
Neftkimyoviy sintez uchun xomashyo ishlab chiqarish...	12
1. Neftkimyoviy sintez xomashyolarining asosiy manbalari	
1.1. Neft yoʻldosh gazlar.....	13
1.2. Gaz benzini.....	14
1.3. Tabiiy gaz.....	15
1.4. Gaz kondensati konlarining suyuq va gaz holatdagi uglevodorodlari.....	16
1.5. Neftni qayta ishlash zavodlari	18
1.6. Suyuq neft mahsulotlari (distillatlar va qoldiqlar)	18
1.7. Uglevodorod xomashyosiga qoʻyilgan talablar.....	19
2. Parafin uglevodorodlar	
2.1. Gaz holatdagi parafin uglevodorodlar.....	20
2.2. Suyuq parafin uglevodorodlar.....	21
2.3. Toʻgʻri zanjirli parafin uglevodorodlarni ajratib olish usullari.....	22
2.4. Suyuq parafin uglevodorodlarni qoʻllanilishi.....	23
2.5. Qattiq parafin uglevodorodlar.....	23
3. Olefin uglevodorodlar	
3.1. Gaz holidagi olefin uglevodorodlar.....	24
3.2. Gaz holidagi olefin uglevodorodlarni olish usullari.....	25
3.3. Neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari.....	25
3.4. Gaz holidagi olefinlarni olishning maxsus usullari.....	26
3.5. Piroliz jarayonlar sanoat qurilmasi.....	29
3.6. Gaz holidagi uglevodorodlardan olefinlarni ajratib olish	32
3.7. Xom ashyoni neftkimyoviy jarayonlarga tayyorlash.....	32
3.8. Mexanik qoʻshimchalardan tozalash.....	32
3.9. Qoʻlansa hidli kimyoviy birikmalardan tozalash.....	33
3.10. Gazlarni quritish.....	34
3.11. Gazlarni tarkibiy qismlarga ajratish.....	35
3.12. Kompresion usul.....	36
3.13. Sorbsion usul.....	36
3.14. Quyi temperaturali rektifikatsiya.....	37

3.15.	Kombinasiyalangan usullar.....	38
3.16.	Gaz holiday olefinlarni qo'llanilishi.....	38
3.17.	Suyuq olefin uglevodorodlar.....	38
4. Diolefin uglevodorodlar		
4.1.	Butadien olishning asosiy sanoat usullari	39
4.2.	Butadienni etil spirtidan olish	39
4.3.	Butanni degidriqlash.....	40
4.4.	Butanni ikki bosqichli degidriqlash.....	40
4.5.	Butanni degidriqlab n-butilenlarni olish.....	40
4.6.	n-butilenlarni degidriqlash	42
4.7.	n-butanni bir bosqichda degidriqlash (Gudri metodi) ...	43
4.8.	Pirolizda olinadigan C ₄ -fraksiyadan butadienni ajratish.	44
4.9.	Izopren ishlab chiqarish.....	44
4.10.	Izopentanni bir bosqichda degidriqlash usuli.....	45
4.11.	Izopentanni degidriqlashni ikki bosqichli usuli.....	45
4.12.	Izobutilen va formal'degiddan izopren olish.....	46
5. Asetilen ishlab chiqarish		
5.1.	Kalsiy karbiddan asetilen olish.....	47
5.2.	Uglevodorod xomashyosidan asetilen olish usullari.....	47
5.3.	Asetilenni ajratib olish usullari.....	49
6. Aromatik uglevodorodlar		
6.1.	Neft xomashyosidan aromatik uglevodorodlarni ajratib olish usullari.....	50
6.2.	Yengil neft distillatlaridan aromatik uglevodorodlarni ajratib olish.....	51
6.3.	Katalitik riforming.....	51
6.4.	Yuqori aromatlantirilgan distillatlar va alkilaromatik uglevodorodlarni dealkillash.....	52
6.5.	To'g'ridan-to'g'ri haydalgan va ikkilamchi distillatlarni pirolizi.....	53
6.6.	Parafinlarni halqalash.....	53
6.7.	Aromatik uglevodorodlarni ajratish va ajratib olish	54
6.8.	Azeotrop haydash.....	54
6.9.	Selektiv ekstraksiya	54
6.10.	Ekstraktiv distillatsiya.....	56
6.11.	Ksilollarni ajratib olish.....	57
6.12.	Alkilaromatik uglevodorodlarni olish.....	58

7. Naften uglevodorodlar

7.1.	Siklogeksanni tor benzin fraksiyalari (68-85°C) dan ajratib olish.....	59
7.2.	Benzolni gidrirlab siklogeksan ishlab chiqarish.....	60
8. Kislorod saqllovchi mahsulotlar ishlab chiqarish		
8.1.	Uglevodorodlarni oksidlash.....	61
8.2.	Parafin uglevodorodlarni oksidlash.....	62
8.3.	Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlash.....	62
8.4.	Metanni oksidlash.....	62
8.5.	Propan va butanni oksidlash.....	64
8.6.	Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlab olingan mahsulotlarni asosiy qayta ishlash yo'nalishlari.....	65
8.7.	Suyuq parafin uglevodorodlarni oksidlab spirtlar olish.....	65
8.8.	Suyuq parafinlarni oksidlab spirtlar ishlab chiqarish prinsiplial texnologiyasi.....	67
8.9.	Qattiq parafin uglevodorodlarni sintetik yog' kislotalarga (SYOK) oksidlash	68
8.10.	Sintetik yog' kislotalarni ishlab chiqarish.....	68
8.11.	Olefin uglevodorodlarni oksidlash.....	71
8.12.	Olefin oksidlarini olish.....	71
8.13.	Etilen oksidini olish.....	71
8.14.	Etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash.....	71
8.15.	Etilen oksidini xlogidrin usuli bilan olish.....	72
8.16.	Propilen oksidi olishning turli usullari.....	73
8.17.	Propilen oksidini etilbenzoldan olish usuli.....	74
8.18.	Olefinlarni aldegidlar va ketonlargacha oksidlash.....	75
8.19.	Metil guruhi qiyofasini o'zgartirib olefinlarni oksidlash.....	77
8.20.	Akrolein ishlab chiqarish.....	78
8.21.	Allil spirti olish.....	78
8.22.	Propilenni oksidlab, ammonoliz qilib akrilonitril olish..	78
8.23.	Aromatik uglevodorodlarni oksidlash.....	81
8.24.	Malein anhidridini turli usullar bilan olish.....	81
8.25.	Ftal anhidridini turli usullar bilan olish.....	81
8.26.	Tereftal kislotasini turli usullar bilan olish.....	82
8.27.	Fenol va aseton olishning kumol usuli.....	84
8.28.	Izopropilbenzolni oksidlab fenol va aseton olish texnologiyasi.....	86

8.29.	Fenol olishning boshqa usullari.....	87
8.30.	Naften uglevodorodlarni oksidlash.....	88
8.31	Siklogeksanni oksidlab adipin kislota olish jarayonlari..	88
9. Spirtlar ishlab chiqarish		
9.1.	Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyasi	90
9.2.	Jarayonga texnologik sharoitlarning ta'siri.....	91
9.3.	Temperaturaning ta'siri.....	91
9.4.	Bosimning ta'siri.....	92
9.5.	Suvning etilenga nisbatini ta'siri.....	92
9.6.	Boshqa faktorlar ta'siri.....	93
9.7.	Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya qilib etil spirti olish texnologiyasi	94
9.8.	Olefinlarni sulfat kislota yordamida gidratatsiyasi.....	95
9.9.	Olefinlarni gidratatsiyasi jarayoni bosqichlari.....	96
9.10.	Izopropil spirti ishlab chiqarish texnologiyasi.....	99
9.11.	Asosiy apparatlar.....	101
9.12.	Oksosintez usuli bilan spirtlar olish.....	101
9.13.	Oksosintez jarayoniga ta'sir etuvchi faktorlar	102
9.14.	Reaksiya uchun xomashyo.....	102
9.15.	Katalizatorlar	102
9.16.	Temperatura, bosim.....	103
9.17.	Uglerod (II) oksidi (CO) va vodorod (H ₂) nisbati.....	103
9.18.	Katalizatorni kiritish sxemasi.....	104
9.19.	Katalizatorni regeneratsiya qilish usullari.....	104
9.20.	Spirtlarni aluminiyorganik birikmalar asosida olish.....	105
9.21.	Ikki atomli spirtlarni olish.....	106
9.22.	Etilenglikol olish usullari.....	106
9.23.	Etilenglikol ishlab chiqarish uchun ilk mahsulotlarni olish.....	107
9.24.	Sintetik glitserin ishlab chiqarish.....	107
9.25.	Propilendan allil xlorid orqali glitserin olish usullari ...	109
9.26.	Propilendan akrolein orqali glitserin olish usullari.....	110
9.27.	Spirtlarni qo'llanilishi.....	110
	Ilovalar.....	111
	Foydalanilgan adabiyotlar	141

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Нефтехимическая промышленность. История возникновения и основные направления развития	5
Производство сырья для нефтехимического синтеза	12
1. Основные источники сырья нефтехимического синтеза	
1.1. Попутные нефтяные газы.....	13
1.2. Газовый бензин.....	14
1.3. Природный газ.....	15
1.4. Жидкие и газообразные углеводороды газоконденсатных месторождений.....	16
1.5. Газы нефтеперерабатывающих заводов.....	18
1.6. Жидкие нефтепродукты (дистилляты и остатки).....	18
1.7. Требования предъявляемые к жидким нефтепродуктам.....	19
2. Парафиновые углеводороды	
2.1. Газообразные парафиновые углеводороды.....	20
2.2. Жидкие парафиновые углеводороды.....	21
2.3. Методы выделения парафиновых углеводородов нормальной цепью.....	22
2.4. Применение жидких парафиновых углеводородов.....	23
2.5. Твердые парафиновые углеводороды.....	23
3. Олефиновые углеводороды	
3.1. Газообразные олефиновые углеводороды.....	24
3.2. Методы получения газообразных олефиновых углеводородов.....	25
3.3. Процессы деструктивной переработки нефти	25
3.4. Специальные методы получения газообразных олефинов.....	26
3.5. Промышленные установки процессов пиролиза.....	29
3.6. Выделение олефинов из газообразных углеводородов	32
3.7. Подготовка сырья к нефтехимическим процессам....	32
3.8. Очистка от механических примесей.....	32
3.9. Очистка от нежелательных примесей.....	33
3.10. Осушка газов.....	34

3.11.	Разделение газов.....	35
3.12.	Компрессионный метод.....	36
3.13.	Сорбционный метод.....	36
3.14.	Низкотемпературная ректификация.....	37
3.15.	Комбинированные методы.....	38
3.16.	Применение газообразных олефинов.....	38
3.17.	Жидкие олефиновые углеводороды.....	38
4. Диолефиновые углеводороды		
4.1.	Основные промышленные методы получения бутадиена	39
4.2.	Получение бутадиена из этилового спирта	39
4.3.	Дегидрирование бутана.....	40
4.4.	Двухстадийное дегидрирование бутана.....	40
4.5.	Получение н-бутиленов дегидрированием бутана.....	40
4.6.	Дегидрирование н-бутиленов	42
4.7.	Одностадийное дегидрирование н-бутана (метод Гудри)	43
4.8.	Выделение бутадиена из С ₄ фракций, получаемого пиролизом.....	44
4.9.	Производство изопрена.....	44
4.10.	Одностадийный метод дегидрирования изопен- тана.....	45
4.11.	Двухстадийный метод дегидрирования изопен- тана.....	45
4.12.	Получение изопрена из изобутилена и формаль- дегида.....	46
5. Производство ацетилена		
5.1.	Получения ацетилена из карбида кальция.....	47
5.2.	Получения ацетилена из углеводородного сырья	47
5.3.	Методы выделения ацетилена.....	49
6. Ароматические углеводороды		
6.1.	Методы выделения ароматических углеводородов из нефтяного сырья.....	50
6.2.	Выделение ароматических углеводородов из легких нефтяных дистиллятов.....	51
6.3.	Каталитический риформинг.....	51
6.4.	Деалкилирование высокоароматизированных дис- тиллятов и алкилароматических углеводородов.....	52

6.5.	Пиролиз прямогонных и вторичных дистиллятов.....	53
6.6.	Циклизация парафинов.....	53
6.7.	Разделение и выделение ароматических углеводородов.....	54
6.8.	Азеотропная перегонка.....	54
6.9.	Селективная экстракция.....	54
6.10.	Экстрактивная дистилляция.....	56
6.11.	Выделение ксилолов.....	57
6.12.	Получение алкилароматических углеводородов.....	58

7. Нафтеновые углеводороды

7.1.	Выделение циклогексана из узких фракций бензина (68-85 ⁰ С).....	59
7.2.	Производство циклогексана гидрированием бензола.....	60

8. Производство кислородосодержащих продуктов

8.1.	Окисление углеводородов.....	61
8.2.	Окисление парафиновых углеводородов.....	62
8.3.	Окисление низших парафиновых углеводородов.....	62
8.4.	Окисление метана.....	62
8.5.	Окисление пропана и бутана.....	64
8.6.	Основные направления переработки продуктов, полученных окислением низших парафиновых углеводородов.....	65
8.7.	Плучение спиртов окислением жидких парафиновых углеводородов	65
8.8.	Технология производства спиртов окислением жидких парафинов.....	67
8.9.	Окисление твердых парафиновых углеводородов в синтетически - жирные кислоты (СЖК).....	68
8.10.	Производство синтетически-жирных кислот.....	68
8.11.	Окисление олефиновых углеводородов.....	71
8.12.	Получение окиси олефинов.....	71
8.13.	Получение окиси этилена.....	71
8.14.	Прямое окисление этилена.....	71
8.15.	Получение окиси этилена хлоргидринным методом.....	72
8.16.	Различные методы получения окиси пропилена.....	73
8.17.	Метод получения окиси пропилена из этилбензола...	74

8.18.	Окисление олефинов в альдегиды и кетоны.....	75
8.19.	Окисление олефинов по метильной группе.....	77
8.20.	Производства акролеина.....	78
8.21.	Получение аллилового спирта.....	78
8.22.	Получение акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена.....	78
8.23.	Окисление ароматических углеводов.....	81
8.24.	Получение малеинового ангидрида различными методами.....	81
8.25.	Получение фталевого ангидрида различными методами.....	81
8.26.	Получение фталевой кислоты различными методами.....	82
8.27.	Кумольный метод получения фенола и ацетона.....	84
8.28.	Технология получения фенола и ацетона окислением изопропилбензола.....	86
8.29.	Другие методы получения фенола.....	87
8.30.	Окисление нафтеновых углеводов.....	88
8.31	Процессы получения адипиновой кислоты окислением циклогексана.....	88

9. Производство спиртов

9.1.	Прямая гидратация этилена	90
9.2.	Влияние технологических параметров на процесс.....	91
9.3.	Влияние температуры.....	91
9.4.	Влияние давления.....	92
9.5.	Влияние соотношения воды к этилену.....	92
9.6.	Влияние других факторов.....	93
9.7.	Технология получения этилового спирта прямой гидратацией этилена.....	94
9.8.	Гидратация олефинов серной кислотой.....	95
9.9.	Стадии процесса гидратации олефинов.....	96
9.10.	Технология производства изопропилового спирта.....	99
9.11.	Основные аппараты.....	101
9.12.	Получение спиртов методом оксосинтеза.....	101
9.13.	Факторы, влияющие на процесс оксосинтеза.....	102
9.14.	Сырье для реакции.....	102
9.15.	Катализаторы	102
9.16.	Температура, давление.....	103

9.17. Соотношение СО и Н ₂	103
9.18. Схема ввода катализатора.....	104
9.19. Методы регенерации катализатора.....	104
9.20. Получение спиртов на основе алюмоорганических соединений.....	105
9.21. Получение двухатомных спиртов.....	106
9.22. Методы получения этиленгликоля.....	106
9.23. Получение исходных продуктов для производства этиленгликоля.....	107
9.24. Производство синтетического глицерина.....	107
9.25. Методы получения глицерина из пропилена с помощью хлористого аллила	109
9.26. Методы получения глицерина из пропилена через акролеин.....	110
9.27. Применение спиртов	110
Литература	141

CONTENTS

PREFACE	3
The petrochemical industry. History of occurrence and the basic directions of development	5
Manufacture of raw materials for petrochemical synthesis	12
1. The basic sources of raw materials of petrochemical synthesis	
1.1. Passing oil gases.....	13
1.2. Gas gasoline.....	14
1.3. Natural gas.....	15
1.4. Liquid and gaseous hydrocarbons of gas -condensate deposits.....	16
1.5. Gases of oil refining factories.....	18
1.6. Liquid mineral oil (distillates and the rests).....	18
1.7. Requirements shown to liquid mineral oil.....	19
2. Paraffin hydrocarbons.	
2.1. Gaseous paraffin hydrocarbons.....	20
2.2. Liquid paraffin hydrocarbons.....	21
2.3. Methods of allocation of paraffin hydrocarbons by normal chain.....	22
2.4. Application of liquid paraffin hydrocarbons.....	23
2.5. Firm paraffin hydrocarbons.....	23
3. Olifine hydrocarbons	
3.1. Gaseous. Olifine hydrocarbons	24
3.2. Methods of reception gaseous olifine hydrocarbons...	25
3.3. Processes of destructive oil refining	25
3.4. Special methods of reception gaseous olifines.....	26
3.5. Plants of processes of pyrolysis.....	29
3.6. Allocation of olifines from gaseous hydrocarbons	32
3.7. Preparation of raw materials for petrochemical processes.....	32
3.8. Clearing of mechanical impurity.....	32
3.9. Clearing of undesirable impurity.....	33
3.10. Drying of gases.....	34
3.11. Division of gases.....	35
3.12. Compressional method.....	36

3.13.	Method of absorbtion.....	36
3.14.	Low temperature rectification.....	37
3.15.	The combined methods.....	38
3.16.	Application of gaseous olifines.....	38
3.17.	Liquid olifine hydrocarbons.....	38
4. Diolifine hydrocarbons		
4.1.	The basic industrial methods of reception of butadiene	39
4.2.	Reception of butadien from ethyl spirit	39
4.3.	Dehydration of butane.....	40
4.4.	Two-phasic dehydration of butane.....	40
4.5.	Reception of n-butylene by dehydration of butane.....	40
4.6.	Dehydration of n-butylene	42
4.7.	One-phasic dehydration of n-butane (method of Gudri)	43
4.8.	Allocation of butadien from C ₄ the fractions, received by pyrolysis.....	44
4.9.	Manufacture of isoprene.....	44
4.10.	One-phasic method of dehydration of isopentan.....	45
4.11.	A two-phasic method of dehydration of isopentan.....	45
4.12.	Reception of isopren from isobutylene and formaldehyde.....	46
5. Acetylene manufacture		
5.1.	Receptions of acetylene from calcium carbide.....	47
5.2.	Receptions of acetylene from hydrocarbonic raw materials.....	47
5.3.	Methods of allocation of acetylene.....	49
6. Aromatic hydrocarbons		
6.1.	Methods of allocation of aromatic hydrocarbons from oil raw materials.....	50
6.2.	Allocation of aromatic hydrocarbons from easy oil distillates.....	51
6.3.	Catalytic reforming.....	51
6.4.	Dealkillation of highly flavoured distillates and alkilaromatic hydrocarbons	52
6.5.	Pyrolysis of directly flowing and secondary distillates.	53
6.6.	Cyclisation of paraffins.....	53
6.7.	Division and allocation of aromatic hydrocarbons.....	54
6.8.	Aseotropic distillation.....	54

6.9.	Selective extraction	54
6.10.	Extractional distillation.....	56
6.11.	Allocation of ksilols.....	57
6.12.	Reception of alkilaromatic hydrocarbons.....	58

7. Naphtha hydrocarbons

7.1.	Allocation of cyclohexane from narrow fractions of gasoline (68-85 ⁰ C).....	59
7.2.	Manufacture of cyclohexane by benzene hydrogenation.....	60

8. Part. Manufacture of oxygen containing products

8.1.	Oxidation of hydrocarbons.....	61
8.2.	Oxidation of paraffin hydrocarbons.....	62
8.3.	Oxidation of the lowest paraffin hydrocarbons.....	62
8.4.	Methane oxidation.....	62
8.5.	Oxidation of the prosir and butane.....	64
8.6.	The basic directions of processing of the products received by oxidation of the lowest paraffin hydrocarbons.....	65
8.7.	Oxidation of the lowest paraffin hydrocarbons by spirits.....	65
8.8.	The "know-how" of spirits oxidation of liquid paraffin	67
8.9.	Oxidation of firm paraffin hydrocarbons in synthetic - fat acids	68
8.10.	Manufacture of synthetic- fat acids.....	68
8.11.	Oxidation of olifin hydrocarbons.....	71
8.12.	Reception of oxide of olifines.....	71
8.13.	Reception oxide of ethylene.....	71
8.14.	Direct oxidation ethylene.....	71
8.15.	Reception of oxide of ethylene by chlorgydrine method.....	72
8.16.	II.1.2.1.2. Various methods of reception of oxide of propylene.....	73
8.17.	Reception method of oxide propylene from ethylbenzol.....	74
8.18.	Oxidation of olifines in aldehydes and ketons.....	75
8.19.	Oxidation olifins by methyl group.....	77
8.20.	Manufacture of acrolein.....	78
8.21.	Reception of allylic spirit.....	78

8.22.	Reception acrylonitrila by oxidising of ammonolyse of propylene.....	78
8.23.	Oxidation of aromatic hydrocarbons.....	81
8.24.	Reception of malein anhydride by various methods....	81
8.25.	Reception of phthalic anhydride by various methods...	81
8.26.	Reception of phthalic acid by various methods.....	82
8.27.	Cumular method of reception of phenol and acetone...	84
8.28.	Technology of reception of phenol and acetone by oxidation of isopropilbenzol.....	86
8.29.	Other methods of reception of phenol.....	87
8.30.	Oxidation of naphtha.....	88
8.31	Reception processes of adipine acids by oxidation of cyclogexane.....	88

9. Manufacture of spirits

9.1.	Direct hydration of ethylene.....	90
9.2.	Influence of technological parametres on process.....	91
9.3.	Temperature influence.....	91
9.4.	Pressure influence.....	92
9.5.	Influence a water parity to ethylene	92
9.6.	Influence of other factors.....	93
9.7.	Technology of reception of ethyl spirit direct hydration of ethylene.....	94
9.8.	Hydration olifines by sulfuric acid.....	95
9.9.	Stages of process of hydration of olifines	96
9.10.	The "know-how" of isopropyl spirit.....	99
9.11.	The basic devices.....	101
9.12.	Reception of spirits by a method of oxosynthesis.....	101
9.13.	The factors influencing to process of oxosynthesis....	102
9.14.	Raw materials for reaction.....	102
9.15.	Catalysts	102
9.16.	Temperature, pressure.....	103
9.17.	Parity CO and H ₂	103
9.18.	The scheme of input of the catalyst.....	104
9.19.	Methods of regeneration of the catalyst.....	104
9.20.	Reception of spirits on a basis of aljumoorganic connections.....	105
9.21.	Reception of two-nuclear spirits.....	106
9.22.	Reception methods ethylenglycol.....	106

9.23.	Reception of initial products for manufacture of ethylene-glycol	107
9.24.	Manufacture of synthetic glycerine.....	107
9.25.	Methods of reception of glycerine from propylene by means of chloride allyle	109
9.26.	Methods of reception of glycerine from propylene through acroleine.....	110
9.27.	Application of spirits	110
	The literature.....	141

NEFTKIMYOVIY SINTEZ

Toshkent – «Fan va texnologiya» – 2015

Muharrir:	M.Hayitova
Tex. muharrir:	M.Xolmuhamedov
Musavvir:	D.Azizov
Musahhih:	N.Hasanova
Kompyuterda sahifalovchi:	Sh.Mirqosimova

E-mail: tipografiyacent@mail.ru Tel: 245-57-63, 245-61-61.
Nashr.lits. AIN^o149, 14.08.09. Bosishga ruxsat etildi: 14.12.2015.
Bichimi 60x84 ¹/₁₆. «Timez Uz» garniturasini.
Ofset bosma usulida bosildi. Shartli bosma tabog'i 9,75.
Nashriyot bosma tabog'i 10,0. Tiraji 300. Buyurtma №190.

**«Fan va texnologiyalar Markazining
bosmaxonasi» da chop etildi.
100066, Toshkent sh., Olmazor ko'chasi, 171-uy.**

FAN VA
TEKNOLOGIYALAR



ISBN 978-9943-998-06-3

